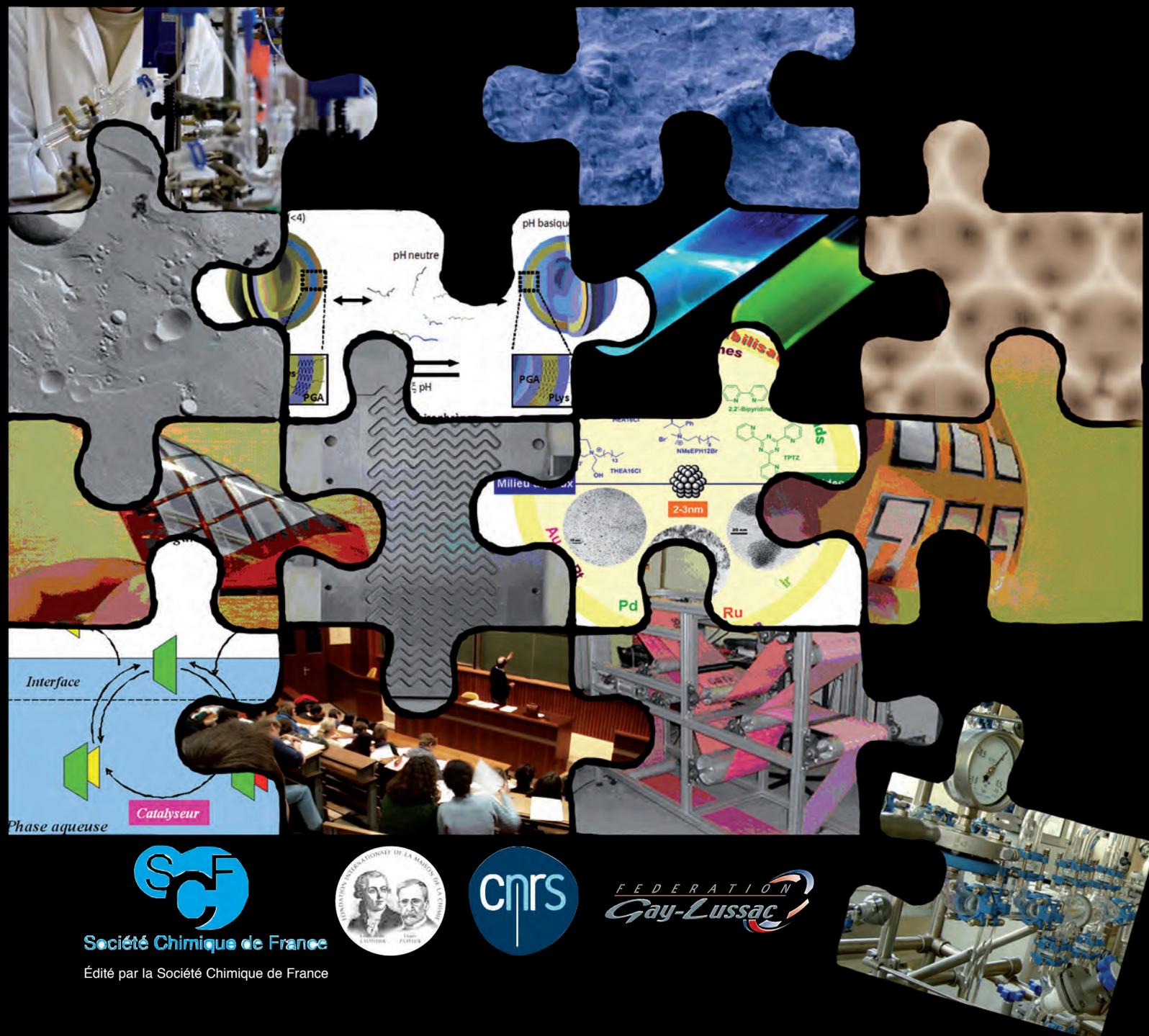


l'actualité chimique

Mensuel - Février-Mars 2010 - N° 338-339

Chimie et développement durable L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France





IV^{ème} Conférence Internationale sur les Matériaux Moléculaires Montpellier - France 5-8 juillet 2010

Organisateurs : Joulia Larionova, Yannick Guari

Conférenciers Invités

- R. Sessoli (Italie)
- T. Mallah (France)
- S. Kitagawa (Japon)
- K. Nakatani (France)
- R.A. Catlow (Royaume Uni)
- R. Martel (Canada)
- J. Zink (USA)
- A. Halimaoui (France)
- J.C. Bünzli (Suisse)



Des contributions sont attendues dans tous les domaines des matériaux moléculaires :

Optique, Electronique, Magnétisme,
Sciences des surfaces,
Nanomatériaux moléculaires,
Matériaux moléculaires poreux,
Simulation et Modélisation.



La conférence se déroulera au **Corum Palais des Congrès** situé au coeur de **Montpellier**.

Une **visite de Montpellier** et un **banquet** seront organisés, ainsi qu'un programme de visites pour les accompagnants.

Un numéro thématique du **New Journal of Chemistry** sera publié en 2011.

Soumission des résumés / Inscription

La pré-inscription, la confirmation d'inscription, ainsi que la soumission des résumés (en Anglais) se font uniquement en ligne :

www.molmat2010.com



Date limite : 15 mars 2010

L'Actualité Chimique développe sa collection de livres !



Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages (en couleur, illustré)
19 €



À paraître :
La chimie et l'art

Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages (en couleur, illustré)
24 €

BON DE COMMANDE
à renvoyer à :
EDP Sciences - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A



Titre (s)	Prix unitaire	Quantité	Total
La Chimie et la Santé	19 €	X	= €
La Chimie et la Mer	24 €	X	= €
Frais de port	1 livre	2 livres	3 livres
France métropolitaine	+ 4 €	+ 5 €	+ 6 €
DOM et Europe	+ 7 €	+ 9 €	+ 11 €
TOM et reste du monde	+ 9 €	+ 12 €	+ 15 €
		4 livres	5 livres ou plus
			Gratuit
			+ €
TOTAL GÉNÉRAL			= €

* Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

Nom / Prénom :
Adresse :
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 :

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
Secrétariat : Martine Maman
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, À 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, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, 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
<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 version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>
 Index des annonceurs : p. 3

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2010

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 2010 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

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

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



Les concours d'entrée sont-ils la honte des grandes écoles ?

Le croie qui voudra, mais l'idée que les écoles d'ingénieurs sont à la traîne en ce qui concerne la recherche de qualité a la vie dure. C'est une contre-vérité si flagrante qu'elle a soulevé un tollé dans toutes les écoles de chimie lorsqu'elle est réapparue, au cours de discussions sur la réforme de l'enseignement supérieur, en 2007. C'est cette réaction des écoles de chimie, réunies au sein de la Fédération Gay-Lussac*, qui est à l'origine de ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, élaboré pour montrer pièces en mains, au-delà des affirmations gratuites, la qualité des recherches qui s'effectuent dans leurs laboratoires – laboratoires d'ailleurs très souvent communs avec l'université et le CNRS.

Le débat de janvier 2010 sur le recrutement dans les écoles d'ingénieurs (dit « la question des quotas ») montre que la dualité universités/grandes écoles, si vivement critiquée en 1968 et de nouveau au moment du grand débat sur la recherche de 1982, est toujours l'objet de polémiques passionnées, voire douloureuses et dommageables. Il se construit maintenant sur une soi-disant incompatibilité entre recrutement démocratique et haut niveau des étudiants.

La réaction trop crispée de certains ingénieurs, qui campent sur la défense à la lettre du système – garant de la survie du « bon vieux temps » –, ne fait pas du bien. On sait pourtant que la diversité des cultures et des profils fait défaut chez les cadres de l'industrie française et qu'aujourd'hui, cela constitue un handicap. On sait aussi que la base sociologique des candidats aux grandes écoles s'est rétrécie, en contradiction avec ce que les fondateurs de l'école républicaine avaient mis en place, en contradiction surtout avec la mobilisation efficace du potentiel humain.

Ces faiblesses doivent être corrigées si l'on ne veut pas que les grandes écoles perdent l'estime dont elles jouissent auprès de tous et qui les marque depuis qu'elles existent. La solution existe : elle est même mise en œuvre par ceux qui ont compris que les enjeux justifiaient des efforts coûteux, mais ces évolutions ne semblent pas être connues. On peut citer les nombreuses mesures qui, cassant le dogme du « concours unique », multiplient les voies d'entrée dans les écoles (pluralité des options, passerelles à partir de cycles universitaires, acceptations sur dossiers pour étudiants étrangers), ou les réalisations probablement beaucoup plus difficiles qui consistent à travailler en amont, par des aides financières et

par des efforts pédagogiques avec les élèves du secondaire, pour les ouvrir à des choix d'études que la réalité – sinon la théorie – semble réserver aux enfants des classes favorisées. Le débat récent a fait connaître les efforts de l'ESSEC dans ce sens, efforts qui certainement pourraient inspirer les écoles d'ingénieurs.

L'essence du débat actuel sur les écoles, et plus généralement sur l'enseignement supérieur, est en fait la question de la pratique de la « sélection à l'entrée ». Ce concept « maudit », il faut pourtant le regarder en face. S'il est honni à ce point par tant de citoyens – étudiants ou non –, c'est qu'il est considéré comme symbolique d'un parcours qui conduit certains initiés vers des privilèges. A-t-il vraiment été détourné à ce point ? La sélection n'a pourtant pas que des mauvais côtés ; la compétition qu'elle implique est même souvent un moteur qui conduit les individus à tirer le meilleur d'eux-mêmes – pour leur bénéfice et celui de la société. Apparemment, un réexamen s'impose et les méthodes de la sélection ne doivent pas se figer : il faut sélectionner sur le caractère et l'intelligence et non pas sur des codes comme peut le faire un concours trop formel – les progrès de la psychologie doivent permettre de mieux faire. Mais il faut tenir à une sélection à l'entrée qui garantit des étudiants motivés et bien adaptés à la formation qu'ils vont recevoir. La vraie pierre d'achoppement est que « sélectionner » ne doit pas être « rejeter les autres ». La vraie responsabilité du système éducatif est là, et ce n'est pas tant au niveau des grandes écoles qu'elle apparaît car ceux qui échouent à ce stade se rétablissent plutôt aisément. C'est dès le départ des études – aux premiers niveaux, à l'évidence – qu'il faut orienter, accompagner, ne pas laisser tomber, stimuler. Est-ce une tâche impossible ? Elle passerait par le développement d'un système scolaire déjà bien lourd. Mais comment ne pas la considérer comme prioritaire ? Et comment ne pas prendre conscience que la négliger mettrait aussi en danger, à l'autre extrémité du cursus scolaire, la formation des chercheurs, ingénieurs et cadres commerciaux de haut niveau à laquelle nous sommes attachés ?

Paul Rigny
 Rédacteur en chef

*La Fédération Gay-Lussac regroupe dix-neuf écoles d'ingénieurs de chimie et de génie chimique.
www.19colesdechimie.com

Éditorial 1

Les concours d'entrée sont-ils la honte des grandes écoles ?, par **P. Rigny** 1

Chroniques 4

Communication de la chimie
La chimie : entre médiation scientifique et éducation à l'environnement, par **R.-E. Eastes** 4

Polémiques
La fusion de l'AFSSA et de l'AFSSET : économies ou rationalité ?, par **J.-C. Bernier** 5

2011 : Année internationale de la chimie 7



Chimie et développement durable

8-120

L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac

Coordinateurs : Jean Louis Halary, Joël Moreau et Daniel Plusquellec



En bref 121

Livres et médias 124

Agenda 127

Actualités de la SCF 128



Chimie et Sport

24 mars 2010
Maison de la Chimie
28 rue Saint-Dominique, Paris 7^e

Quatorze conférences et débats sur les apports de la chimie au sport

Le colloque est ouvert à la presse, au public au sens le plus large, et notamment scolaire et universitaire, au-delà du cercle des scientifiques et des spécialistes, afin de permettre à chacun de mieux apprécier le rôle de la chimie et des chimistes dans un domaine qui intéresse jeunes et seniors, amateurs et professionnels.

Experts sportifs, chimistes, biologistes, médecins, philosophes et industriels des équipements de sport apporteront leurs compétences pour introduire et éclairer le débat.

Inscription gratuite mais obligatoire (déjeuner inclus) avant le 10 mars

• www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-sport



Fondation de la Maison de la Chimie



Chimie et développement durable

L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac

8-120

Introduction

8

Chimie et développement durable : l'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac. Préface, par **J. Prost** 8
 Les écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac : la formation de cadres, la recherche et l'innovation pour un secteur clé de l'économie et pour l'émergence d'une chimie « nouvelle », par **J. Moreau** 10

Vers une chimie moléculaire verte

14

par **J.-M. Campagne** (coord.), **F. Agbossou**, **T. Ayad**, **O. Baudoin**, **G. Buono**, **I. Chataigner**, **C. Crévisy**, **I. Dez**, **M. Donnard**, **F. Fache**, **C. Feasson**, **A.-C. Gaumont**, **L. Giordano**, **P. Hesemann**, **F. Marsais**, **M. Mauduit**, **V. Michelet**, **A. Mortreux**, **P. Phansavath**, **O. Piva**, **J.-P. Roblin**, **J. Rouden**, **M. Taillefer**, **P.Y. Toullec**, **T. Tschamber** et **V. Vidal**

Agroressources pour une chimie durable

28

par **F. Silvestre** (coord.), **J.-M. Aubry**, **T. Benvegna**, **J. Brendlé**, **M. Durand**, **A. Lavergne**, **C. Len**, **V. Molinier**, **Z. Mouloungui**, **D. Plusquellec** et **Y. Zhu**

Matériaux polymères et développement durable

41

par **J.L. Halary** (coord.), **L. Avérous**, **M.-E. Borredon**, **S. Bourbigot**, **B. Boutevin**, **C. Bunel**, **S. Caillol**, **S. Commereuc**, **S. Duquesne**, **L. Lecamp**, **L. Leibler**, **E. Pollet**, **C. Soulié-Ziakovic**, **F. Tournilhac**, **C. Vaca-Garcia** et **V. Verney**

Chimie analytique et société

55

par **M.-C. Hennion** (coord.), **P. Gareil**, **A. Hagège**, **A. Kuhn** et **V. Pichon**

Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène

64

par **B. Coq** (coord.), **J.-M. Basset**, **P. Caullet**, **C. de Bellefon**, **M. Daturi**, **A. Denicourt-Nowicki**, **A. Galarneau**, **C. Gérardin**, **P. Granger**, **A.Y. Khodakov**, **F. Lefebvre**, **J.-L. Paillaud**, **E. Payen**, **C. Pham Huu**, **A.-C. Roger**, **A. Roucoux**, **E. Savinova**, **P. Serp** et **F. Thibault-Starzyk**

L'énergie photovoltaïque : verrous et perspectives

74

par **H. Cramail** (coord.), **G. Hadziioannou**, **L. Hirsch** et **D. Lincot**

Procédés de conversion d'énergie

81

Batteries, piles à combustible et procédés non électriques, par **F. Lapique** (coord.), **M. Cassir**, **T. Chartier**, **L. Croguennec**, **M. Dirand**, **P.M. Geffroy**, **A. Levasseur** et **R.N. Vannier**

Le génie des procédés au service de l'environnement

92

par **P. Le Cloirec** (coord.), **C. Albasi**, **M. Benali**, **P. Guigon**, **F. Marias**, **I. Pezron**, **K. Saleh**, **M. Sardin**, **M.O. Simmonot**, **J. Vaxelaire** et **D. Wolbert**

Intensification des procédés

101

par **L. Falk** (coord.), **C. de Bellefon**, **C. Gourdon** et **C. Serra**

Nanosciences et nanotechnologies

112

Santé et environnement, par **P. Barboux** (coord.), **J.-P. Bonnet**, **A. Durand**, **S. Lecommandoux**, **J.-F. Le Meins**, **J.-M. Nedelec**, **T. Pauporté**, **F. Pellé**, **V. Ravaine** et **C. Schatz**

Index des annonceurs

CNRS Formation Entreprises	p. 100	MOLMAT2010	2° de couv.
EDP Sciences	2° de couv.	UdPPC	p. 80
EDIF	p. 54	UPMC	p. 53
EuCheMS	encart		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr

La chimie : entre médiation scientifique et éducation à l'environnement

Les 10 et 11 septembre 2009, l'IUT de Tours organisait pour la première fois une rencontre entre deux communautés éducatives informelles importantes : les réseaux dits de l'AST (*Animation Scientifique et Technique*) et de l'ERE (*Éducation Relative à l'Environnement*), qui regroupent à eux deux la majorité des structures et associations de culture scientifique et de sensibilisation à l'environnement pour un développement durable – on parle d'ailleurs souvent d'*Éducation au Développement Durable* (EDD). Ces rencontres RASTERE furent ainsi l'occasion d'examiner les structures, évolutions, influences et antagonismes réciproques de ces deux réseaux. Or la chimie relève à la fois de l'AST et des préoccupations de l'ERE. En quoi peut-elle profiter de l'interaction entre ces deux réseaux, voire en retour contribuer à la constitution d'une approche communicationnelle unifiée ?

L'éducation relative à l'environnement

Bien qu'elle véhicule de nombreuses connaissances scientifiques et requière des analyses systémiques approfondies, l'ERE tire beaucoup de ses motivations de l'expression de valeurs et d'idéologies portées et exprimées par des courants écologistes plus ou moins modérés : courants environnementalistes durs (mouvements pour la cause animale et anti-vivisectionnistes), anti-technologistes (nucléaire, OGM, nanotechnologies), décroissants et altermondialistes, naturalistes... Ces courants sont illustrés par des avatars aussi variés que les villes et maisons bioclimatiques (ou biocompatibles), le commerce équitable, les énergies et la chimie vertes, la *deep ecology*, l'écologie industrielle ou l'agriculture écologiquement intensive.

En dépit de cette diversité, on observe depuis une vingtaine d'années une forme de regroupement autour de l'idée fédératrice de *développement durable* (DD), par rapport auquel (ou par lequel) il est possible, pour chacun de ces courants, de se définir. Certes sa formulation est souvent contestée, comme l'attestent les interminables et fréquentes discussions sur la pertinence des notions de *durabilité* et de *développement* mais, plutôt que comme une mise en cause du concept, ce phénomène peut également être interprété comme étant le signe de la diversité des sensibilités, et donc des traductions de l'idée de développement durable.

On observe également, il est vrai, l'apparition d'un certain flou accompagnant la démocratisation de ce concept, sa mauvaise compréhension, voire son accommodation (le *greenwashing* en constituant l'élément emblématique). Malgré tout, le DD articule un peu toutes les sensibilités car tous ces courants se positionnent plus ou moins sur les trois disques de la traditionnelle figure employée pour le décrire (*figure 1*).

Mais ils s'y positionnent souvent dans des perspectives opposées, dont les variantes extrêmes relèvent soit du ralentissement (*décroissance*), soit de la fuite en avant (*technological fix*). Cette distinction simple permet par suite de distinguer deux groupes différents, positionnés de part et d'autre du DD : les *alternatifs alarmistes* et les *optimistes progressistes* (*figure 2*). Grâce à elle, on comprend que c'est le rapport à la science et à la technologie qui joue un rôle important dans le positionnement interne des acteurs de l'ERE.

L'animation scientifique et technique

Cette diversité est moins intuitive pour l'AST qui se rassemble autour de l'idée relativement consensuelle de l'importance de la diffusion de connaissances objectives dans une optique d'éducation et de promotion de la science, en dépit de la diversité des objectifs affichés (former le citoyen, lutter contre la désaffection pour les filières scientifiques, partager des passions...). En son sein, les distinctions s'opèrent donc davantage selon des courants d'ordre pédagogique et tous ses acteurs adhèrent peu ou prou à l'idée d'une science et d'une technologie qui soient intégralement dédiées au progrès humain (*figure 3*).

Depuis quelques temps pourtant, des divergences naissent ; on commence à interroger ces moyens et objectifs. On se dit que pour traiter de la question des OGM, il est autant (voire plus) utile de clarifier ses valeurs que de comprendre ce que c'est qu'un gène ; on commence à se demander quels

types de connaissances sont utiles au citoyen, si l'indicateur d'éducation scientifique doit vraiment être le pourcentage de gens qui savent qui, de la Terre, de la Lune et du Soleil, tourne autour de qui ou, de la balle de tennis et de la boule de pétanque, laquelle tombe le plus vite. Et pourquoi il faut former des scientifiques alors que tant de docteurs cherchent du travail. La dimension éthique devient plus prégnante dans les recherches, et les médiateurs scientifiques eux-mêmes posent les questions du rapport au vivant qu'elles induisent. Des scientifiques, enfin, prennent des positions politiques sur un certain usage de la science et de la technologie, comme c'est le cas du climat (Jean Jouzel), des OGM (Pierre-Henry Gouyon) ou des substances de synthèse (André Picot).

Or il est aisé de constater que ces interrogations proviennent d'un recul sur la science et le progrès, qui les replace dans une vision globale et systémique du monde, selon un processus similaire à celui qui fit émerger l'idée de développement durable il y a deux décennies... Car en effet, au sein de la communauté scientifique, deux conceptions radicalement opposées du progrès se font jour : les uns, tenants d'une vision purement épistémique, considèrent la science comme séparée de ses applications, qui relèveraient exclusivement du politique. Pour eux, en tant que quête de la connaissance, la science est pure et noble ; par suite, ce qui peut être découvert ne doit pas être entravé, et ce qui a besoin d'être découvert le sera un jour. Cela les conduit à défendre des positions technoscientifiques parfois ultralibérales telles que la recherche sur la séquestration du carbone ou le refroidissement de l'atmosphère.

Les autres ont compris que la production des connaissances scientifiques était entrée dans un régime différent : celui des intrications entre connaissance, économie, politique et médias. Un régime qualifié de « post académique » par certains sociologues des sciences,



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.

où la science n'est pas distincte des intérêts économiques et humains, où elle sert autant l'armée que les hôpitaux et que toute découverte est porteuse d'autant de risques que d'espoirs, pour l'homme comme pour la biosphère. Ces scientifiques là sont par exemple prêts à accepter les moratoires et le contrôle éthique de leurs recherches...

Cette nouvelle distinction permet de distinguer deux nouveaux groupes au sein de l'AST, positionnés de part et d'autre de la notion de progrès : les *positivistes scientifiques* et les *relativistes prudents* (figure 4). C'est donc cette fois le rapport à la nature et à la société qui détermine le positionne-

ment des acteurs de ce réseau.

Ainsi, pour l'ERE et pour l'AST, c'est ce qui constitue généralement l'apanage de l'autre (la science et la technologie pour l'AST, la nature et la société pour l'ERE) qui détermine les positionnements des différents courants internes par lesquels elles sont traversées. Et en matière d'AST comme d'ERE, lorsque les courants ainsi influencés s'expriment, les pratiques changent en conséquence et deviennent « responsables ».

L'exemple de la chimie est particulièrement intéressant : alors qu'elle peut permettre de clarifier, par les connaissances qu'elle produit, le positionnement des acteurs de l'ERE à l'égard de

leur propre objet d'étude, les préoccupations de ces derniers la forcent en retour à s'interroger sur son rapport à la nature et à la société. Sa communication est ainsi susceptible de bénéficier doublement de la juxtaposition des éclairages de l'AST et de l'ERE. Mieux : en intégrant une réflexion constante sur les relations nature-chimie-technologie-société, elle peut contribuer à montrer la voie de leur rapprochement. Pourtant, nombreux sont les obstacles à cette maturation, comme nous le verrons dans notre prochaine chronique.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 5 février 2010

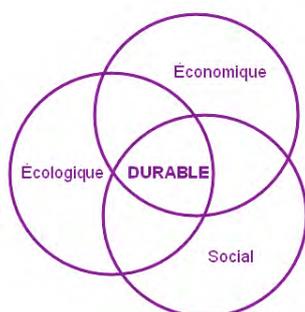


Figure 1 - L'ERE : vers un développement viable, équitable, viable... durable. On y rajoute parfois une dimension éthique, absente du schéma original, et souvent deux flèches : celles du temps et de l'espace.



Figure 2 - Deux courants de l'ERE distingués par leur rapport à la science et à la technologie.

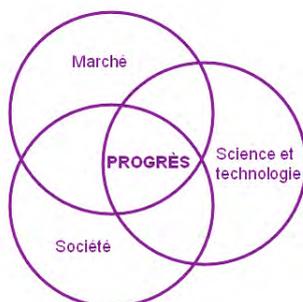


Figure 3 - L'AST : la recherche du « progrès » humain. Selon l'idée que l'on se fait du progrès, la dimension éthique y est incluse ou doit y être ajoutée.



Figure 4 - Deux courants de l'AST distingués par leur rapport à la nature et à la société.

Polémiques

La fusion de l'AFSSA et de l'AFSSET : économies ou rationalité ?

Un amendement voté en juin 2009 par le Sénat dans le cadre de la réforme de l'hôpital relatif aux patients, à la santé et aux territoires, a été confirmé par une ordonnance adoptée par le Conseil des ministres début janvier 2010. Il reçut peu d'échos dans les grands médias, alors qu'il concerne tous nos concitoyens, non seulement par ses incidences sur la santé, mais aussi sur l'environnement. Il vise en effet à créer un nouvel établissement public qui reprend l'ensemble des missions de l'Agence française pour la sécurité

sanitaire des aliments (AFSSA) et de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET).

Ces deux agences, qui font partie des dix agences ou instituts du dispositif français de sécurité sanitaire, sont surtout connues par les résonances médiatiques de leurs rapports et les controverses qu'elles suscitent. L'AFSSA par exemple sur les arômes et additifs alimentaires, l'étiquetage nutritionnel, les OGM (qui fit grands bruits), mais aussi sur des thèmes plus

proches de la chimie tels les résidus contaminants chimiques, les nanoparticules dans l'alimentation, le polyéthylène recyclé en contact avec les aliments, l'acide perfluoro-octanoïque dans les poêles antiadhésives... Cette agence regroupe environ 1 200 personnes et fait appel à 600 experts dans des comités thématiques. Son budget est de l'ordre de 100 M€ et elle dispose de onze laboratoires implantés en France sur dix sites dont Maisons-Alfort, Fougères, Ploufragan, Lyon, Sophia-Antipolis, pour ne citer que les

principaux. L'AFSSET, plus précisément chargée de l'impact sur la santé des perturbations de l'environnement, est une agence plus modeste, plus connue par ses rapports sur l'environnement, l'exposition aux ondes électromagnétiques, les téléphones portables, les éoliennes, mais aussi plus sérieux : l'exposition aux pesticides, les limites d'exposition aux CMR (cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques) et les propositions de leur remplacement. Son budget est de l'ordre de 30 M€ pour 120 personnes employées et elle mobilise 300 experts. Elle est aussi l'outil du Ministère de l'Écologie pour l'application de la réglementation REACH.

Ce regroupement des agences ou instituts veut simplifier le paysage français et le dispositif pléthorique de veille sanitaire national. Il se place dans le contexte de la réforme générale des politiques publiques (RGPP) décidée par le gouvernement. Elle tend à éviter les doublons, à développer les synergies et unir les complémentarités. Dans ce cadre, l'AFSSET a d'ailleurs récemment intégré l'Observatoire des résidus pesticides (ORP), et en juillet 2009, le Bureau d'évaluation des risques des produits chimiques (BERPC)¹, très important pour nous, car chargé d'être opérateur en France pour la réglementation REACH.

A priori, les arguments de cohérence et les aspects de complémentarité paraissent valables. Par exemple, on peut citer l'évaluation des risques des substances chimiques dans les biocides traités par l'AFSSET, et ces mêmes substances dans les pesticides et insecticides évaluées par l'AFSSA. Autre exemple : les algues toxiques susceptibles d'exister dans l'eau d'alimentation étudiées par l'AFSSA, et celles des eaux de piscines ou de baignades évaluées par l'AFSSET. Le nouveau directeur de l'AFSSA est chargé de mettre en place cette nouvelle organisation en 2010, en mettant en valeur les synergies et les compétences dans ces diverses missions.

Les chimistes et l'industrie chimique suivent avec attention ces évolutions, car ils sont concernés au premier chef par :

- les risques des produits chimiques : les expertises réunies des deux agences paraîtront plus robustes vis-à-vis de la Commission européenne ou de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA), notamment dans le cadre de la réglementation REACH ;
- l'analyse et l'évaluation des pesticides et des risques sanitaires de

phytosanitaires : la réunion et les complémentarités rendront l'expertise plus efficace devant la forte attente des Français pour l'environnement et la santé, comme en témoignent le Grenelle de l'environnement et le plan Phyto 2018 ;

- l'analyse, le contrôle et les statistiques sur l'évaluation globale des eaux : celles qu'on boit (AFSSA) et celles de surface ou dans lesquelles on se baigne (AFSSET) seront désormais dans les missions du seul établissement.

Face à ces points positifs, qui démontrent une cohérence certaine et, probablement, des économies de moyens et des temps de réponse raccourcis, des craintes (assez normales devant tout changement) se font jour. Elles émanent d'une part des associations de consommateurs et d'autre part des organisations professionnelles et de l'industrie, et vous l'aurez deviné, pas pour les mêmes raisons.

Elles viennent d'abord de l'organisation de la future gouvernance de ce pôle qui s'articulera autour d'un comité de déontologie formé de personnalités extérieures et d'un Conseil d'administration (CA) construit autour de cinq collèges. En effet, parmi les vingt-six membres du CA de l'AFSSA, les treize représentants du gouvernement par les directeurs généraux des ministères de tutelles sont prépondérants face aux treize autres membres dont deux représentants des consommateurs et cinq représentants des organisations professionnelles, auxquels s'ajoutent trois personnalités qualifiées et trois représentants du personnel de l'agence. Il n'en est pas de même à l'AFSSET : le CA de dix-neuf membres comprend neuf représentants des organisations syndicales et associations, qui sont quasi majoritaires face aux sept représentants des organisations d'employeurs et professionnelles (dont une chimiste). On conçoit que les associations et organisations professionnelles ou syndicales craignent qu'une nouvelle composition du CA de ce pôle d'expertise reflète plus une mainmise de l'État et moins une garantie d'indépendance que réclament les associations de consommateurs. Par ailleurs, les organisations professionnelles des employeurs et industriels craignent une sous-représentation telle qu'elle figure déjà dans les deux précédents conseils et notamment en chimie, alors que les préoccupations et besoins d'expertises seront particulièrement nécessaires en ce domaine, notamment dans le cadre de REACH

et de Phyto 2018, mais aussi dans les évolutions, les perspectives et les stratégies industrielles du développement durable. La définition des cinq collèges du nouveau CA – pouvoirs publics, partenaires sociaux, organisations professionnelles, ONG et mouvements associatifs élus, auxquels s'ajouteront des personnalités qualifiées et des représentants du personnel – paraît répondre à ces craintes.

Il reste clair qu'en matière de « collection d'agences » en mission de santé et sécurité sanitaire dans le concert européen, la France a fait fort puisqu'elle n'en compte pas moins de dix auxquelles s'ajoutent deux instituts (l'INERIS et l'INRS), avec des tailles variant de 1 à 100 en ressources humaines et de 1 à 30 en exercice budgétaire ! Certaines agences ont parfois été créées dans l'urgence et par opportunisme. Ce nombre et ces hétérogénéités nuisent à la visibilité et à la réalité d'un véritable pilotage global et d'une stratégie d'ensemble de la part de l'État.

Pour nous chimistes, à la fois consommateurs et industriels, nous ne pouvons que souhaiter une optimisation du fonctionnement de ce nouveau pôle, avec une taille et une direction scientifique qui le rendent capable d'échanger et de tenir la comparaison avec les autres agences nationales européennes. Par ailleurs, une clarification de ses missions et de ses relations avec les tutelles paraît nécessaire. L'ouverture à l'expertise académique et industrielle, les collaborations avec l'INRS et l'INERIS sont également souhaitables et doivent être institutionnalisées. Agence d'expertise ou « tête de réseau », le pôle aura un rôle essentiel de mise en relation de domaines de recherche parfois étrangers les uns aux autres, avec une communication scientifique transparente et équilibrée ; les tâches ne sont pas faciles mais motivantes².

Jean-Claude Bernier,
le 19 janvier 2010

(1) Voir *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. 65.

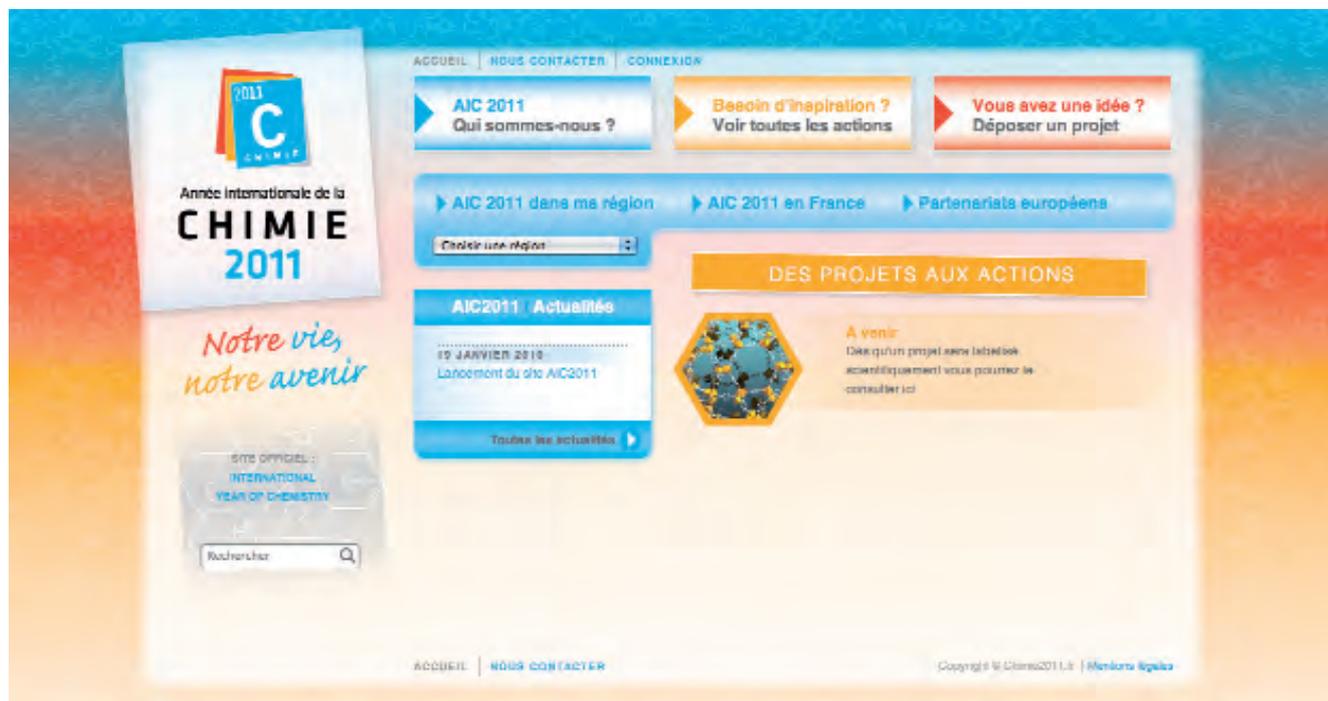
(2) Mes remerciements à Bernard Sillion, pour sa relecture et ses suggestions.



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

2011 : Année internationale de la chimie

Une nouvelle rubrique voit le jour : consacrée à l'Année internationale de la chimie qui sera fêtée tout au long de l'année 2011, vous y trouverez les actions et projets en cours ainsi que les évènements qui marqueront sa célébration.



Pourquoi un évènement sur la chimie en 2011 ?

C'est une décision des Nations unies. Chaque grand pôle scientifique peut profiter d'un évènement de ce type : c'était l'Année mondiale de la physique en 2005, de l'astronomie en 2009, etc. En décembre 2008, les Nations unies ont proclamé 2011 Année internationale de la chimie (AIC). L'Éthiopie, siège de la Fédération Africaine des Associations de Chimie (FASC), a présenté cette résolution :

« La chimie est essentielle à notre compréhension du monde et du cosmos. De plus, les transformations moléculaires sont au cœur de la production de nourriture, de médicaments, de carburant, et d'innombrables produits manufacturés et d'extraction. Tout au long de l'Année internationale de la chimie, le monde entier célébrera cette science et ses apports essentiels à la connaissance, à la protection de l'environnement et au développement économique. »

L'AIC entrera dans le cadre de la décennie 2005-2014 de l'ONU pour l'éducation et le développement durable pour la préservation des ressources naturelles. L'UNESCO et l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) sont chargées d'organiser cet évènement mondial qui doit montrer le rôle prééminent de la

chimie dans les activités humaines. L'Année internationale de la chimie donnera une impulsion mondiale à cette science, sur laquelle se fondent notre vie et notre avenir. Nous espérons :

- accroître l'appréciation et la compréhension de la chimie par le grand public et le sensibiliser davantage à la chimie compte tenu des défis du développement durable,
- encourager l'intérêt des jeunes pour la science,
- générer l'enthousiasme face à l'avenir prometteur de la chimie,
- célébrer la contribution des femmes à la science à l'occasion du 100^e anniversaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska-Curie.

Les sites web de l'AIC

Le comité français d'organisation de l'AIC a chargé la Société Chimique de France de créer un site dédié à cet évènement en France¹. Celui-ci fédérera les actions et projets des acteurs de la chimie au niveau national.

Un site similaire est d'ores et déjà ouvert pour les actions et projets entrepris au niveau mondial².

Année de la chimie en France : Chimie 2011 et ses objectifs

En France, tous les chimistes, tant du monde académique qu'industriel, se

mobilisent autour du comité *Ambition chimie* pour préparer cet évènement et faire partager leur passion à un très large public, en particulier aux jeunes. Un comité d'organisation réunissant tous les acteurs français de la chimie a été constitué pour coordonner les actions qui seront mises en œuvre.

De nombreuses manifestations seront organisées tout au long de l'année 2011 sur l'ensemble du territoire, destinées à renforcer le dialogue entre chimie et société : expositions, colloques, journées portes ouvertes dans les laboratoires, animations, présentations d'expériences en direct, conférences de vulgarisation dans les écoles et lycées, rencontres-débats...

L'AIC 2011 insistera sur la contribution actuelle des femmes à la science en général et à la chimie en particulier, puis sur la place qui revient à la chimie dans notre société actuelle.

Trois dates à retenir dès à présent

- 27-28 janvier 2011 : *Cérémonie d'ouverture* à l'UNESCO (Paris).
- 29 janvier 2011 : *Célébration du centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Curie* à la Sorbonne (Paris).
- 1^{er} décembre 2011 : *Cérémonie de clôture* à Bruxelles.

(1) www.chimie2011.fr

(2) www.chemistry2011.org

Chimie et développement durable : l'engagement des écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac

Préface

Jacques Prost

Les idées fausses sont souvent tenaces. L'association de l'activité chimique avec l'idée de pollution est particulièrement malheureuse. Dans nos écoles primaires, nos collèges et lycées, une molécule qualifiée de « chimique » est automatiquement polluante. Nous avons beau argumenter que toute molécule est par définition « chimique », qu'elle soit d'origine naturelle ou artificielle, l'influence de certains médias est telle que l'identification à une pollution maléfique n'est que trop répandue. Et pourtant, sans chimie, les médicaments seraient absents pour la plupart et la mortalité serait catastrophiquement élevée, l'eau ne serait pas potable, nous n'aurions ni voiture, ni avion, ni ordinateur, ni téléviseur, nous nous déplacerions à pied ou à cheval ! Notre niveau de développement aurait plus de deux siècles de retard, la plupart d'entre nous seraient morts avant l'âge de cinq ans ! Notre environnement bénéficie des apports de la chimie dans tous les domaines de la vie courante. Depuis sa naissance à la fin du XVIII^e siècle, la chimie a toujours contribué de manière décisive à la solution des grands problèmes de société. Certes, nous ne pouvons nier certains excès, mais ils ne sont pas le fait de la science, mais simplement de son utilisation.

Une autre idée fautive est que les écoles d'ingénieurs françaises de chimie ne font pas de recherche. Bien que de portée moindre que la première, cette idée est nuisible au développement de notre pays. La Fédération Gay-Lussac*, qui rassemble les écoles d'ingénieurs françaises de chimie les plus dynamiques, se devait de montrer que ces deux préjugés sont complètement faux : la chimie est utile à la société et nos établissements font une recherche du meilleur niveau international. Nos jeunes, mais aussi nos décideurs, ont besoin de savoir au moment de faire leur choix que les écoles de notre fédération ont un excellent niveau de recherche. Ils ont besoin de savoir que la qualité et l'actualité de notre enseignement sont garanties par la qualité de notre recherche et que nous attachons une grande importance à ce qu'un couplage efficace existe entre les deux. Alors que l'économie fondée sur le mirage des valeurs virtuelles s'écroule, il est très essentiel que les forces vives de nos sociétés s'engagent dans des carrières qui produisent de vraies richesses. Il est aussi essentiel qu'un équilibre soit rétabli entre le monde des ingénieurs producteurs de valeurs tangibles et le monde financier. L'action de nos écoles contribue à ce rééquilibrage et il est important que cela se sache. Bien que ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* s'adresse plutôt à des scientifiques chevronnés, il aura un impact dépassant notre communauté de manière significative si nous savons être les ambassadeurs de son contenu.

Notre fédération est active dans de nombreux domaines, mais il nous a semblé utile, au vu des remarques précédentes, de montrer que les recherches liées au développement durable avaient une place importante dans nos établissements. Cette chimie revêt des aspects très variés. Diminuer le nombre d'étapes dans une synthèse, faire des économies de constituants, remplacer les solvants organiques par l'eau ou par des solvants entièrement recyclables procède d'une démarche écologique qualifiée de « chimie verte » : ces thèmes sont développés dans le premier article. Les agroressources ont présidé au développement de l'humanité. Oubliées en grande partie depuis le développement des énergies fossiles, elles reviennent en force aujourd'hui et leur intérêt suscite de nombreuses recherches. Il est probable que de nombreux composés issus du pétrole comme des solvants, surfactants, ainsi que certains produits cosmétiques seront remplacés dans le futur par des composés d'origine végétale ou marine. Le point sur notre activité dans ce domaine fait l'objet du second article. Dans la même veine, l'industrie des polymères a traditionnellement été liée à celle du pétrole. Les recherches actuelles visent soit à rendre les procédés plus respectueux de l'environnement tout en améliorant l'efficacité et la durabilité, soit à substituer les polymères issus de l'industrie pétrolière par des polymères naturels ou issus de produits naturels. De belles découvertes comme celle des élastomères auto-cicatrisants ont déjà été faites, parions que d'autres suivront. Le troisième article de ce numéro montre que l'apport de la Fédération Gay-Lussac est remarquable. L'importance des sciences analytiques est facilement perçue à sa juste valeur par le grand public. L'analyse de l'eau, du sol, de l'air, des aliments, des médicaments, l'analyse criminelle, la détection du dopage sont autant de services éminents rendus par la chimie analytique à la société. Ses performances actuelles dépassent l'imagination ! Et pourtant, demain, les limites de détection seront encore dépassées, et de nombreux systèmes de détection tiendront dans le creux de la main ou pourront être autonomes dans des endroits inaccessibles à l'homme. Dans ces domaines encore, la Fédération Gay-Lussac se distingue, comme le montre l'article suivant. Dégrader les composés polluants contenus dans les gaz de combustion automobile est un problème d'une brûlante actualité et d'une grande importance. Les laboratoires de la fédération sont actifs dans ce domaine, et d'une façon plus générale dans celui de la catalyse. Suivent trois contributions consacrées à la production d'énergie : matériaux photovoltaïques, piles à combustible, batteries, production et stockage d'hydrogène, super-capacités, autant de pistes à suivre qui peuvent avoir un impact majeur



L'équipe qui a conçu ce numéro (photo prise dans le jardin de l'ESPCI ParisTech le 14 octobre 2009).

De gauche à droite : Philippe Barboux, Jean Louis Halary, Daniel Plusquellec, Marie-Claire Hennion, Françoise Silvestre, François Lapicque, Joël Moreau, Bernard Coq et Jean-Marc Campagne. Manquent sur la photo : Henri Cramail, Alain Falk et Pierre Le Cloirec.

sur notre futur énergétique. Il n'est pas de production industrielle sans génie des procédés. C'est un monde en soit, faisant appel à la chimie, à la physico-chimie, mais souvent aussi aux mathématiques appliquées, à l'hydrodynamique, etc. Les exemples choisis pour illustrer l'activité de nos établissements dans ce domaine montrent à quel point le génie des procédés est important pour nous : désinfection et oxydation des eaux pour les rendre potables, élimination des composés organiques volatils par charbon actif, traitement des déchets hospitaliers, des sols, des boues résiduaires ont une incidence directe sur notre hygiène de vie. L'article neuf est consacré à la microfluidique et l'intensification des procédés. Ces domaines joueront un rôle déterminant dans les années à venir et les établissements de notre fédération y tiennent une bonne place. Comme le rappelle le dernier article de ce numéro, les nanotechnologies et les nanosciences font rêver, les médias participant largement à véhiculer ce rêve. Là encore, nos établissements s'impliquent concrètement et efficacement dans le développement de ce domaine très compétitif. Comment augmenter le contraste des images médicales ? Comment véhiculer le principe actif d'un médicament à l'endroit où il sera efficace sans qu'il soit nuisible dans d'autres parties de l'organisme ? Comment dépolluer des

gaz d'échappement ? Comment inventer des systèmes d'analyse biomédicale rapides et sensibles ? Autant de défis que nos laboratoires relèvent à l'aide des nanosciences !

Si le lecteur non spécialiste referme ce volume avec la conviction que nous faisons une bonne recherche au service des grands problèmes de société et au bénéfice de l'éducation de nos ingénieurs, nous aurons gagné notre pari.

* www.19ecolesdechimie.com



Jacques Prost

est directeur général de l'ESPCI¹ ParisTech, directeur de recherche à l'Institut Curie², et membre de l'Académie des sciences.

¹ ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

² Institut Curie, 26 rue d'Ulm, 75248 Paris Cedex 05.
Courriel : jacques.prost@espci.fr

Les écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac

La formation de cadres, la recherche et l'innovation pour un secteur clé de l'économie et pour l'émergence d'une chimie « nouvelle »

Joël Moreau

L'industrie chimique, qui a apporté une contribution déterminante au développement économique du XX^e siècle, est l'une des plus grandes industries du monde avec un marché estimé à plus de 1 800 milliards d'euros. Les écoles d'ingénieurs françaises en chimie et en génie chimique, avec une mission toujours plus exigeante de formation de cadres en réponse aux attentes des entreprises, ont accompagné le développement et l'évolution de ce secteur d'activité. Aujourd'hui, dans une économie globalisée où la durabilité est devenue le concept central face aux enjeux de l'énergie, de l'eau, de l'alimentation, de la santé et de l'environnement, ces écoles se doivent d'adapter leur offre de formation scientifique et technologique avec un souci renforcé de rechercher la meilleure adéquation formation/emploi. Les ingénieurs diplômés doivent concevoir et mettre en œuvre des produits, des procédés, des innovations scientifiques et technologiques qui répondent aux attentes du marché comme à celles de la société. Établissements d'enseignement supérieur, les écoles françaises d'ingénieurs appuient leur formation sur des partenariats forts avec les entreprises, sur des activités de recherche au meilleur niveau international et sur de solides collaborations internationales. Elles sont attractives pour les bons élèves et jouent un rôle très important dans la formation de niveau master en délivrant un diplôme apprécié d'ingénieur accrédité par la Commission des titres d'ingénieur (CTI) et labellisé EUR-ACE Master of engineering.

Les écoles de la Fédération Gay-Lussac



Les écoles d'ingénieurs en chimie et en génie chimique, dont certaines délivrent un diplôme plus que centenaire, ont été créées pour répondre à la demande de cadres dans un contexte de fort développement de l'industrie chimique. Elles se répartissent sur l'ensemble du territoire, de Strasbourg à Rennes et de Pau à Lille (figure 1). Elles se sont regroupées au sein de la Fédération Gay-Lussac (FGL) dès 1987, pour mieux répondre ensemble à toutes leurs missions. L'objectif initial de constituer une structure permanente de concertation et de coordination, et notamment de conduire des réflexions et des actions sur la meilleure adéquation des formations d'ingénieurs aux débouchés, a été rapidement élargi sous l'impulsion des responsables successifs des établissements.

La personnalité des écoles est diversifiée ; héritée de leur histoire, elle a fortement évolué avec les liens et collaborations développés sur leurs sites universitaires. Aujourd'hui, les dix-neuf écoles de la fédération accueillent 6 000 élèves



Figure 1 - Carte des écoles de la Fédération Gay-Lussac (FGL) en 2009.

ingénieurs en formation et délivrent 1 500 diplômes d'ingénieurs (grade de master) chaque année. Elles sont attractives et bénéficient à l'issue des classes préparatoires aux grandes écoles d'un recrutement diversifié avec un équilibre femmes-hommes et une mixité culturelle et sociale (plus de 30 % de boursiers). Les écoles préparent leurs élèves à des filières d'embauche de la recherche et du développement, de l'ingénierie et des études techniques ainsi que de la production, débouchant ultérieurement sur une large gamme de familles professionnelles : industrie, production, recherche-innovation-technologie, achats, « supply chain », commerce et marketing, systèmes d'information, propriété industrielle... Cette caractéristique de l'industrie chimique, qui constitue environ 45 % des débouchés professionnels de nos diplômés, est également pertinente pour de nombreuses autres industries de plus en plus consommatrices d'ingénieurs connaissant bien la chimie et/ou le génie chimique : pharmacie, agroalimentaire, énergies, protection de l'environnement, automobile, matériaux divers, électronique et technologies avancées, etc.

Au sein du réseau FGL, les écoles portent des actions communes. En amont, ce sont des classes préparatoires intégrées à Lille, Rennes et Clermont-Ferrand, associées à un programme de classes internationales Chem.I.St[®] permettant d'accueillir 15 % d'élèves étrangers, et des partenariats avec les lycées à Mulhouse, Montpellier ou Créteil pour les élèves issus des filières sciences et techniques. Les actions communes visent également à mieux accompagner la diversité des projets professionnels des élèves : mobilité vers les institutions européennes et vers les entreprises en Europe dans le cadre d'un programme Erasmus-stage partagé, accord de

partenariat et de doubles diplômes avec de nombreuses universités en Europe, en Amérique du Sud et en Asie. Le développement international cible également l'intégration dans l'espace européen de l'enseignement supérieur ainsi que l'exportation de la formation d'ingénieur chimiste. En aval, l'observatoire de l'emploi et des métiers fournit la base des réflexions communes sur l'ajustement de la formation en réponse aux attentes du monde économique. Il est clair que les outils partagés et toutes les actions menées en réseau constituent d'autant plus de forces lorsqu'ils sont portés ensemble par les écoles partenaires.

En outre, les écoles, bien implantées sur leurs sites respectifs, sont engagées dans des partenariats avec les universités et les organismes de recherche (EPST : établissement public à caractère scientifique et technologique, et EPIC : établissement public à caractère industriel et commercial). Les pôles de recherche et d'enseignement supérieur (PRES) dont les écoles sont membres fondateurs ou membres associés leur permettent de mettre en synergie une politique de réseau et une politique de site en cohérence avec leurs missions de formation et de recherche.

La chimie : un secteur d'activité en mutation et une clé pour les industries du futur

L'industrie chimique représente un secteur majeur au niveau mondial avec une augmentation considérable de la taille des marchés émergents, l'Asie étant devenue la première région productrice de produits chimiques. Cette industrie représente 1,3 millions d'emplois directs en Europe dont 240 000 en France, avec un chiffre d'affaires de plus de 80 milliards d'euros. Elle est en France au premier rang des secteurs exportateurs et se trouve placée depuis plusieurs années dans un contexte de restructuration, d'internationalisation, de forte intensité concurrentielle et d'évolution rapide des technologies. Le diagnostic du Ministère de l'Industrie a souligné pour l'industrie chimique le rôle clé de la recherche et de

l'innovation ainsi que la nécessaire mobilisation pour la protection de l'environnement. L'Union des Industries Chimiques (UIC) soulignait quant à elle l'atout que cette industrie constitue en France, convaincue qu'il n'y aura pas de développement durable en France et en Europe sans la chimie. L'industrie des produits chimiques est un moteur de l'innovation et une source d'innovation pour la plupart des secteurs aval. La chimie est à l'origine de la moitié des innovations dans les médicaments, le textile, les industries métallurgiques, pétrochimiques et dans l'environnement. Le savoir chimique joue en effet un rôle particulier par sa capacité à proposer des solutions aux problèmes posés dans de nombreux domaines : santé, agronomie, environnement, énergie, automobile, aéronautique, électronique... Le secteur d'activité de l'industrie chimique ne représente d'ailleurs que la moitié des emplois des ingénieurs chimistes par ailleurs très recherchés dans de nombreux secteurs industriels. « *Le défi de la voiture électrique est d'abord un problème de chimie* » disait récemment un haut responsable de l'industrie automobile.

La formation des ingénieurs chimistes

Le cursus ingénieur chimiste présente la caractéristique d'associer une formation scientifique fondamentale au niveau le plus élevé, une solide formation en sciences pour l'ingénieur et une formation économique, humaine et sociale. Les écoles forment en trois ans des ingénieurs chimistes en préparant les élèves ingénieurs par un programme et des méthodes d'acquisition de connaissance et de développement de compétences ouvert sur les frontières de la discipline. La formation doit répondre aux enjeux de l'industrie dans le contexte de mondialisation dans lequel elle doit se développer actuellement et où la recherche et l'innovation jouent un rôle clé. Les écoles s'attachent à concilier le nécessaire maintien d'un socle de sciences fondamentales, une exigence pluridisciplinaire et la responsabilisation des élèves. Elles offrent des parcours de formation flexibles qui permettent le développement du projet professionnel de l'élève et une diversité de débouchés vers tous les secteurs d'activité liés à la chimie ; elles échangent par exemple leurs élèves en

Encadré 1

Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850)

Chimiste et physicien français, connu pour ses études sur les propriétés des gaz



Né à Saint-Léonard-de-Noblat (Haute-Vienne, Limousin), Louis Joseph Gay-Lussac fit ses études à l'École polytechnique et intégra ensuite l'École des Ponts et Chaussées. En plus de ses recherches, il fut professeur de physique à la Sorbonne (Faculté des sciences) de 1809 à 1832, professeur de chimie pratique à l'École polytechnique de 1809 à 1840,

membre de l'Académie nationale de médecine en 1820, professeur de chimie minérale au Muséum en 1832, député de la Haute-Vienne de 1831 à 1837 et pair de France en 1839.

Gay Lussac le chercheur en quelques dates clés

1802 : il découvre la loi de la dilatation des gaz et vapeurs (1^{ère} loi de Gay-Lussac).

1804 : il entreprend deux ascensions en ballon afin d'étudier les variations du magnétisme terrestre et la composition de l'air à différentes altitudes.

1805 : avec Humboldt, il effectue des expériences qui lui permettent d'énoncer les lois volumétriques des combinaisons gazeuses (2^e loi de Gay-Lussac en 1808).

1808 : en collaboration avec le chimiste français Louis-Jacques Thénard, il travaille à la préparation du potassium et du sodium et découvre le bore.

1809 : Gay-Lussac et Thénard découvrent ensemble l'acide fluosilicique et l'acide fluoborique et affirment que le chlore est un corps simple ; Gay-Lussac énonce qu'il en est de même pour l'iode.

1815 : il découvre le cyanogène, de formule C_2N_2 et l'acide cyanhydrique. Dans le domaine de la chimie analytique et industrielle, il améliore les procédés de fabrication de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique et met au point des méthodes de contrôle par dosage.

• Musée Gay-Lussac :

<http://apella.ac-limoges.fr/musee-gay-lussac>

Association des amis de Louis Joseph Gay-Lussac :

www.bibliotheque.polytechnique.fr/associations/gaylussac/pages/AssofrGL.html

troisième année ou les dirigent vers des établissements partenaires en France, en Europe et hors Europe, tout comme elles accueillent en retour des étudiants étrangers.

La juste adéquation formation/emploi dans les écoles de la fédération repose sur un triple ancrage :

- *Un ancrage fort avec l'entreprise* et le développement de sa place dans la formation : par l'intervention de professionnels dans l'enseignement et dans les instances des établissements, par l'organisation de visites d'entreprises, de sites industriels, par une partie de la formation des élèves au sein de l'entreprise à divers niveaux (stages ouvrier et technicien, stage ingénieur et projet industriel de fin d'étude), en France comme à l'étranger.
- *Un ancrage avec la recherche* : la formation est adossée aux activités de recherche des écoles et appuyée sur les forces de leur site en partenariat avec les organismes de recherche. La formation par la recherche permet d'accompagner les projets professionnels des élèves qui souhaitent s'orienter vers le secteur R & D des entreprises qui représente près de 40 % des premiers emplois. Les élèves vont dans les laboratoires et les chercheurs participent à l'enseignement. Les activités de recherche partenariale des laboratoires, souvent fortes, viennent en outre enrichir la formation des élèves.
- *Un ancrage international* : par le développement d'accords et de réseaux avec les institutions étrangères pour des échanges d'étudiants et pour offrir des cursus de doubles diplômes. Toutes nos écoles ont maintenant intégré une expérience à l'étranger dans le cursus ingénieur associée à l'enseignement obligatoire de deux langues. Les écoles totalisent deux cents partenaires en Europe et hors Europe et portent ensemble des projets internationaux ambitieux d'accueil d'étudiants étrangers et d'exportation des programmes préparatoires et du cursus ingénieur.

L'évaluation périodique de la formation par la Commission des titres d'ingénieurs, qui présente l'originalité d'associer des membres du monde industriel et du monde

économique à l'évaluation, apporte une validation des cursus professionnalisants avec une labellisation EUR-ACE Master reconnue dans tous les pays d'Europe. L'insertion des élèves est traduite par un très bon taux d'emploi, malgré une baisse sur les résultats de l'enquête emploi 2009 par rapport à 2008, avec des chiffres comparables à ceux de l'ensemble des autres écoles d'ingénieurs.

La recherche

Les écoles de la FGL apportent une contribution importante aux activités de recherche sur tous les sites universitaires. Quelques chiffres suffisent à situer cet apport : les écoles hébergent plus de cent laboratoires et développent des partenariats avec les universités et les organismes de recherche (CNRS, Inserm, INRA). Co-accréditées sur leurs sites avec les écoles doctorales de chimie et de génie des procédés, les écoles de la fédération accueillent 1 100 doctorants et plus de 300 post-doctorants dans leurs laboratoires, et environ 350 thèses par an y sont soutenues. Les élèves ingénieurs s'orientent d'ailleurs pour 20 % d'entre eux vers une poursuite en doctorat. Ce pourcentage moyen, très variable d'une école à l'autre, est lié à la spécialité de formation. Les titres d'ingénieur et de docteur répondent à une demande du secteur R & D des entreprises et permettent une excellente insertion des diplômés, souvent avant même la soutenance de thèse.

Les thématiques de recherche des écoles sont très larges ; elles couvrent l'ensemble des domaines de la chimie et du génie des procédés et vont de la frontière avec les sciences du vivant jusqu'à la science des matériaux et aux grands domaines de la physique. Il n'est pas besoin de lister ici l'ensemble des thématiques de recherches abordées. Les écoles se situent au meilleur niveau international, les enseignants-chercheurs et les chercheurs publient plus de 2 000 contributions par an à la recherche académique dans les meilleurs journaux scientifiques. La personnalité des



Figure 2 - Le club Gay-Lussac en 1987.

De gauche à droite : Jean-Claude Bernier (Strasbourg), Jean-Michel Chézeau (Mulhouse), André Laurent (Nancy), Jean-Paul Parenteau (UIC), Jean-Pierre Gallet (ITECH Lyon), Valdo Pellegrin (Montpellier), Maurice Rougeron (Délégué Général), XXX, Michèle Ricard (ENSIGC INPT Toulouse), Yves Guibert (ESCOM), Francis Marsais (INSA Rouen), Jacques Gelas (Clermont-Ferrand), Pierre-Gilles de Gennes (ESPCI Paris), Alain Lablache-Combier (Lille), Michel Ansart (UNAFIC), René Dabard (Rennes), Henri Patin (Rennes), Jean-Jacques Bonnet (Toulouse), Alexis Dufour (ICPI Lyon-CPE), Henry Gasparoux, XXX, Maurice Jaymond (SCI).

écoles est le plus souvent traduite par une très forte activité de recherche partenariale. Les entreprises, interlocuteurs naturels des établissements, contribuent annuellement par plus de 28 millions d'euros de conventions de recherche et plus de 180 brevets sont issus de ces collaborations.

En volume comme en qualité, les écoles d'ingénieurs de la FGL sont fortement engagées en recherche et affichent des partenariats avec les universités, les EPST, les EPIC et les entreprises. Elles sont présentes dans les conseils des pôles de compétitivité en région. L'équilibre recherche fondamentale-recherche finalisée est conforté par une labellisation Institut Carnot de plusieurs laboratoires.

L'enjeu d'une chimie pour le développement durable

Aux premiers rangs des défis futurs, on trouve l'énergie, l'eau, l'alimentation, l'environnement et la santé. Ils constituent autant d'enjeux dans lesquels la chimie a la capacité d'apporter des contributions déterminantes. Les produits chimiques alimentent d'ailleurs tous les secteurs de l'économie. Que cela soit en réponse aux demandes de la société – médicaments, produits pour l'hygiène ou la beauté, protection des plantes, traitement de l'eau – ou en réponse aux demandes environnementales – procédés plus propres et plus sûrs, traitement des effluents, recyclage et matières premières renouvelables –, les innovations de la chimie apparaissent incontournables à un véritable développement durable.

Tous les chimistes ont un rôle à jouer pour l'émergence d'une chimie durable. Les ingénieurs chimistes ont une responsabilité particulière pour mettre en œuvre des produits et des procédés chimiques efficaces, sûrs, économiquement viables et respectueux de l'environnement. Les écoles se sont toutes mobilisées autour de ces enjeux tant dans le domaine de la formation que dans celui de la recherche. Elles travaillent au développement d'une nouvelle chimie qui s'impose aujourd'hui et qui paraît apte à réconcilier le citoyen avec la chimie, trop souvent évaluée à partir des impacts négatifs qu'on lui attribue. La Fédération Gay-Lussac a marqué son engagement aux côtés des autres acteurs de la chimie : la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, l'Institut de chimie du CNRS, l'Académie des sciences, l'Union des Industries Chimiques, la Société Chimique de France et la Fédération Française pour les sciences de la Chimie, en signant le 18 mai 2009 la charte « La chimie, une ambition pour la France et l'Europe ». L'objectif des acteurs rassemblés est de s'engager pour le développement d'une chimie durable et responsable, notamment en partageant davantage savoirs et savoir-faire pour relever les grands défis et proposer à tous les niveaux une formation scientifique adaptée aux nouvelles attentes de la société, en améliorant la connaissance et l'impact des substances chimiques sur la santé et l'environnement, en recherchant toujours davantage le dialogue autour des enjeux scientifiques, économiques et sociétaux.

C'est à travers cette ambition que les écoles de la FGL ont choisi d'illustrer leurs activités de recherche. Les articles qui suivent constituent une sélection pour présenter la diversité et la richesse de la recherche en chimie et en génie des procédés. Le choix a porté sur dix axes de développement d'une chimie durable rassemblant à chaque fois des contributions de plusieurs écoles (voir encadré 2). Cet ensemble ne constitue pas une description exhaustive de l'activité de recherche des écoles de la FGL, mais la

Encadré 2

Au sommaire de ce numéro : dix axes de développement pour une chimie durable

1. *Vers une chimie moléculaire verte* : une nouvelle chimie organique qui vise à inventer des méthodes de synthèse sûres, économes en énergie et en matières premières, exemptes de sous-produits et en accord avec les douze principes de la chimie verte.
2. *Agroressources pour une chimie durable* : une utilisation des matières premières renouvelables pour le développement de molécules fonctionnelles, d'intermédiaires de synthèse ou de nouveaux synthons.
3. *Matériaux polymères et développement durable* : de nouveaux matériaux non toxiques, recyclables et biodégradables préparés selon des procédés sûrs, efficaces et économes en énergie.
4. *Chimie analytique et société* : de nouveaux concepts pour une analyse chimique qui doit assurer la détection d'ultra-traces de manière rapide, fiable et peu coûteuse.
5. *Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène* : de nouveaux matériaux catalytiques pour la production de vecteurs énergétiques, pour l'utilisation de carbone renouvelable, pour la dépollution et pour des procédés industriels toujours plus performants.
6. *Énergie photovoltaïque, verrous et perspectives* : de nouvelles filières pour la conversion photovoltaïque face aux enjeux majeurs d'accroissement des performances et de la durée de vie.
7. *Procédés de conversion d'énergie* : les batteries, les piles à combustible et les procédés non électriques.
8. *Le génie des procédés au service de l'environnement* : les concepts et les méthodes du génie des procédés pour le traitement de l'eau, de l'air et des déchets.
9. *L'intensification des procédés* : la conception de procédés plus compacts, plus sûrs et plus économiques avec une capacité de production supérieure aux procédés conventionnels.
10. *Nanosciences et nanotechnologies, environnement et santé* : des systèmes pour l'imagerie médicale, la vectorisation et le relargage contrôlé.

présentation d'une sélection illustrant les approches au sein de l'ensemble des écoles sur un thème transversal, celui de la chimie pour le développement durable. Il vise à donner au lecteur une meilleure connaissance et une meilleure perception de la contribution des écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac à la formation scientifique et technique et aux activités de recherche au sein de l'ensemble universitaire français.

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement l'ensemble des collègues qui ont contribué à ce numéro spécial et particulièrement les animateurs des dix thèmes sélectionnés, ainsi que Jean Louis Halary et Daniel Plusquellec qui ont, en outre, coordonné la construction de cet ensemble.



Joël Moreau

est président de la Fédération Gay-Lussac et directeur de l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier*, responsable du laboratoire Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (Institut Charles Gerhardt, UMR 5253).

* ENSCM, 8 rue de l'École normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Courriel : joel.moreau@enscm.fr
www.19ecolesdechimie.com

Vers une chimie moléculaire verte

Jean-Marc Campagne (*coordinateur*), Francine Agbossou, Tahar Ayad, Olivier Baudoin, Gérard Bueno, Isabelle Chataigner, Christophe Crévisy, Isabelle Dez, Morgan Donnard, Fabienne Fache, Christian Feasson, Annie-Claude Gaumont, Laurent Giordano, Peter Hesemann, Francis Marsais, Marc Mauduit, Véronique Michelet, André Mortreux, Phannarath Phansavath, Olivier Piva, Jean-Philippe Roblin, Jacques Rouden, Marc Taillefer, Patrick Y. Toullec, Théophile Tschamber et Virginie Vidal

- Résumé** L'enjeu en synthèse organique est maintenant de concilier les exigences d'efficacité et de sélectivité avec celles du développement d'une nouvelle chimie organique « verte et durable » qui doit permettre d'accéder à des structures moléculaires complexes en minimisant l'impact environnemental, en économisant à la fois des atomes et des étapes, et en développant des alternatives aux solvants organiques usuels.
- Mots-clés** **Synthèse organique, catalyse, économie d'atomes, réactions domino, réactions multicomposants, solvants verts.**
- Abstract** **Towards a green molecular chemistry**
The organic synthesis challenge is now to manage the demands for efficiency and selectivity with the development of a "green and sustainable" organic chemistry. The goals are to obtain complex molecular architectures by reducing the environmental impact, by developing atom- and step-economic new methodologies, and by developing smart alternatives to usual organic solvents.
- Keywords** **Organic synthesis, catalysis, atom economy, domino reactions, multicomponent reactions, green solvents.**



L'industrie chimique doit réaliser une mutation profonde pour devenir respectueuse de l'environnement, ou exactement « éco-compatible ». Cette prise de conscience s'est généralisée depuis peu comme en témoignent les nouvelles normes européennes avec notamment le règlement REACH, mis en application depuis juin 2007, où l'ensemble de la production des substances chimiques sera examiné de manière plus draconienne afin d'identifier et d'exclure progressivement de l'Union européenne les substances les plus nocives pour l'homme et son environnement. Dans ce contexte, le chimiste de synthèse deviendra de manière inéluctable le principal acteur de ce changement. L'un des objectifs majeurs de la chimie organique de synthèse réside en la recherche et le développement de méthodes de synthèses respectueuses de l'environnement. Cette nouvelle chimie organique vise à concevoir et inventer, en accord avec les douze principes de la chimie verte déclinés par Anastas et Warner [1], de nouvelles synthèses sûres, économes en énergie et en matières premières, et qui limitent ou éliminent la formation de sous-produits. Les pistes, explorées actuellement pour développer cette chimie organique intrinsèquement plus propre, visent à inventer de nouvelles réactions plus économes en atomes ou en étapes, à développer des réactions à plus faible impact environnemental et des alternatives aux solvants organiques

actuellement utilisés qui sont souvent polluants ou toxiques. Les laboratoires de chimie moléculaire des différentes écoles de la Fédération Gay-Lussac sont directement impliqués dans ces thématiques de recherche.

L'économie d'atomes

L'économie d'atomes correspond, selon la définition de B.M. Trost [2], au souhait d'incorporer un maximum d'atomes présents dans les réactifs de départ dans le produit final, et ainsi limiter le nombre et la quantité de sous-produits non valorisés. Dans une synthèse idéale, à 100 % d'économie d'atomes, tous les atomes présents dans les réactifs de départ se retrouvent dans le produit final, comme par exemple dans des réactions de cycloadditions ou de cycloisomérisations.

L'activation/fonctionnalisation de liaisons C-H

L'approche traditionnelle employée par les chimistes pour fonctionnaliser une molécule organique consiste à transformer un groupement fonctionnel préexistant (GF) pour obtenir la fonction désirée (*figure 1*, gauche). Or, comme les liaisons carbone-hydrogène (C-H) sont ubiquitaires dans les composés organiques, il est aisé de concevoir que la fonctionnalisation directe de ces liaisons constituerait une approche plus rapide et plus « économe en atomes » (*figure 1*, droite). Ainsi, malgré d'évidents problèmes de réactivité et de sélectivité intrinsèques, les méthodes de fonctionnalisation C-H connaissent un formidable essor

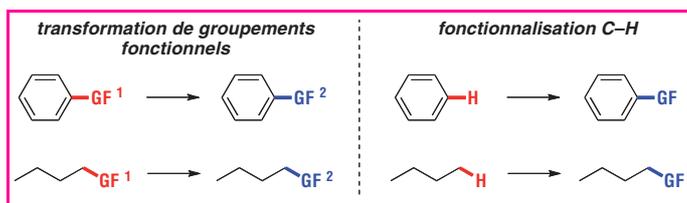


Figure 1 - Principe de la fonctionnalisation C-H.

depuis quelques années. Ce développement est rendu possible par l'utilisation de la catalyse par les métaux de transition, qui permet d'activer ces liaisons réputées inertes.

Dans ce contexte, il a été montré que l'on peut fonctionnaliser sélectivement des liaisons C-H non activées de groupes alkyles pour donner des oléfines (1) ou des composés polycycliques (2-3), par catalyse par des complexes de palladium (figure 2) [3-5]. Afin de démontrer leur intérêt pour la synthèse organique multi-étapes, ces méthodes ont été appliquées à la synthèse totale de molécules bioactives, comme le verapamil [4], médicament antihypertenseur, et la coralydine, un alcaloïde de type tétrahydroprotoberbérine [6].

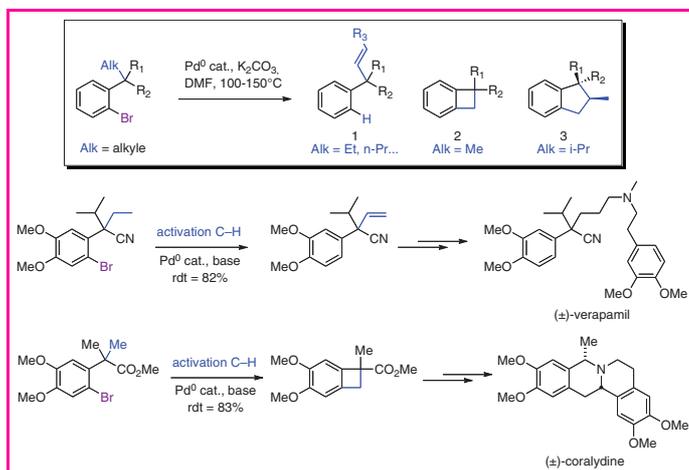


Figure 2 - Activation C-H de groupes alkyles et applications synthétiques.

Cycloisomérisations d'alcynes catalysées par des métaux de transition

Parmi les nombreuses réactions catalytiques développées dans la littérature, un intérêt particulier a été accordé aux réactions de cycloisomérisation qui répondent également au souci d'économie d'atome puisque l'ensemble du squelette de départ d'une molécule se retrouve en fin de réaction, sans production de déchets. Les propriétés carbophiles des complexes de platine ou d'or ont été récemment exploitées dans le cadre des réactions de cycloisomérisation des alcynes. La coordination η^2 de l'alcyne par un acide de Lewis carbophile permet l'activation du système insaturé vis-à-vis des additions de nucléophiles carbonés, oxygénés, azotés et soufrés. Dans le cas particulier des réactions intramoléculaires, ce type de réactivité permet de former une grande variété d'hétérocycles et de carbocycles. Les énynes ont une place tout à fait spéciale et leur réactivité a permis de découvrir de nouvelles réactions [7]. La réactivité des alcynes fonctionnalisés par des nucléophiles oxygénés et des énynes a été particulièrement étudiée (figure 3).

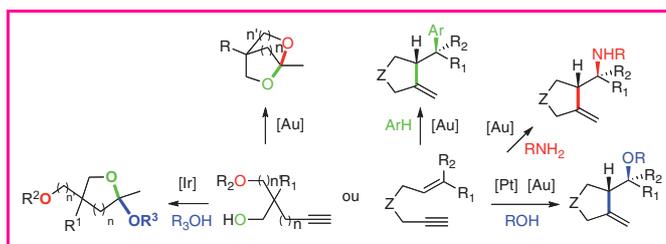


Figure 3 - Cycloisomérisations d'alcynes et d'énynes.

De nouvelles cyclisations d'alcools homopropargyliques en présence de complexes d'iridium ou d'or ont permis d'accéder à des structures originales de type acétals mono- ou bicycliques. Les complexes d'iridium se sont avérés particulièrement intéressants puisqu'une nouvelle réactivité a été observée dans des conditions très douces, à température ambiante, pour les diols et alcools protégés [8]. L'addition intramoléculaire d'un alcool s'accompagne d'une addition tandem intermoléculaire du solvant utilisé. En particulier, le méthanol, l'éthanol ou l'alcool allylique ont été introduits efficacement sur des structures furaniques ou pyraniques fonctionnalisées. Les complexes d'or ont présenté une sélectivité différente : dans le cas des diols, le deuxième alcool participe cette fois à la réaction et des dérivés de type acétals bicycliques [2.2.1], [2.2.2] ou [3.2.1] sont isolés avec d'excellents rendements [9]. D'autres travaux concernant ces réactions de cyclisation d'alcool en présence de complexes d'or sont apparus depuis dans la littérature et ont permis d'appliquer cette méthodologie à la synthèse de produits naturels. La cycloisomérisation des acides carboxyliques a également été optimisée en présence d'or et conduit aux lactones diversement fonctionnalisées [10]. Récemment ont été développés des systèmes hétérogènes permettant d'accéder sélectivement aux lactones et de recycler le catalyseur à l'or [11].

Dans le cas des énynes, l'intervention de nucléophiles externes oxygénés permet de créer deux liaisons (C-O et C-C) en tandem et de façon totalement diastéréosélective. Cette réaction d'hydroxycyclisation, découverte en présence de complexes de palladium dans le groupe de Jean-Pierre Genet en 1997, a ouvert la voie aux recherches réalisées en présence de complexes d'or ou de platine [7]. Une synthèse biomimétique diastéréosélective du noyau hexahydroxanthène, présent dans de nombreux produits naturels, a récemment été proposée à l'aide de cette transformation [12]. L'introduction d'autres nucléophiles, comme des dérivés aromatiques ou azotés, a également permis de concevoir de nouvelles réactions tandem de type hydroarylation/cyclisation [13] et hydroamination/cyclisation [14].

Les premières versions asymétriques ont été mises au point en présence de complexes chiraux de platine [15] et d'or [16] selon deux stratégies complémentaires. Des excès énantiomériques remarquables ont ainsi été obtenus lors de la synthèse de dérivés cycliques fonctionnalisés (figure 4).

Hydrogénation asymétrique catalysée par les métaux de transition

Un des défis majeurs de la synthèse organique est de concevoir des molécules complexes optiquement enrichies à forte valeur ajoutée, grâce à des transformations hautement sélectives et néanmoins économiques et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, la catalyse asymétrique, parce qu'elle n'utilise qu'une quantité

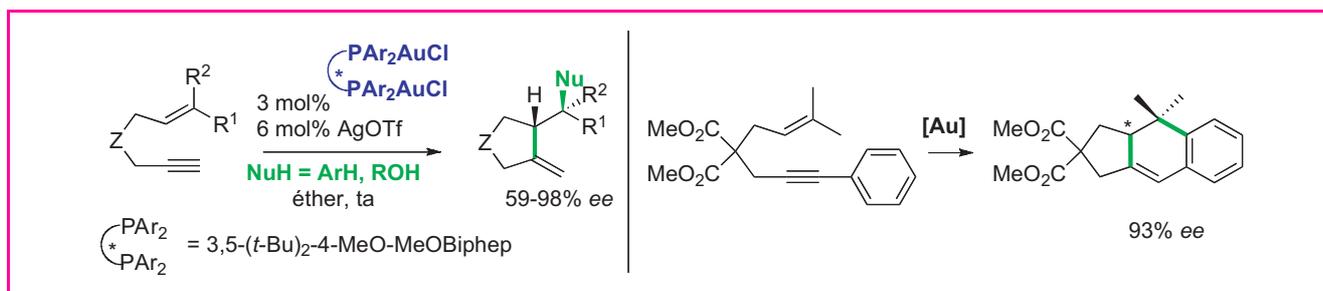


Figure 4 - Cycloisomérisations d'énynes énantiosélectives (ta : température ambiante).

catalytique d'inducteur chiral, est un moyen particulièrement approprié. Diminution des coûts énergétiques, grande chimio- et stéréosélectivité, absence de sous-produits, contribuent fortement à faire de la catalyse asymétrique un outil performant de la chimie éco-compatible. Parmi les méthodes catalytiques pour la formation de liaisons C-H, l'hydrogénation asymétrique par catalyse homogène est un outil de choix pour générer un carbone tertiaire de manière hautement stéréocontrôlée. Dans le domaine de l'hydrogénation d'alcènes catalysée par des complexes chiraux du rhodium, depuis les travaux pionniers de Wilkinson, Horner et Knowles, et la découverte du ligand DIOP par Kagan qui a conduit aux premiers résultats significatifs en termes d'énantiosélectivité, l'hydrogénation asymétrique a connu un essor considérable, en particulier grâce à la contribution déterminante de Noyori avec le ligand atropoisomère BINAP. L'hydrogénation catalytique s'intègre parfaitement dans un concept d'économie d'atomes, ne génère pas de déchets, peut permettre le recyclage des catalyseurs et constitue aujourd'hui une méthode industrielle très utilisée pour la synthèse d'intermédiaires clés en industrie pharmaceutique. Dans ce domaine, ce travail a contribué à enrichir le champ d'application de la réaction d'hydrogénation à des substrats originaux et à développer des méthodes générales de synthèse de complexes organométalliques chiraux (Rh, Ru, Ir). Une large gamme de cétones, alcènes et imines a été hydrogénée avec d'excellentes énantio- et diastéréosélectivités en utilisant des complexes chiraux de ruthénium et d'iridium associés à des ligands originaux, tels que le *Digm*-BINAP, ainsi que le SYNPHOS[®] [17] et le DIFLUORPHOS[®] [18] préparés industriellement par la société Synkem (figure 5).

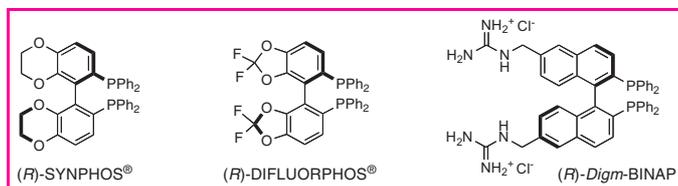


Figure 5 - Nouveaux ligands atropoisomères.

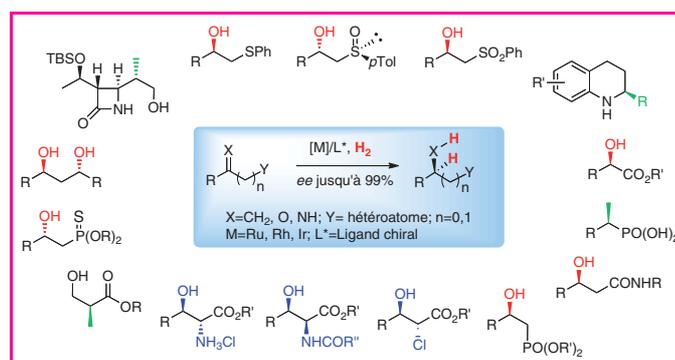


Figure 6 - Hydrogénation asymétrique de liaisons C=O, C=C et C=N.

En utilisant ces complexes, une grande variété de substrats originaux a été synthétisée, comprenant notamment des β -hydroxy-esters, -phosphonates, -sulfures, -sulfoxydes, -sulfones et -amides ainsi que des diols *anti*-1,3 [19] (figure 6). Des β -hydroxyesters α -substitués *syn* ou *anti* ont également été synthétisés *via* un dédoublement cinétique dynamique. Cette méthode permet également de préparer de l'ester de Roche [20] et des tétrahydroquinoléines [21].

L'hydrogénation asymétrique est un outil puissant pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée tels que le (+)-*cis*-dihydrojasmonate de méthyle qui fait l'objet d'un procédé industriel à l'échelle de plusieurs tonnes/an [22] et pour la synthèse de produits naturels tels que le dolabélide A [23] et le gymngiamide [24] (figure 7).

Au-delà des ligands de type phosphine de symétrie C_2 , des ligands chiraux originaux ont également été développés à partir du squelette d'acides aminés naturels ou non [25-26]. Les applications en catalyse de tels ligands, les aminophosphine phosphinites (AMPP) [25] et aminophosphineoxazolines [27-28] en particulier, sont nombreuses incluant la formation de liaisons C-C. Les AMPP riches en électrons dont le squelette chiral est issu d'acides aminés cycliques comme (S)-Cy,Cy-oxoProNOP et (S)-Cp^S,Cp^S-IndoNOP sont particulièrement adaptés à la réaction d'hydrogénation de cétones fonctionnalisées et ont permis de réaliser la synthèse du SR58611A [29] avec d'excellentes énantiosélectivités

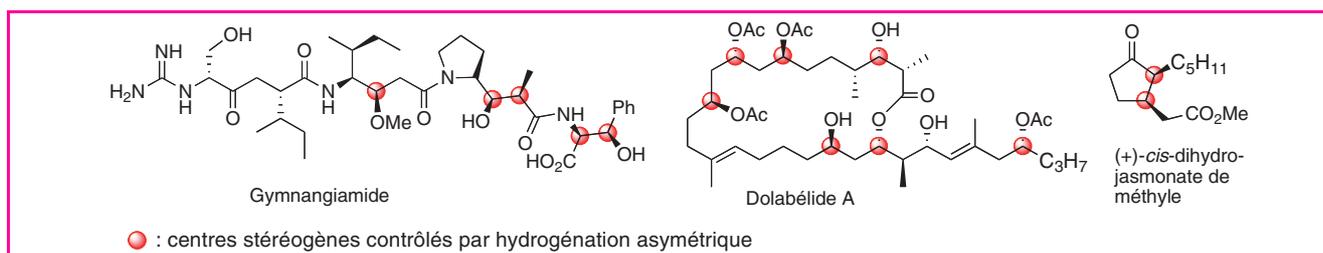


Figure 7 - Synthèse de produits naturels.

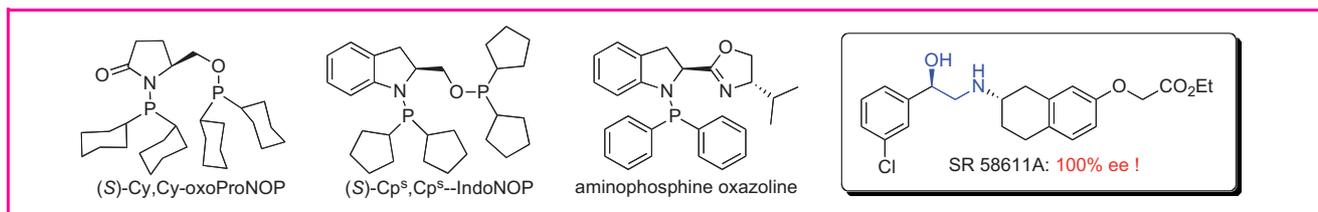


Figure 8 - Ligands chiraux issus d'acides aminés et exemple de cible pharmaceutique.

(100 % ee) (figure 8). Les aminophosphine oxazolines sont plus appropriées à l'hydrogénation d'imines (> 90 % ee) [30].

Cycloadditions [2+1]

Les réactions de cycloaddition font partie des réactions intrinsèquement économiques en atomes puisque l'on retrouve dans le produit d'arrivée tous les atomes mis en jeu dans les réactifs de départ. Les réactions de cycloaddition [2+1] métallo-catalysées sont ainsi particulièrement intéressantes pour la construction de motifs cyclopropaniques hautement fonctionnalisés. Une réaction de cyclopropanation à partir d'un alcyne vrai et d'une double liaison constitue un enjeu pour la chimie propre. Cet objectif a été réalisé avec un système catalytique combinant les oxydes de phosphines secondaires (OPS) à un métal de transition (figure 9).

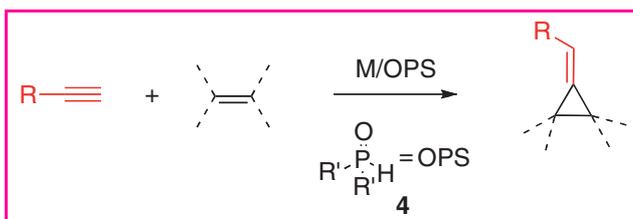


Figure 9 - Réaction de cyclopropanation métallo-catalysée.

Les OPS 4 sont de plus en plus utilisés en chimie de coordination pour donner des complexes acides phosphineux-métal. En effet, en solution, leur structure tricoordinée 5, $P(\sigma^3\lambda^3)$ en équilibre avec la structure la plus stable tétracoordinée 4, $P(\sigma^4\lambda^5)$ est capable de se coordonner à un métal de transition pour conduire à 6 et leur permet ainsi d'être utilisés comme des ligands de type L (figure 10).

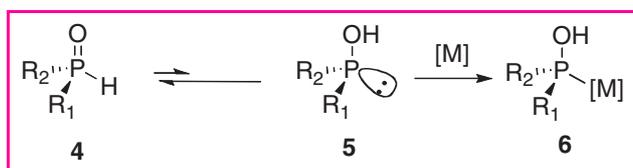


Figure 10 - Équilibre tautomère entre 4 et 5, et coordination de 5 comme ligand.

Les complexes 6 ainsi formés peuvent être impliqués en tant que catalyseurs dans un grand nombre de réactions telles que l'hydrogénation, l'alkylation allylique ou encore les couplages mixtes [31]. Un intérêt tout particulier est que lors de la coordination des OPS, la configuration absolue de l'atome de phosphore est retenue. Afin d'exploiter cette propriété en catalyse énantiosélective, une nouvelle méthode de préparation d'OPS énantio-purs par synthèse asymétrique à partir du L-menthol a été développée [32]. De nouveaux complexes de palladium ou platine(II) utilisant des préligands de type OPS ont été préparés (figure 11).

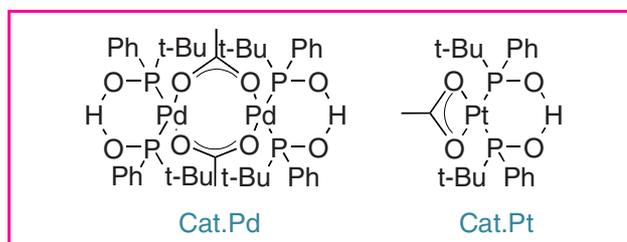


Figure 11 - Complexes du Pd(II) et Pt(II) préparés à partir des OPS.

Les complexes ainsi obtenus se sont révélés particulièrement actifs en tant que catalyseurs dans les cycloadditions [2+1] entre divers alcynes terminaux fonctionnels et des dérivés du norbornadiène dans des conditions douces [33-34] (figure 12).

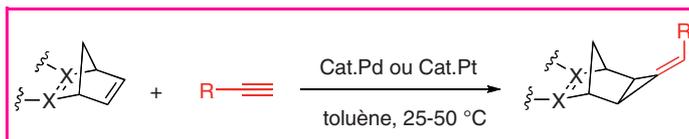


Figure 12 - Cycloaddition [2+1] catalysée par les complexes Cat.Pd et Cat.Pt.

Cette réaction mise à profit pour la synthèse d'amidoalcools bicycliques possédant quatre centres stéréogéniques offre de nouvelles possibilités pour la synthèse de molécules fonctionnelles comportant un motif alkyldèncyclopropane (figure 13).

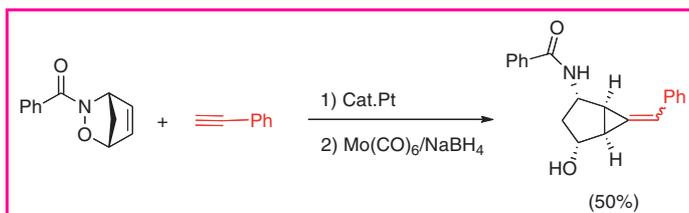


Figure 13 - Synthèse d'alkyldèncyclopropanes fonctionnels.

Organocatalyse

L'organocatalyse est l'accélération d'une réaction chimique par une quantité sub-stœchiométrique d'un composé organique strictement dépourvu de métal. Bien que le concept soit ancien, l'organocatalyse a été relativement ignorée jusqu'à maintenant, partiellement à cause de la prééminence de la catalyse organométallique qui a focalisé l'attention dans le domaine de la catalyse. Les dix dernières années ont vu un essor considérable de ce champ de recherche et la plupart des réactions organocatalysées décrites (et qualifiées d'« organocatalyse ») impliquent la création d'un centre stéréogène et le contrôle de la chiralité de celui-ci, bien que l'aspect asymétrique ne soit pas une

caractéristique obligatoire de l'organocatalyse. On peut distinguer deux grandes classes de réactions pour cette catalyse en fonction du type d'interaction chimique existant entre le catalyseur organique et l'un des substrats : l'une concerne la formation de liaisons covalentes (aldolisation, Mannich, Morita-Baylis-Hillman, Stetter...), l'autre implique la formation de complexes non covalents (par exemple, liaisons hydrogène dans les réactions de Diels-Alder ou de Strecker, interactions ioniques dans les alkylations d'énolates par des catalyseurs par transfert de phase). La réaction de décarboxylation protonante organocatalysée appartient à cette deuxième classe. Elle vise à développer une alternative sans métal et plus respectueuse de l'environnement aux réactions de protonations énantiosélectives des énolates de lithium. Cette méthodologie appliquée à la déracémisation de pipécolamides avait donné d'excellents résultats [35]. Appliquée à leurs analogues esters, cette réaction avait généré des sélectivités modestes, malgré des efforts importants d'optimisation. Avec l'objectif de développer des conditions réactionnelles de protonation asymétrique plus simples (éviter les basses températures et l'utilisation du butyl lithium secondaire associée aux problèmes engendrés par la présence d'agrégats lithiés) et catalytiques en agent chiral par rapport à celles utilisées généralement avec les énolates métalliques, la protonation énantiosélective *via* la décarboxylation de dérivés de l'acide malonique a été étudiée. Cette version énantiosélective de la synthèse malonique est une réaction ancienne mais n'a été que très peu étudiée en un siècle d'existence [36]. Selon le mécanisme généralement accepté, la décarboxylation d'un malonate disubstitué initial implique un état de transition à six centres qui génère un composé de type énoil rapidement tautomérisé en analogue carbonyle (*figure 14*). C'est au cours de cette étape que la chiralité est générée par la création d'une liaison C-H sur le carbone adjacent au carbonyle. À partir d'un acide malonique hémi-ester racémique, cette réaction peut être effectuée en présence d'une base aminée chirale (B^*) qui va jouer le rôle de catalyseur de la décarboxylation et de vecteur asymétrique de proton.

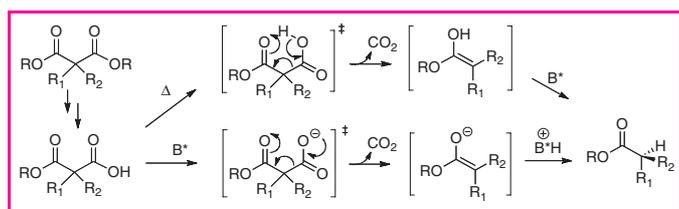


Figure 14 - Mécanisme de la décarboxylation protonante asymétrique.

À partir d'un substrat malonyle analogue à l'ester du pipécolate pour une comparaison directe avec la protonation d'énolates de lithium, et suite à une étude détaillée des différents paramètres de la réaction (solvant, température, concentration), le choix de la base chirale s'est porté rapidement vers les alcaloïdes du quinquina. Une quantité catalytique d'un épimère de la cinchonine catalyse la décarboxylation puis la protonation de notre substrat modèle à température ambiante – des conditions simples et reproductibles – pour obtenir des excès énantiomériques de 72 % [37]. Plus récemment, un catalyseur de type thiourée dérivé de la quinine (ou la quinidine) a permis d'améliorer l'énantiosélectivité de la réaction en la portant à 93 % pour ce substrat (*figure 15*). Quelques α -aminoesters énantioenrichis substitués sur l'azote ont également été synthétisés par cette méthode [38].

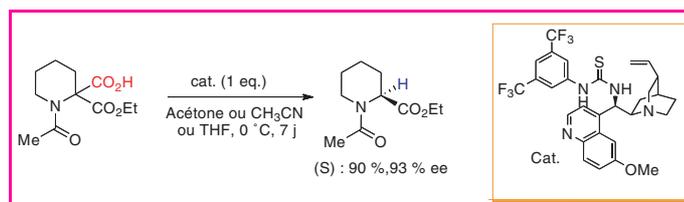


Figure 15 - Synthèse d'un dérivé énantioenrichi de l'acide pipécolique par décarboxylation protonante énantiosélective organocatalysée.

Outre un travail d'optimisation des conditions réactionnelles et du catalyseur à effectuer, il reste à étendre le champ d'application de cette réaction à diverses familles de substrats pour rendre la méthodologie utilisable à des fins synthétiques et productives. C'est un objectif que l'on peut appliquer en général au champ encore balbutiant de l'organocatalyse car la plupart des réactions décrites sont encore trop souvent limitées à quelques substrats modèles convenablement choisis. On gardera toutefois à l'esprit quelques principes importants pour conserver la simplicité qui doit prévaloir dans ce type de chimie : les catalyseurs organiques doivent être stables à l'air et à l'eau, rapidement accessibles de même que les substrats par rapport aux cibles synthétiques, les conditions réactionnelles doivent être les plus simples possible, par exemple à température ambiante et où la présence d'eau même en faible quantité n'est pas préjudiciable.

L'économie d'étapes

Au-delà de l'économie d'atomes, il est également intéressant de considérer l'économie d'étapes dans le développement de nouvelles stratégies de synthèse plus respectueuses de l'environnement. En effet, s'il est possible de créer plusieurs liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome, sans isoler les intermédiaires correspondants, il sera ainsi possible d'économiser de l'énergie et de la matière (solvants d'extraction et de purification...) correspondant aux étapes de séparation et de purification de ces différents intermédiaires. Ces réactions à économie d'étapes s'inscrivent dans la découverte et le développement de réactions domino et multicomposants.

Économie d'étapes pour la synthèse de molécules bioactives : métathèses en cascade ou séquentielles

Au cours des quinze dernières années, la métathèse des alcènes et des alcynes a considérablement modifié les stratégies de synthèse de composés naturels et/ou biologiquement actifs. Cette méthode utilise des catalyseurs organométalliques généralement à base de ruthénium et permet des déconnexions jusqu'alors impossibles. De plus, le développement continu de nouvelles espèces catalytiques a rendu les conditions réactionnelles compatibles avec le principe de chimie verte (voir p. 23, dans le paragraphe « Les liquides, tags et matériaux ioniques »). Plus récemment, il a été démontré que la métathèse pouvait également, au travers de réactions « domino », permettre de rompre et de former simultanément un grand nombre de liaisons C-C. Ces réactions ne demandant qu'un faible apport d'énergie, n'entraînant qu'une perte minimale d'atomes, et permettent un accroissement important et rapide de la complexité des structures. De manière complémentaire, les processus séquentiels

impliquant quant à eux l'ajout d'un nouveau réactif à l'issue d'une première étape aboutissent avec les mêmes avantages à de nouveaux édifices moléculaires complexes.

Parmi les versions de métathèse en cascade, le réarrangement de cycles par métathèse (RRM pour « ring rearrangement metathesis ») est l'une des plus remarquables. Il permet l'obtention en une étape de molécules polycycliques élaborées en partant de substrats relativement simples et ce avec un transfert total de l'information stéréochimique (figure 16) [39].

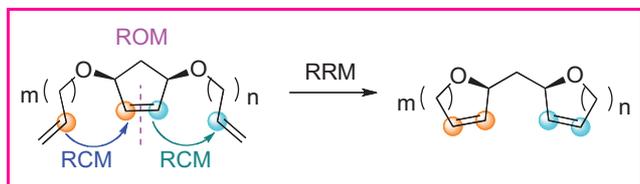


Figure 16 - Principe général de la RRM.

La préparation de polydésoxy-oligosaccharides, constituants importants de nombreuses molécules d'intérêt biologique, illustre bien les problèmes posés par les méthodes itératives : nécessité de multiples étapes de protection-déprotection entraînant une perte considérable de temps et d'atomes, et flexibilité limitée, ne permettant pas un accès facile à des molécules structurellement diverses. Face à ce constat, une alternative synthétique très efficace basée sur la RRM a été développée. À partir de substrats simples, de nombreuses plates-formes moléculaires peuvent être obtenues par variation des substituants en positions C1, C2 et C5. Ces variations structurales combinées aux possibilités de fonctionnalisation post-réarrangement constituent une voie d'accès innovante aux polydésoxy-oligosaccharides rares, naturels ou synthétiques. De plus, la méthode permet une économie d'atomes et d'énergie significative (figure 17).

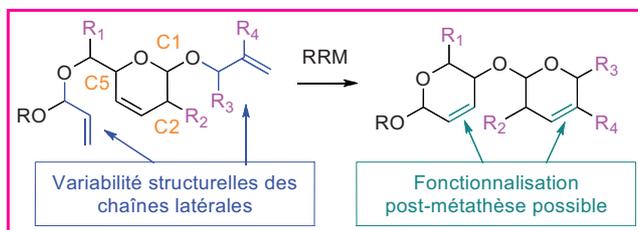


Figure 17 - Approche de synthèse de saccharides par RRM.

La pertinence et l'efficacité d'une telle approche ont pu être démontrées notamment lors de la synthèse de différents disaccharides de type 1,2' et 1,6' au départ de substrats simples (figure 18) [40].

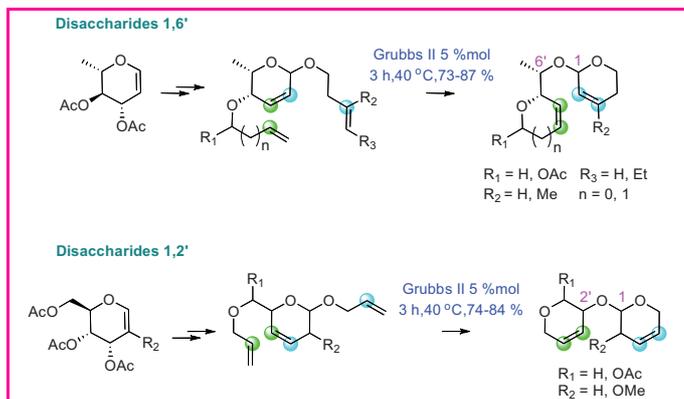


Figure 18 - Synthèse de différents disaccharides par RRM.

Cette stratégie synthétique a également été étendue à l'élaboration de trisaccharides. Au-delà de l'intérêt potentiel de cette approche pour l'obtention rapide et modulable de différents trisaccharides, cette étude a permis de réaliser les premières cascades métathétiques connues mettant en jeu deux réactions d'ouverture de cycle et trois de fermeture de cycle successives [40] (première cascade efficace de type RCM-ROM-RCM-ROM-RCM avec RCM : « ring closing metathesis » et ROM : « ring opening metathesis ») (figure 19).

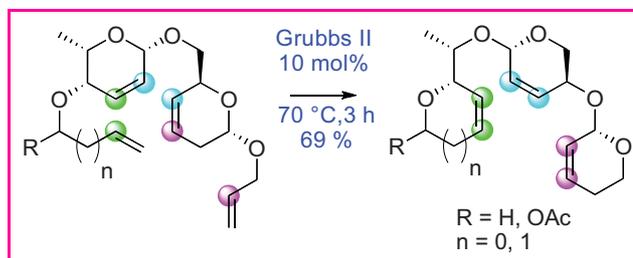


Figure 19 - Synthèses de trisaccharides par RRM.

Cette stratégie permet donc de proposer une nouvelle méthode de synthèse adaptée à la préparation de di- ou trisaccharides non classiques. La chimie utilisée repose sur l'utilisation de produits de départ chiraux facilement accessibles et sur une étape clé impliquant un nouveau réarrangement de cycles par métathèse, réaction caractérisée par une économie d'atomes importante. Des extensions de cette méthode sont actuellement à l'étude telles que l'utilisation de relais cycliques de type dihydrofurane ou la synthèse d'aminosucres par exemple. La synthèse totale de composés naturels mettant en jeu ces nouvelles méthodologies est également en cours de réalisation.

L'accès rapide à des pyrones et divers hétérocycles azotés par une stratégie métathèse domino ou séquentielle est également possible. Il y a quelques années, la préparation de lactones selon un processus tandem fermeture de cycle par métathèse/couplage croisé (CM), initié par le même catalyseur, a été mise au point (figure 20) [41]. Par ce biais, des pyrones β,γ -insaturés sont isolés et peuvent être transformés par traitement basique en α -pyrones, dont le motif est commun à de nombreux produits naturels comme la goniotalamine dotée de propriétés cytotoxiques.

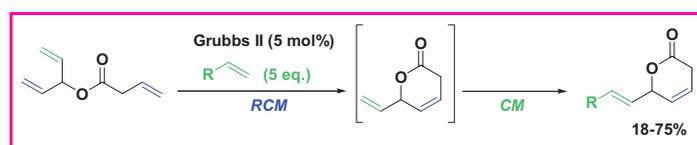


Figure 20 - Accès direct aux pyrones par RCM/CM.

Pour aboutir aux mêmes structures, une variante a été développée qui permet de s'affranchir de l'ajout d'un alcène comme partenaire de la métathèse croisée. Ce processus implique des substrats déjà substitués sur la chaîne acide : la métathèse cyclisante aboutit à la formation *in situ* d'un nouveau carbone fonctionnalisé qui peut alors réagir avec la chaîne latérale. Si les rendements restent modestes pour les esters β,γ -insaturés, le processus mené à bien avec les esters conjugués conduit aux buténolides avec des rendements plus conséquents (figure 21) [42]. Cette réaction associant une économie d'atomes est actuellement appliquée à la synthèse de composés naturels tels que les acides paraconiques.

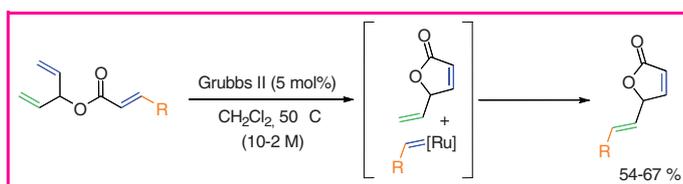


Figure 21 - RCM et transfert de groupes alkylidènes.

Ces deux processus ont également été transposés avec succès aux éthers pour mener en une seule étape à des tétrahydropyranes substitués en position 2 par des groupements alcényles [43]. La métathèse des énynes est une méthode efficace pour accéder à des 1,3-diènes diversément substitués, précurseurs d'éventuelles cycloadditions [4+2]. À partir d'éthers propargyliques du 1,4-pentadién-3-ol et du 1,5-hexadién-3-ol, trois différentes réactions ont pu être combinées pour délivrer des composés tricycliques à l'issue d'une seule purification. Une première métathèse cyclisante conduit directement à un 1,3-diène qui peut alors réagir avec un diénophile A=B (réactif de Cookson, maléïmide...) à température ambiante dans le dichlorométhane ou au reflux du toluène. Après ajout de catalyseur à base de ruthénium et d'un alcène choisi, une métathèse croisée conclut la séquence (figure 22) [44].

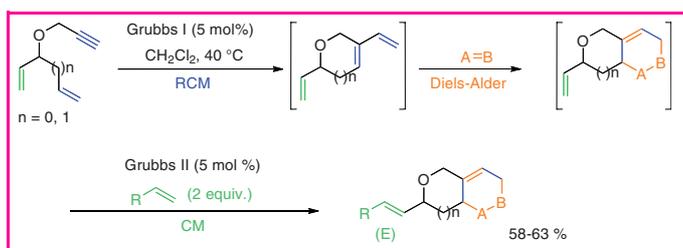


Figure 22 - Réaction séquentielle RCM/Diels-Alder/CM.

Les composés azotés lactames polycycliques sont des motifs structuraux très importants en chimie médicinale, retrouvés par exemple dans la structure de la camptothécine. Afin de préparer de tels motifs, une voie d'accès en « un pot », impliquant successivement une cyclisation par métathèse, la migration de la nouvelle double liaison induite par un complexe [Ru-H], généré par addition d'hydrures, suivie d'une réaction de cyclisation radicalaire 5-exo-trig initiée par le réactif TMS₃SiH a été développée [45] (figure 23).

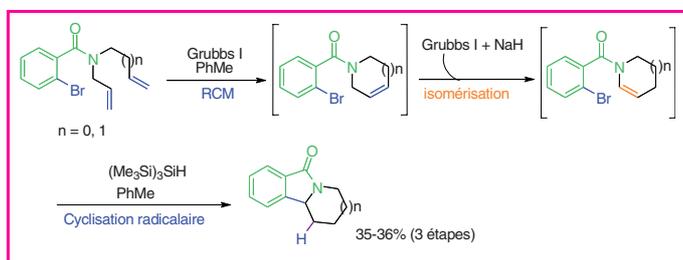


Figure 23 - Processus séquentiel RCM/isomérisation/cyclisation radicalaire.

En conclusion, les conditions douces des réactions de métathèse et la tolérance des catalyseurs disponibles vis-à-vis de nombreuses fonctionnalités permettent de les associer à de multiples processus accroissant encore leur potentiel en synthèse. Nous nous employons à développer

désormais ce champ d'investigation et à l'appliquer à la synthèse totale de molécules d'intérêt biologique.

Réactions multicomposants

Les réactions multicomposants (RMC) sont définies comme des processus associant au moins trois réactifs en une opération chimique unique pour conduire à la formation d'un seul produit incorporant la majorité des atomes présents dans les substrats. L'efficacité des RMC, qui conduisent à une grande complexité moléculaire en créant sélectivement plus de deux liaisons en une étape, leur permet de répondre à plusieurs des principes de la chimie verte. Les exigences de la synthèse en termes d'environnement, de coût de revient, de simplicité de mise en œuvre et de diversité structurale donnent toute leur valeur aux RMC et en font un outil précieux dans l'arsenal du chimiste. Après un développement inégal depuis leur découverte il y a plus d'un siècle, les RMC, dont un des célèbres exemples est la réaction de Ugi à quatre composants (figure 24), connaissent actuellement un essor important [46].

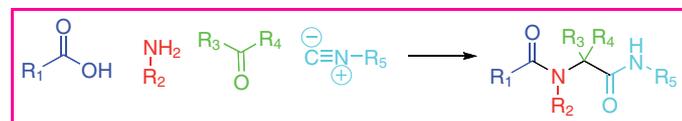


Figure 24 - Schéma généralisé de la réaction de Ugi (1959).

Les réactions de cycloaddition, réputées pour leur convergence et leur économie d'atomes (voir p. 17, le paragraphe sur les cycloadditions [2+1]), sont des processus attractifs pour le développement de nouvelles RMC. Dans ce contexte, une méthodologie de synthèse originale, basée sur des réactions de cycloadditions [4+2]/[3+2] multicomposants à partir d'aromatiques nitrés **7** (figure 25) a été développée [47]. En effet, le dérivé **7**, électroniquement appauvri, réagira préférentiellement avec un alcène riche en électrons **8**, dans une cycloaddition [4+2] à demande électronique inverse, pour conduire aux nitronates intermédiaires **10**. Ces derniers étant des dipôles enrichis électroniquement, ils se condenseront préférentiellement sur les alcènes appauvris **9** dans l'étape de cycloaddition [3+2] pour conduire, en une étape cascade, à des nitrosoacétals polycycliques **11** possédant un centre quaternaire et une stéréochimie définie en jonction de cycle. L'aromaticité des précurseurs, bien que très fortement désactivante pour la réaction, a le double intérêt de faire intervenir des dérivés aisément accessibles et de conduire à des composés polycycliques désaromatisés, hautement fonctionnalisés et originaux. L'activation de la réaction de cycloaddition

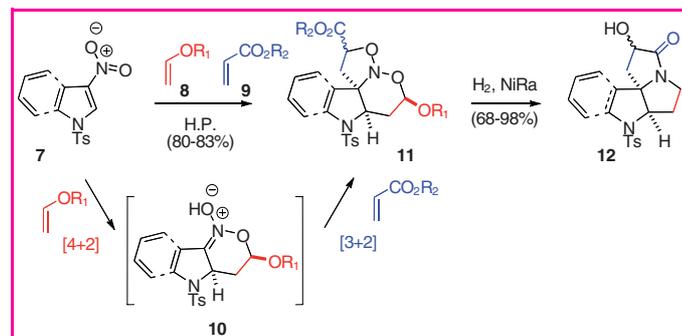


Figure 25 - Cycloaddition multicomposant [4+2]/[3+2] et réduction des adduits (H.P. : haute pression).

[4+2]/[3+2] par les hautes pressions s'est avérée être la méthode la plus efficace pour réaliser la séquence, limitant la formation de produits de dégradation et permettant de l'effectuer dans des conditions économes en énergie. La réduction de ces composés **11** permet ensuite, dans une deuxième séquence cascade impliquant la coupure des liaisons N-O, la formation puis la réduction d'une imine et la lactamisation, de conduire directement aux pyrrolidones **12**. Ces deux étapes de synthèse permettent ainsi d'accéder très rapidement à une gamme de composés polycycliques originaux [47] pouvant s'avérer utiles pour la synthèse de composés d'intérêt biologique et de catalyseurs chiraux à structure polycyclique rigide (figure 25).

Réactions à plus faible impact environnemental

La chimie organique moléculaire est une composante fondamentale de l'industrie chimique et pharmaceutique. Le développement, au cours des cinquante dernières années, de nombreuses méthodes de synthèse a ainsi concouru au développement, à la découverte et à l'élaboration de nouvelles molécules, bases de la pharmacopée moderne. Minimiser l'impact environnemental de ces réactions est donc un enjeu majeur d'une chimie moléculaire verte.

Couplages pallado-catalysés sans phosphines

Les motifs sous-structuraux aryl-aryl sont présents dans de nombreux composés d'origine naturelle, pharmaceutiques, agrochimiques, et également dans certains matériaux. Parmi les stratégies de synthèse de ces unités, la réaction de couplage pallado-catalysée de Suzuki-Miyaura est devenue l'une des voies d'accès les plus étudiées pour la construction de dérivés biaryles non symétriques. La popularité de ce couplage repose notamment sur l'utilisation d'organoboranes aromatiques relativement peu toxiques et facilement manipulables compte tenu de leur stabilité. Cependant, les systèmes catalytiques homogènes utilisés classiquement pour cette réaction sont, la plupart du temps, construits à partir de complexes phosphines-palladium sensibles à l'humidité et à l'air et nécessitent donc des conditions d'utilisation sous atmosphère inerte. Ce facteur limitant a suscité un intérêt croissant pour la recherche de nouveaux ligands du palladium plus faciles à utiliser. Dans ce contexte, une nouvelle série de ligands 1,4-bidentés de type 2-(2-aryl)pipéridines a été développée [48] (figure 26).

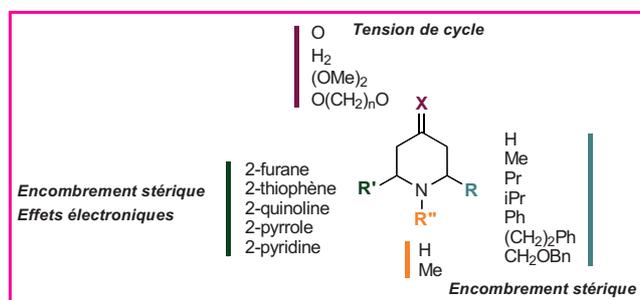


Figure 26 - Diversité structurale des ligands bidentés étudiés.

Validée par la synthèse préalable d'alcaldes variés [49-50], une voie de synthèse de pipéridines 2,6-*cis*-disubstituées a été développée et a permis d'élaborer une bibliothèque de composés permettant d'étudier l'influence de différents

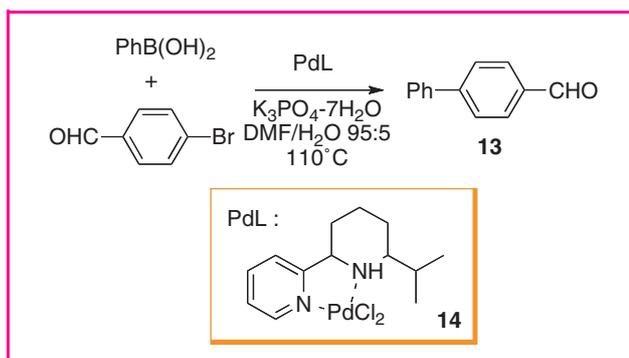


Figure 27 - Réaction type utilisée pour le criblage des propriétés catalytiques des complexes.

paramètres sur l'activité des complexes de palladium correspondants. Les propriétés catalytiques des complexes de palladium de ces différents ligands ont ensuite été évaluées dans une réaction modèle de couplage (figure 27) afin d'identifier le meilleur système.

Ainsi, cette étude a permis d'identifier le complexe **14** comme étant le meilleur système catalytique [51] et permet notamment d'obtenir le composé **13** en 30 minutes à plus de 90 % de rendement en utilisant une faible charge catalytique de 6×10^{-3} % molaire. Afin de contribuer à la réduction de l'impact environnemental de cette réaction, ce complexe est désormais utilisé pour la mise au point d'un système catalytique robuste permettant d'effectuer la réaction dans l'eau.

Vers un procédé industriel d'oxydation propre d'alcools : oxydation électrocatalytique du glucose

L'oxydation chimique d'alcools et de polyols, en particulier de sucres, est souvent un processus utilisant des réactifs agressifs et/ou générant des sous-produits pénalisant les procédés. Pour pallier ces inconvénients, une méthode d'oxydation électrocatalytique de sucre en phase aqueuse a été développée permettant d'éviter les oxydants classiques, les solvants organiques et les rejets importants de sels minéraux. L'oxydation chimique du D-glucose en acide glucarique est largement décrite soit par action de l'oxygène, seul ou en combinaison, soit par des oxydants forts tels que l'acide nitrique, le dioxyde d'azote, l'eau oxygénée, l'ozone..., en présence ou non de catalyseurs. Dans tous les cas, l'oxydation se fait avec de mauvais rendements et une dégradation importante. À partir des années 1960, la découverte des propriétés redox du radical libre 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) a permis l'oxydation d'alcools de manière non dégradante et chimiosélective (primaire/secondaire). Cette méthode a pu être appliquée avec succès aux sucres, et en particulier au glucose en utilisant le système TEMPO/NaBr/NaOCl.

Ce procédé est devenu propre en remplaçant le système chimique NaOCl/NaBr par l'oxydation anodique sur feutre de graphite en présence de quantités catalytiques de TEMPO (figure 28) [52].

Ainsi, l'oxydation de l' α -D-O-méthylglucopyranoside en acide α -D-O-méthylglucopyranuronique **15** (figure 29) a été réalisée avec un rendement supérieur à 95 % dans les conditions suivantes : glucoside 20 mmoles ; TEMPO 0,5 mmole ; anode en feutre de graphite (90 cm²) ; cathode en feutre d'acier inoxydable (50 cm²) ; 5 °C ; pH 12,2 ;

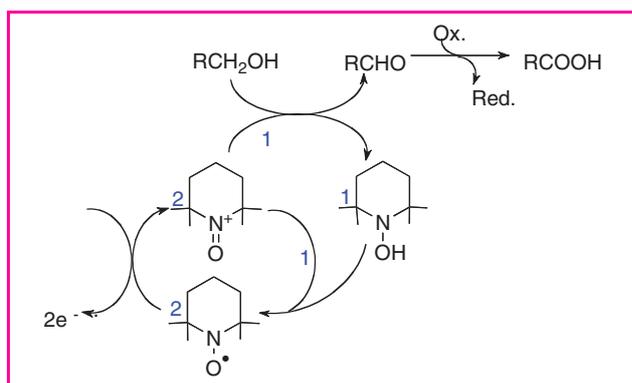


Figure 28 - Cycle d'oxydation électrocatalytique d'alcools par le TEMPO.

intensité imposée 600 mA. Dans les mêmes conditions, l'acide glucarique **16** est obtenu avec un rendement supérieur à 90 % si l'on travaille à pH 13,5 (figure 29).

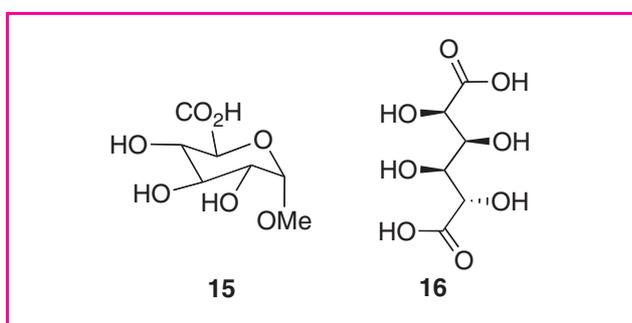


Figure 29 - Produits d'oxydation électrocatalysée.

En milieu moins basique, certains produits classiques de suroxydation de l'acide glucarique apparaissent (acides oxalique, tartronique, tartrique...), ainsi qu'un composé inconnu dont l'analyse chimique a révélé une structure nouvelle de triacide en C6 nommé acide maribersonique **17**. Diverses études RMN et isotopiques sur des dérivés du glucose marqués au ^{13}C ont permis de déterminer la structure chimique et la stéréochimie de cette molécule inconnue, ainsi que de proposer un mécanisme réactionnel pour le réarrangement observé (figure 30).

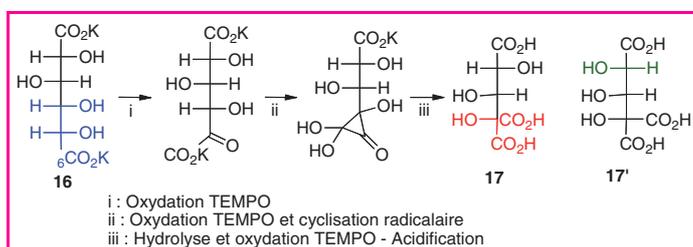


Figure 30 - Réarrangement oxydant électrochimique.

L'étape clé du réarrangement électrochimique consiste en la cyclisation de l'acide 5-cétoglucarique *via* un radical formé en α de la cétone intermédiaire. Dans la mesure où l'acide glucarique peut aussi s'oxyder en position 2, l'acide Maribersonique comporte un second diastéréoisomère minoritaire **17'** (rapport diastéréoisomérique 8/2). Compte tenu de l'originalité de la molécule et des propriétés généralement associées aux polyacides polyhydroxylés, tout

autant que du mode de préparation « propre » sur le plan chimique, l'acide maribersonique et sa préparation par voie d'oxydation électrochimique ont été brevetés [53].

Vers l'utilisation de métaux moins toxiques (Cu, Fe) en catalyse homogène

Les spécifications de plus en plus strictes, visant à éliminer les traces d'espèces métalliques dans les produits finaux (notamment les médicaments), ont conduit les laboratoires à s'intéresser à la catalyse par des métaux moins toxiques comme le cuivre ou le fer.

Les couplages classiques de type Ullmann basés sur l'utilisation du cuivre sont bien connus depuis le début du XX^e siècle. Ces réactions, qui permettent la formation de liaisons C-N, C-O, C-C, C-S ou C-P, ont l'inconvénient de nécessiter des quantités stœchiométriques de cuivre et des températures réactionnelles extrêmement élevées. Au début des années 2000, des travaux pionniers ont permis de réaliser les couplages d'Ullmann à l'aide de quantités catalytiques de cuivre dans des conditions plus douces en température [54]. Ces travaux ont été à la base de ce qu'il est convenu maintenant d'appeler « la renaissance du cuivre », qui s'est traduite par la parution de centaines d'articles sur le sujet. Les raisons de ce succès, outre le très large champ d'applications de la catalyse au cuivre, résident dans le fait que ce métal, peu cher et peu toxique, a apporté une alternative très compétitive aux systèmes concurrents existants basés sur l'utilisation de métaux nobles, souvent excessivement coûteux et toxiques, tels que le palladium. Dans ce cadre, l'utilisation de complexes du fer comme outils potentiels en synthèse organique est actuellement explorée. L'emploi de ce métal très peu cher et non toxique est parfaitement en phase avec le concept de chimie verte. Ses propriétés intrinsèques, telles que par exemple son acidité de Lewis et les faciles changements de degré d'oxydation des dérivés correspondants, ont récemment permis au fer de prouver son efficacité dans de nombreux systèmes catalytiques (additions, réductions...). Ainsi, une catalyse coopérative bi-métallique Cu-Fe a permis l'arylation de différents nucléophiles carbonés, azotés ou oxygénés, en faisant intervenir pour la première fois le fer dans ce type de couplage (figure 31) [55]. Ce résultat a ensuite conduit au développement de systèmes catalytiques

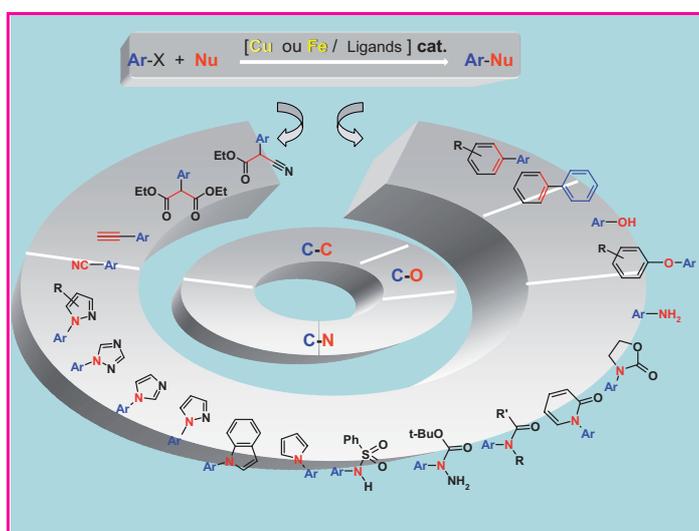


Figure 31 - Formation de liaisons C-C, C-O ou C-N catalysés au cuivre ou au fer.

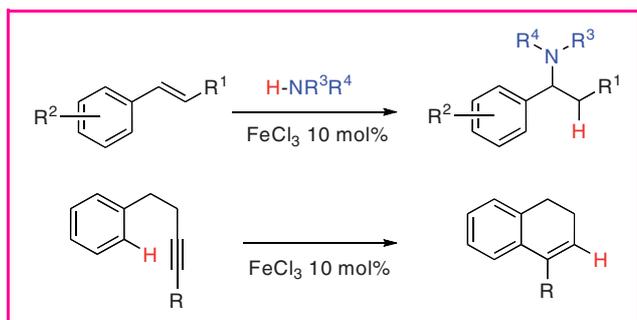


Figure 32 - Hydroamination et hydroarylation catalysées par du fer(III).

utilisant seulement du fer, notamment dans l'arylation de phénols à partir d'iodures de phényle [56].

Le fer peut également être utilisé pour ses propriétés π -acide [57] qui vont permettre d'activer des systèmes insaturés comme des doubles et des triples liaisons et autoriser ainsi l'addition de nucléophiles variés. Des réactions d'hydroamination [58] de dérivés styréniques et d'hydroarylation [59] d'alcyne (à 100 % d'économie d'atomes), qui utilisaient jusqu'alors des métaux nobles (Au, Pt...), ont pu être réalisées en présence de quantités catalytiques de fer(III) (figure 32).

Alternatives aux solvants organiques

Les réactions en chimie fine nécessitent généralement l'utilisation de solvants organiques qui vont permettre à la fois d'assurer la « mise en contact » des réactifs, de stabiliser les états de transition, et d'ajuster la viscosité et la polarité du milieu réactionnel, permettant ainsi d'affiner la réactivité et la sélectivité des réactions. Malheureusement, ces solvants présentent de nombreux inconvénients, notamment une toxicité élevée et une forte inflammabilité. Une des priorités de la chimie organique consiste donc à remplacer, voire éliminer, les solvants organiques membres de la famille des COV (composés organiques volatils). Les liquides ioniques, l'eau, les fluides supercritiques ou encore les réactions sans solvants sont considérés comme les alternatives les plus prometteuses dans ce domaine.

Les liquides, tags et matériaux ioniques

Les liquides ioniques sont ininflammables, peu toxiques et possèdent des tensions de vapeur quasi nulles (ils ne sont pas volatils, ce qui prévient donc toute pollution atmosphérique), ce qui permet de les recycler. Il est également possible de moduler à l'infini les propriétés physiques de ces solvants synthétiques et il est donc envisageable dans un avenir proche de définir un solvant idéal pour une réaction donnée. Une autre application de ces liquides ioniques concerne l'élaboration de systèmes catalytiques réutilisables, en fonctionnalisant les catalyseurs par des « tags » (étiquettes) ioniques. Cette étiquette ionique va agir comme une sorte de support « moléculaire » permettant d'isoler le catalyseur après réaction tout comme les supports polymères ou minéraux. Des applications vers la synthèse de catalyseurs de métathèse recyclables, la synthèse de ligands recyclables pour la catalyse asymétrique ou des matériaux catalytiques ont été développées dans les laboratoires des écoles de la Fédération Gay-Lussac.

La métathèse d'oléfines est un outil puissant dans la chimie organique (voir p. 18 dans le paragraphe sur

l'économie d'étapes pour la synthèse de molécules bioactives). Bien que le prix Nobel de chimie 2005 ait été attribué aux pionniers qui ont développé cette réaction – Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock –, les potentialités considérables qu'elle offre restent encore sous-exploitées, notamment dans la valorisation des agroressources (fabrication de molécules à forte valeur ajoutée à partir d'huiles végétales ou d'essences terpéniques). En effet, cette réaction présente un certain nombre de faiblesses qui n'ont pas encore été résolues. L'utilisation de charges catalytiques élevées (5 à 20 mol%) freine ses applications industrielles et est limitante à terme car le métal qui constitue les catalyseurs de métathèse (le ruthénium) est présent en quantité limitée sur Terre. D'autre part, la présence de résidus métalliques dans les produits finaux pose problème aux industries pharmaceutiques, cosmétiques et agroalimentaires car le ruthénium est un métal biologiquement actif. De nombreux progrès restent à faire pour que cette puissante réaction de la synthèse organique devienne plus « éco-compatible » [60]. Dans ce contexte de développement durable, les recherches s'orientent actuellement vers l'élaboration de nouveaux complexes de ruthénium plus actifs, hautement recyclables et peu polluants [61]. Parmi différentes applications, notamment en milieu ionique [62-63], la valorisation des molécules issues de ressources renouvelables est un enjeu scientifique et économique. Ainsi, une chimiothèque de complexes à motifs aminocarbonyl **18** [64] et/ou ioniques **19** [65] a été récemment synthétisée (figure 33). Leurs évaluations dans diverses métathèses d'oléfines (eq. 1 et 2) ont démontré leurs forts potentiels dans ce domaine permettant de combiner un large panel d'activités, un taux de recyclage très attractif (plus de 15 cycles en solvant ionique, eq. 1) et de très faibles teneurs en ruthénium résiduel (< 2 ppm). Ces résultats sont d'autant plus prometteurs qu'ils ont été obtenus à de très faibles charges catalytiques (de 1 à 0,01 mol%); ils représentent une avancée significative vouée à une métathèse d'oléfines plus éco-compatible, sensible aux exigences d'un futur proche. Ces thématiques ont conduit à la création de la start-up Ω^{CAT} SYSTEM®, qui a reçu en 2009 le prix de la création d'entreprise de technologies innovantes (catégorie Émergence) du Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche [66].

Une autre application des liquides ioniques concerne l'immobilisation de ligands énantiomériquement purs pour la catalyse asymétrique. En particulier, la synthèse de sels d'imidazolium fonctionnalisés par des sous-structures camphro-sulfonamide et (S)-binaphtol **20** et **21** a été entreprise [67-68]. L'utilisation de ces sels en catalyse asymétrique a mis à jour des propriétés catalytiques comparables à celles des analogues non ioniques en termes d'activité et de sélectivité, ce qui prouve que l'étiquette ionique n'intervient pas dans le cycle réactionnel. En outre, les auxiliaires chiraux ioniques sont parfaitement réutilisables jusqu'à cinq cycles catalytiques sans modification de leurs propriétés catalytiques. La caractérisation des auxiliaires chiraux après plusieurs cycles catalytiques a également confirmé la stabilité des sels d'imidazolium sous les conditions réactionnelles.

L'utilisation de liquides ioniques fonctionnalisés (figure 34) en extraction liquide-liquide a également été étudiée [69]. Le sel d'imidazolium contenant des sous-structures hydroxy-benzylamine **22** montre des propriétés physiques appropriées (viscosité, non-miscibilité à l'eau...) qui permettent la mise en œuvre des processus d'extraction liquide-liquide avec ce

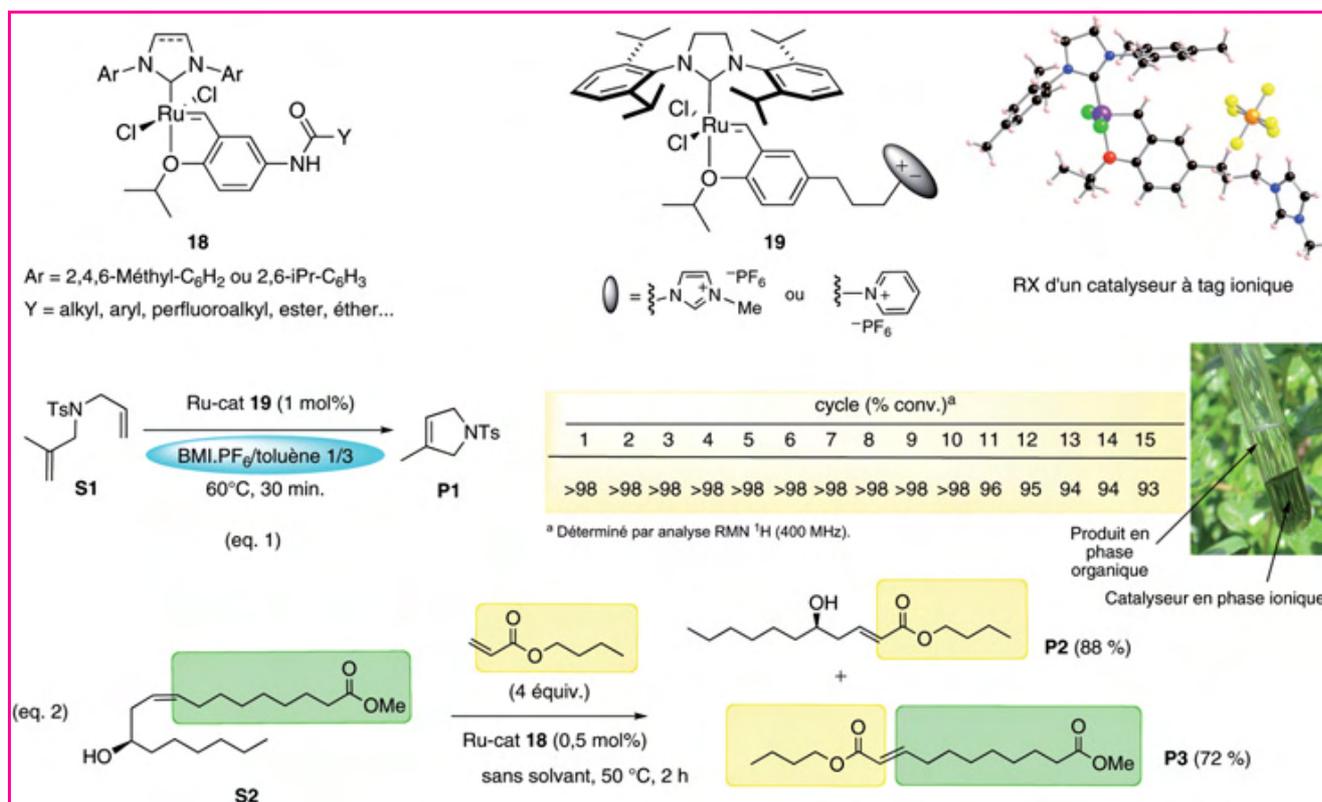


Figure 33 - Des réactions de méthathèse éco-compatibles.

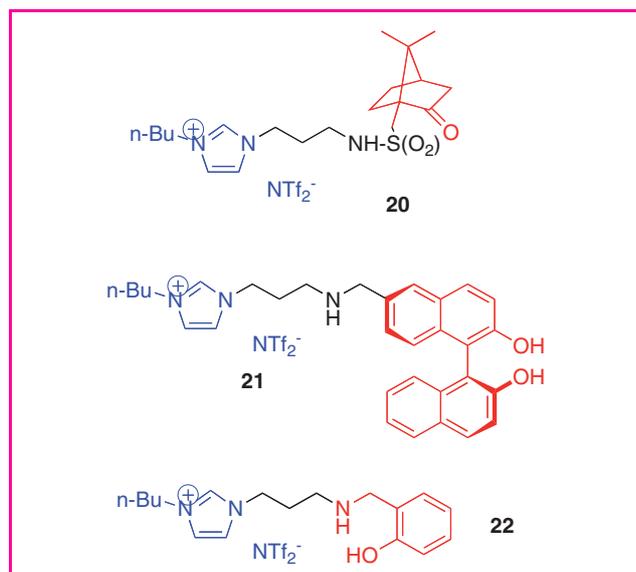


Figure 34 - Liquides ioniques fonctionnalisés par des groupements complexants.

liquide ionique soit à l'état pur, soit dilué dans un autre liquide ionique (BUMIM-NTf₂). Ces systèmes se sont avérés efficaces pour l'extraction de l'américium(III), ce qui montre le potentiel des liquides ioniques dans le domaine de la séparation. Actuellement, les phases ioniques supportées sur silice nanostructurée sont étudiées afin de mettre en jeu des synergies entre la phase ionique et le support polaire et rigide qui est la silice [70].

Une dernière application concerne le développement de matériaux catalytiques qui associent un biopolymère (chitosane) issu des déchets de la mer (carapace des crustacés) comme support [71] et une couche multiple de

liquide ionique dans laquelle est solubilisé le catalyseur homogène (figure 35). Le matériau catalytique est préparé par simple adsorption d'une faible quantité de liquide sur le biopolymère support. Bien que le matériau soit solide, le catalyseur est ancré dans la phase liquide ionique et se comporte comme un catalyseur homogène.

Outre son appartenance aux bioressources, l'avantage du chitosane comme support réside dans sa facilité de mise en forme (billes, films, éponges, membranes, fibres...) permettant d'accéder à des structures méso- ou macroporeuses. Le liquide ionique utilisé, un sel d'imidazolium, permet d'ancrer efficacement le catalyseur et d'éviter la fuite de métal, tout en assurant une bonne solubilisation du substrat et du réactif.

Ces matériaux catalytiques nommés « BioPSIL » (figure 36) ont été évalués dans la réaction modèle de Tsuji-Trost catalysée au palladium, une réaction clé pour la construction de liaisons C-C. En jouant sur les paramètres catalytiques (quantité de métal, concentration en liquide ionique...) et sur la mise en forme du support, des propriétés catalytiques tout à fait remarquables ont été obtenues avec ces nouveaux catalyseurs : amélioration de la cinétique de la réaction (conversion totale en quelques minutes), excellents rendements (97 %) et stéréosélectivités (98 % ee), recyclage efficace du système catalytique pendant plus d'une quinzaine de cycles [72]. Ces matériaux catalytiques ont de plus montré une stabilité tout à fait exceptionnelle dans le temps : ils ont pu être réutilisés après abandon pendant plusieurs semaines sans diminution de l'activité catalytique et le changement de substrat n'a pas conduit à une contamination du produit.

Ces nouveaux matériaux catalytiques qui combinent les avantages des catalyseurs homogènes (forte activité et sélectivité) et hétérogènes (facilité de séparation du couple produit/catalyseur, recyclage et réutilisation aisée du catalyseur) permettent la valorisation d'un déchet de la mer

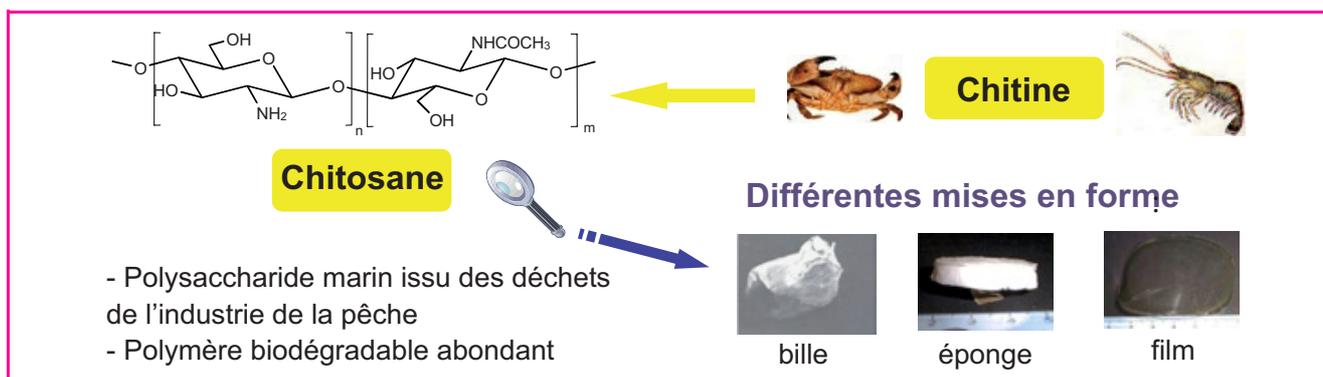


Figure 35 - Un polymère naturel pour la catalyse : le chitosane.

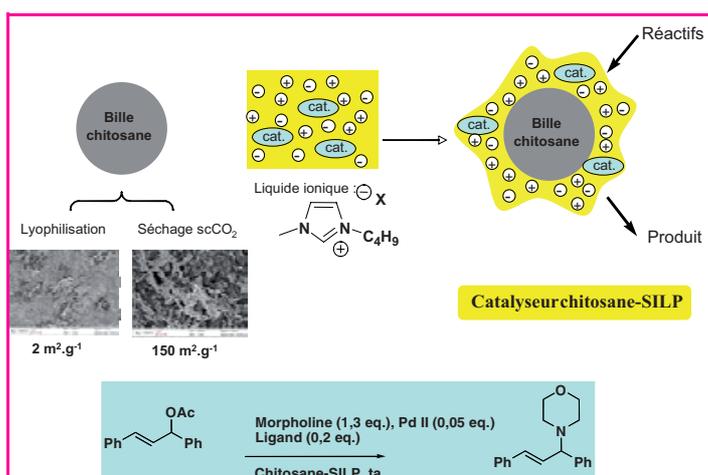


Figure 36 - Catalyseurs « BioPSIL » à base de chitosane et de liquides ioniques : application à la réaction de Tsuji-Trost (ta : température ambiante).

(chitosane), d'un solvant non volatil en très faible quantité (liquide ionique) et peuvent être recyclés et réutilisés dans de nombreux cycles sans perte d'activité, contribuant ainsi au développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

Réactions dans l'eau

Depuis la découverte en 1976 par Emile Kunz du ligand hydrosoluble TPPTS, triphénylphosphine sulfonée, et son application en hydroformylation du propène, un engouement particulier s'est porté vers d'autres applications de l'utilisation de ce ligand ou d'autres ligands hydrosolubles en catalyse biphasique, l'avantage étant la séparation phase aqueuse contenant le catalyseur/phase organique contenant le produit. Ceci permet de travailler en continu comme dans le procédé de Rhône Poulenc-Ruhrchemie où l'aldéhyde formé décante du milieu réactionnel. Ce principe de mise en solution aqueuse du catalyseur a été mis à profit dans une réaction d'hydroformylation appliquée à des oléfines grasses, par l'entremise de cyclodextrines agissant en tant qu'agent de transfert de phase (figure 37).

Ces recherches sont actuellement poursuivies dans l'utilisation en catalyse biphasique des cyclodextrines en solution aqueuse, et l'étude fondamentale des phénomènes mis en jeu, qui sont du ressort de la chimie supramoléculaire [59, 73-74]. Une autre approche de chimie « verte » dans l'eau s'est orientée vers la synthèse de détergents biodégradables. Celle-ci a concerné dans un premier temps

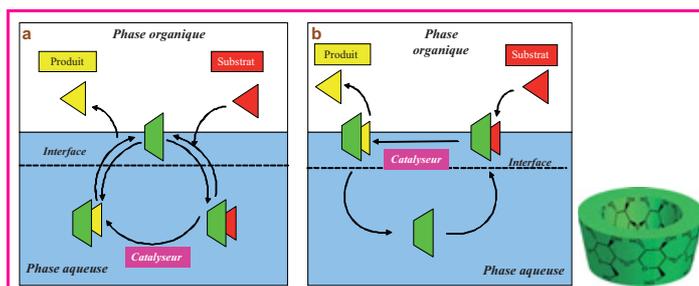


Figure 37 - Principe de la catalyse biphasique utilisant les cyclodextrines en tant qu'agent de transfert.

la réaction de télomérisation du saccharose avec le butadiène en présence de complexes de palladium modifiés par la TPPTS, où il a pu être montré que la réaction se faisait en C^8 [75] (figure 38). Ce type de transformation est actuellement étendu à d'autres polyols, tels le glycérol et l'isosorbide, pour la synthèse de composés amphiphiles biodégradables. Notons que ces réactions ne forment pas de co-produit, ce qui est d'autant plus bénéfique sur le plan environnemental (100 % d'économie d'atomes).

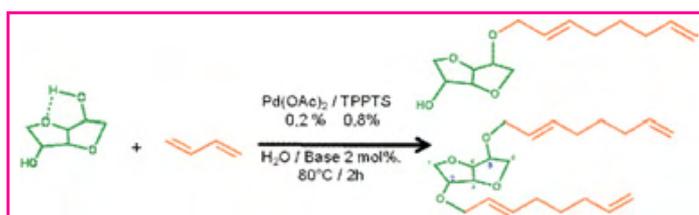


Figure 38 - Synthèse « verte » de détergents biodégradables.

Conclusion et perspectives

La chimie organique vit actuellement une révolution verte qui vise globalement à prévenir et à éliminer les déchets « à la source » en développant une chimie intrinsèquement plus propre et plus sûre. Le développement de cette nouvelle chimie organique, sous-tendue par une pression réglementaire accrue, est accompagné par une demande croissante de nouvelles molécules hautement fonctionnalisées pour la santé et la chimie fine. Ces défis synthétiques constituent une formidable opportunité pour inventer une nouvelle chimie organique verte, pour laquelle les laboratoires des écoles de la Fédération Gay-Lussac seront sans nul doute des acteurs majeurs.

Références

- [1] Anastas P.T., Warner J.C., *Green chemistry theory and practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [2] Trost B.M., The atom economy – A search for synthetic efficiency, *Science*, **1991**, *254*, p. 1471.
- [3] Baudoin O., Herrbach A., Guéritte F., The palladium-catalyzed C-H activation of benzylic gem-dialkyl groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5736.
- [4] Hitce J., Retailleau P., Baudoin O., Palladium-catalyzed intramolecular C(sp³)-H functionalization: Catalyst development and synthetic applications, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 792.
- [5] Chaumontet M., Piccardi R., Audic N., Hitce J., Peglion J.-L., Clot E., Baudoin O., Synthesis of benzocyclobutenes by palladium-catalyzed C-H activation of methyl groups: method and mechanistic study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 15157.
- [6] Chaumontet M., Piccardi R., Baudoin O., Synthesis of 3,4-dihydroisoquinolines by a C(sp³)-H activation/electrocyclization strategy: total synthesis of coralydine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 179.
- [7] Michelet V., Toulec P.Y., Genet J.-P., Cycloisomerization reactions of 1,n-enynes: challenging metal-catalyzed rearrangements and mechanistic insights, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 4268.
- [8] Genin E., Antoniotti S., Michelet V., Genet J.-P., An Ir^I-catalyzed exo-selective tandem cycloisomerization/hydroalkoxylation of bis-homopropargylic alcohols at room temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 4949.
- [9] Antoniotti S., Genin E., Michelet V., Genet J.-P., Highly efficient access to strained bicyclic ketals via gold-catalyzed cycloisomerization of bis-homopropargylic diols, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 9976.
- [10] Genin E., Toulec P. Y., Antoniotti S., Brancour C., Genet J.-P., Michelet V., Room temperature Au(I)-catalyzed exo-selective cycloisomerization of acetylenic acids - An entry to functionalized γ -lactones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 3112.
- [11] Neatu F., Li Z., Richards R., Toulec P.Y., Genet J.-P., Dumbuya K., Gottfried J.M., Steirück H.-P., Pârulescu V.I., Michelet V., Heterogeneous gold catalysts for efficient access to functionalized lactones, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 9412.
- [12] Toulec P.Y., Blarre T., Michelet V., Mimicking polyolefin carbocyclization reactions: gold-catalyzed intramolecular phenoxy cyclization of 1,5-enynes, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, p. 2888.
- [13] Genin E., Toulec P.Y., Leseurre L., Genet J.-P., Michelet V., Room temperature Au(I)-catalyzed C-C bond formations via a tandem Friedel-Crafts' type addition/carbocyclization reaction process, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 7427.
- [14] Leseurre L., Toulec P.Y., Genet J.-P., Michelet V., Gold-catalyzed hydroamination/cycloisomerization reaction of 1,6-enynes, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, p. 4049.
- [15] Toulec P.Y., Chao C.-M., Chen Q., Gladiali S., Genet J.-P., Michelet V., Enantioselective platinum-catalyzed tandem hydroarylation-cycloisomerization of 1,6-enynes, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *15*, p. 1319.
- [16] Chao C.-M., Vitale M., Toulec P.Y., Genet J.-P., Michelet V., Asymmetric gold-catalyzed hydroarylation/cyclization reactions, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, p. 1319.
- [17] Duprat de Paule S., Jeulin S., Ratovelomanana-Vidal V., Genet J.-P., Champion N., Dellis P., Synthesis and molecular modeling studies of SYNPHOS[®], a new, efficient diphosphane ligand for Ruthenium-catalyzed asymmetric hydrogenation, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, *10*, p. 1931.
- [18] Duprat de Paule S., Jeulin S., Ratovelomanana-Vidal V., Genet J.-P., Champion N., Dellis P., Difluorophos, an electron-poor diphosphane: a good match between electronic and steric features, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 320.
- [19] Roche C., Labeeuw O., Haddad M., Ayad T., Genet J.-P., Ratovelomanana-Vidal V., Phansavath P., Synthesis of *anti*-1,3-diols through RuCl₂/PPh₃-mediated hydrogenation of β -hydroxy ketones: an alternative to organoboron reagents, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *23*, p. 3977.
- [20] Pautigny C., Jeulin S., Ayad T., Zhang Z., Genet J.-P., Ratovelomanana-Vidal V., Convenient general asymmetric synthesis of Roche ester derivatives through catalytic asymmetric hydrogenation: steric and electronic effects of ligands, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, p. 2525.
- [21] Tadaoka H., Cartigny D., Nagano T., Gosavi T., Ayad T., Genet J.-P., Ohshima T., Ratovelomanana-Vidal V., Mashima K., Unprecedented halide dependence on catalytic asymmetric hydrogenation of 2-aryl- and 2-alkyl-substituted quinolinium salts using Ir-DIFLUORPHOS halide complexes, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*(39), p. 9990.
- [22] Genet J.-P., Asymmetric catalytic hydrogenation. Design of new Ru catalysts and chiral ligands: from laboratory to industrial applications, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, p. 908.
- [23] Roche C., Desroy N., Haddad M., Phansavath P., Genet J.-P., Ruthenium-SYNPHOS-catalyzed asymmetric hydrogenations: an entry to highly stereoselective synthesis of the C15-C30 subunit of dolabellide A, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, p. 3911.
- [24] Tone H., Buchotte M., Mordant C., Guittet E., Ayad T., Ratovelomanana-Vidal V., Asymmetric total synthesis and stereochemical revision of gymngiamide, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, p. 1995.
- [25] Agbossou-Niedercorn F., Suisse I., The aminophosphine-phosphinite ligands and derivatives. Synthesis, coordination chemistry and catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *242*, p. 145.
- [26] Mortreux A., Petit F., Buono G., Peiffer G., Preparation of chiral ligands from amino acids, applications to catalytic asymmetric synthesis – A review, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1987**, *4*, p. 631.
- [27] Blanc C., Hannedouche J., Agbossou-Niedercorn F., Two-fold amino acid based chiral aminophosphine-oxazolines and use in asymmetric allylic alkylation, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, p. 6469.
- [28] Blanc C., Agbossou-Niedercorn F., Chiral aminophosphine-oxazoline auxiliaries applied to the copper-catalyzed enantioselective 1,4 addition to enones, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, p. 757.
- [29] Devocelle M., Mortreux A., Agbossou F., Dormoy J.-R., Alternative synthesis of the chiral atypical β -adrenergic phenylethanolaminotetraline agonist SR58611A using enantioselective hydrogenation, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, p. 4551.
- [30] Blanc C., Agbossou-Niedercorn F., Nowogrocki G., Efficient enantioselective hydrogenation of arylimines using aminophosphine-oxazoline iridium catalysts, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, p. 2159.
- [31] Ackermann L., Air- and moisture-stable secondary phosphine oxides as preligands in catalysis, *Synthesis*, **2006**, p. 1557.
- [32] Leyris L., Bigeault J., Nuel D., Giordano L., Buono G., Enantioselective synthesis of secondary phosphine oxides from (*R*_p)-(-)-menthyl hydrogenophenylphosphinate, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, p. 5247.
- [33] Bigeault J., Giordano L., Buono G., [2 + 1] Cycoaddition of terminal alkynes to norbornene derivatives catalyzed by palladium complexes with phosphinous acid ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 4753.
- [34] Bigeault J., Giordano L., de Riggi I., Gimbert Y., Buono G., Platinum(II)-coordinated phosphinous acid-catalyzed. Alkylidenecyclopropanation of bicyclicalkenes with terminal alkynes, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, p. 3567.
- [35] Martin J., Lasne M.-C., Plaquevent J.-C., Duhamel L., Enantioselective protonation of amide enolates derived from piperidine-2-carboxylic acid, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 7181.
- [36] Blanchet J., Baudoux J., Amere M., Lasne M.-C., Rouden J., Asymmetric malonic and acetoacetic acid syntheses - A century of enantioselective decarboxylative protonations, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, p. 5493.
- [37] Seitz T., Baudoux J., Bekolo H., Cahard D., Plaquevent J.-C., Lasne M.-C., Rouden J., Organocatalyzed route to enantioenriched pipercolic esters: decarboxylation of an aminomalonate hemiester, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, p. 6155.
- [38] Amere M., Lasne M.-C., Rouden J., Highly enantioselective decarboxylative protonation of α -aminomalonates mediated by thiourea cinchona alkaloid derivatives: access to both enantiomers of cyclic and acyclic α -aminoacids, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, p. 2621.
- [39] Donnard M., Tschamber T., Desrat S., Hinsinger K., Eustache J., Ring-rearrangement metathesis of 3,6-dialkoxy-3,6-dihydro-2H-pyrans, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, p. 1192.
- [40] Donnard M., Tschamber T., Eustache J., Extended RCM-ROM sequences: a novel approach to polyunsaturated trisaccharides, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, p. 7325.
- [41] Virolleaud M.A., Bressy C., Piva O., A straightforward synthesis of (E)- δ -alkenyl- β , γ -unsaturated δ -lactones by a tandem ring-closing/cross-coupling metathesis process, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, p. 8081.
- [42] Virolleaud M.A., Piva O., Domino ring-closing metathesis/intramolecular transfer of an alkenyl subunit: a direct formation of functionalized butenolides and pyrones from α,β - and β,γ -unsaturated esters, *Synlett*, **2004**, p. 2087.
- [43] Virolleaud M.A., Piva O., Selective formation of dihydropyran derivatives by a tandem domino ring-closing metathesis/cross-metathesis, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, p. 1417.
- [44] Virolleaud M.A., Piva O., Tandem sequential ring-closing metathesis/Diels-Alder/cross-metathesis: formation of polycyclic compounds by a new three component reaction, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, p. 1606.
- [45] Bressy C., Menant C., Piva O., Synthesis of polycyclic lactams and sultams by a cascade ring-closure metathesis/isomerization and subsequent radical cyclization, *Synlett*, **2005**, p. 577.
- [46] Zhu J., Bienaymé H., *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [47] Chataigner I., Pietre S.R., Multicomponent domino [4+2]/[3+2] cycloadditions of nitroheteroaromatics: an efficient synthesis of fused nitrogenated polycycles, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, p. 4159.
- [48] Ces travaux ont fait l'objet d'une thèse soutenue par B. Puget et se poursuivent en collaboration avec le Pr D. Prim de l'Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines.
- [49] Ciblat S., Calinaud P., Canet J.-L., Troin Y., A simple synthesis of (+)- and (-)-alkaloid 241D and C-4 epimers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, p. 353.
- [50] Rougnon-Glasson S., Trairat C., Chalard P., Canet J.-L., Troin Y., A β,β -ketoaminoester as a valuable tool for the asymmetric construction of substituted homopipercolic esters: application to a formal synthesis of (+)-calvine, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, p. 1561.
- [51] Puget B., Roblin J.-P., Prim D., Troin Y., New 2-(2-pyridyl)piperidines: synthesis, complexation of palladium and catalytic activity in Suzuki reaction, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, p. 1706.
- [52] Ibert M., Fuertés P., Merbouh N., Fiol-Petit C., Feasson C., Marsais F., Improved preparative electrochemical oxidation of D-glucose to D-glucaric acid, *Electrochimica Acta*, sous presse, doi:10.1016/j.electacta.2009.11.041.
- [53] Marsais F., Feasson C., Queguiner G., Ibert M., Comini S., Gressel J.-M., Processes for preparation of a polycarboxylic composition comprising an

- electrochemical oxidation stage of a monosaccharide composition, Patent WO 2004-027118, **2004**.
- [54] Monnier F., Taillefer M., Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-type coupling reactions, *Angew. Chem.*, **2009**, 48, p. 6594.
- [55] Taillefer M., Xia N., Ouali A., Efficient iron/copper co-catalyzed arylation of nitrogen nucleophiles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 934.
- [56] Xia N., Taillefer M., Copper- or iron-catalyzed arylation of phenols from respectively aryl chlorides and aryl iodides, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, p. 6037.
- [57] Michaux J., Terrasson V., Marque S., Prim D., Wehbe J., Campagne J.-M., Fe(III) catalyzed hydroamination of styrenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, p. 2601.
- [58] Dal Zotto C., Wehbe J., Virieux D., Campagne J.-M., FeCl₃-catalyzed intramolecular hydroarylation of alkynes, *Synlett*, **2008**, p. 2033.
- [59] Leclercq L., Sauthier M., Castanet Y., Mortreux A., Bricout H., Monflier E., Two phase hydroformylation of higher olefins using randomly methylated β -cyclodextrins as mass transfer promoter: a smart solution for preserving the catalytic properties of the rhodium trisulfonated triphenylphosphine catalytic system, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, p. 55.
- [60] Clavier H., Grela K., Kirschning A., Mauduit M., Nolan S.P., Sustainable concepts in olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 6786.
- [61] Rix D., Caijo F., Laurent I., Boeda F., Clavier H., Nolan S.P., Mauduit M., Aminocarbonyl group containing Hoveyda-Grubbs type complexes: synthesis and activity in olefin metathesis transformations, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, p. 4225.
- [62] Sledz P., Mauduit M., Grela K., Olefin metathesis in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, p. 2433.
- [63] Audic N., Clavier H., Mauduit M., Guillemin J.-C., An ionic liquid-supported ruthenium carbene complex: a robust and recyclable catalyst for ring-closing olefin metathesis in ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 9248.
- [64] Clavier H., Caijo F., Borré E., Rix D., Boeda F., Nolan S.P., Mauduit M., Towards long-lifetime metathesis catalysts by tuning the N-heterocycle carbene (NHC) ligand of trifluoroacetamide-activated boomerang Ru-complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, p. 4254.
- [65] Borré E., Caijo F., Crévisy C., Mauduit M., Design of imidazolium and pyridinium-tagged ruthenium pre-catalysts for olefin metathesis in ionic liquids, *Chemistry Today*, **2009**, 27, p. 20.
- [66] Les complexes de la chimiothèque sont disponibles commercialement : www.omcat-system.com.
- [67] Gadenne B., Hesemann P., Moreau J.J.E., Ionic liquids incorporating camphorsulfonamide units for the Ti-promoted asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, p. 8157.
- [68] Gadenne B., Hesemann P., Moreau J.J.E., Easily recoverable BINOL ligand with ionic tag for asymmetric catalysis, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, 16, p. 2001.
- [69] En collaboration avec le groupe d'Isabelle Billard (Strasbourg) et de Gilles Moutiers (Saclay) : Ouadi A., Gadenne B., Hesemann P., Moreau J.J.E., Billard I., Gaillard C., Mekki S., Moutiers G., Task-specific ionic liquids bearing 2-hydroxybenzylamine units: synthesis and americium-extraction studies, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, p. 3074.
- [70] El Kadib A., Hesemann P., Molvinger K., Brandner J., Biolley C., Gaveau P., Moreau J.J.E., Brunel D., Hybrid materials and periodic mesoporous organosilicas containing covalently bonded organic anion and cation featuring MCM-41 and SBA-15 structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 2882.
- [71] Quignard F., Valentin R., Di Renzo F., Aerogel materials from marine polysaccharides, *New J. Chem.*, **2008**, 32, p. 1300.
- [72] Baudoux J., Perrigaud K., Madec P.J., Gaumont A.C., Dez I., Development of new SILP catalysts using chitosan as support, *Green Chem.*, **2007**, 9, p. 1346.
- [73] Monflier E., Frémy G., Castanet Y., Mortreux A., Molecular recognition between chemically modified β -cyclodextrin and dec-1-ene: new prospects for biphasic hydroformylation of water insoluble olefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, p. 2269.
- [74] Revue : Hapiot F., Tilloy S., Monflier E., Cyclodextrins as supramolecular host for organometallic complexes, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, p. 767.
- [75] Pennequin I., Meyer J., Suisse I., Mortreux A., A further application of TPPTS in catalysis: efficient sucrose-butadiene telomerization using palladium catalysts in water, *J. Mol. Catal.*, **1997**, 120, p. 139.



J.-M. Campagne

Jean-Marc Campagne (coordinateur) est professeur, **Peter Hesemann** chargé de recherche, et **Marc Taillefer** directeur de recherche à l'ENSC Montpellier¹. Jean-Marc Campagne a été nommé chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette) en 1998. Depuis 2005, il a migré vers l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier où il a été

nommé professeur en 2007. Ses intérêts scientifiques concernent le développement de nouvelles méthodologies en catalyse asymétrique et leurs applications en synthèse de produits naturels.

Francine Agbossou est directrice de recherche à l'ENSC Lille².

Tahar Ayad, **Phannarath Phansavath** et **Patrick Y. Toullec** sont maîtres de conférences, **Véronique Michelet** et **Virginie Vidal** sont directrices de recherche à Chimie ParisTech³.

Olivier Baudoin et **Olivier Piva** sont professeurs et **Fabienne Fache** est chargée de recherche à CPE Lyon⁴.

Gérard Buono est professeur et **Laurent Giordano** est maître de conférences à l'École Centrale Marseille⁵.

Isabelle Chataigner est maître de conférences, **Christian Feasson** et **Francis Marsais** sont professeurs à l'INSA Rouen⁶.

Christophe Crévisy est maître de conférences et **Marc Mauduit** est chargé de recherche à l'ENSC Rennes⁷/Université Européenne de Bretagne.

Isabelle Dez est maître de conférences, **Annie-Claude Gaumont** professeur, et **Jacques Rouden** professeur de chimie organique à l'ENSI Caen⁸.

Morgan Donnard est doctorant et **Théophile Tschamber** est chargé de recherche à l'ENSC Mulhouse⁹.

André Mortreux est professeur à l'ENSC Lille² et à l'USTL.

Jean-Philippe Roblin est maître de conférences à l'ENSC Clermont-Ferrand¹⁰.

¹ ENSC Montpellier, UMR 5253, Institut Charles Gerhardt, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 05.

Courriel : jean-marc.campagne@enscm.fr

² ENSC Lille, Université de Lille 1, CNRS UMR 8181, Unité Catalyse et Chimie du Solide, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

³ Chimie ParisTech – Laboratoire Charles Friedel, UMR 7223, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

⁴ CPE Lyon, CNRS UMR 5246, Université Lyon 1, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

⁵ École Centrale Marseille, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, CNRS UMR 6263, Case A62, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.

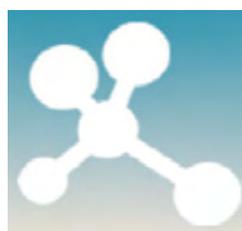
⁶ INSA Rouen, IRCOF, CNRS UMR 6014, Université de Rouen, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex.

⁷ ENSC Rennes, CNRS UMR 6226, CS 50837, Avenue du Général Leclerc, 35708 Rennes Cedex 7.

⁸ ENSI Caen, Université de Caen-Basse Normandie, CNRS UMR 6507, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, 6 boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex.

⁹ ENSC Mulhouse, CNRS UMR 7015, Université de Haute-Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse.

¹⁰ ENSC Clermont-Ferrand, Clermont Université, LCHG EA 987, BP 187, 63174 Aubière Cedex.



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !



Agroressources pour une chimie durable

Françoise Silvestre (*coordinatrice*), Jean-Marie Aubry, Thierry Benvegna, Jocelyne Brendlé, Morgan Durand, Aurélie Lavergne, Christophe Len, Valérie Molinier, Zéphirin Mouloungui, Daniel Plusquellec et Ying Zhu

Résumé La chimie des ressources renouvelables est bien au cœur du développement durable. La biomasse offre une importante source de matières premières, idéales pour le développement de molécules fonctionnelles ou intermédiaires de synthèse telles que le carbonate de glycérol ou le glycidol, les nouveaux tensioactifs biocompatibles et biodégradables à base de sucres, les composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes et les nouveaux solvants et composés hydrotropes dérivés de l'isosorbide.

Mots-clés Ressources renouvelables, chimie verte, molécules fonctionnelles, intermédiaires de synthèse, développement durable.

Abstract **Agro-resources for a sustainable chemistry**
The renewable resources chemistry is well an important part of sustainable development. The biomass offers an important source of raw materials, ideal for the development of functional or intermediate molecules for chemical synthesis such as glycerol carbonate or glycidol, new biocompatible and biodegradable sugar-based surfactants, composites of clay and green algae glycoproteic extract and new solvents and "solvo-surface active" compounds derived from isosorbide.

Keywords Renewable resources, green chemistry, functional and intermediate molecules of synthesis, sustainable development.

La chimie du végétal est bien au cœur du développement durable. Les matières végétales ou agroressources, et plus largement la biomasse terrestre et marine, immense réservoir de molécules simples ou plus élaborées, constituent une source inestimable de matières premières pour une chimie nouvelle associant, dans un juste équilibre, progrès sociétaux, intérêts économiques et faibles impacts environnementaux. L'utilisation de biomasse, en substitution des ressources fossiles, représente bien une voie privilégiée du développement de cette chimie durable.

Ce thème, centré sur l'utilisation de matières premières renouvelables pour le développement de molécules fonctionnelles, intermédiaires de synthèses ou synthons, est illustré dans la suite de cet article autour de quatre grands sujets : la chimie du glycérol, les nouveaux tensioactifs synthétisés à partir de matières premières végétales d'origine agricole ou marine, les composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes dans le domaine de la cosmétique, et les nouveaux solvants et composés hydrotropes à partir de matières premières renouvelables.

La chimie du glycérol

Synthèse et réactivité chimiques des synthons glycéryliques anhydres

Molécule clé dans la genèse des triglycérides des huiles et des graisses naturelles, la quantité de glycérine est de 15 % dans l'huile de coprah, 11 % dans l'huile de palme, 10 % dans les huiles de colza, tournesol, soja et 9 % dans l'huile de

poisson. À l'opposé, dans l'industrie, la glycérine est le sous-produit de l'oléochimie. À chaque transformation lipochimique des huiles et graisses naturelles en bases oléochimiques (acides gras, esters gras, alcools gras, savons, etc.), l'industrie oléochimique co-génère du glycérol (figure 1).

Près de 1,2 millions de tonnes de glycérine ont été utilisés dans des applications diverses à travers le monde, soit à partir de la glycérine de grade pur à 99,8 % ou de la glycérine aqueuse à 86 %. Sa consommation est répartie entre les produits de soin et savons (26 %), pharmaceutiques (15 %),

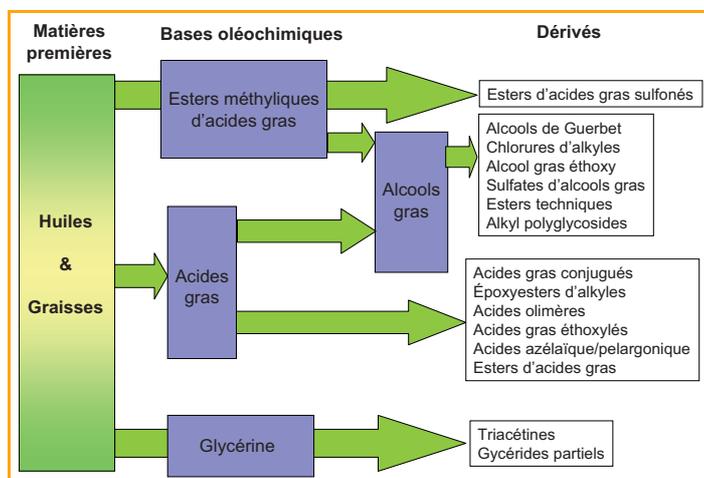


Figure 1 - Diagramme de conversion des huiles et graisses naturelles en bases et dérivés oléochimiques.

alimentaires (11 %), tabac et triacétine (11 %), polyuréthanes (11 %), résines alkydes (7 %) et autres usages (15 %) [1].

Les producteurs des bases oléochimiques ne cessent d'encourager la diversification des utilisations basées sur le glycérol afin de rétablir d'une part l'équilibre entre l'offre et la demande des marchés et de ménager d'autre part les marchés des esters méthyliques et acides gras en forte expansion, notamment en Europe et en Asie du Sud-Est [2]. En Malaisie, la capacité de production de biodiesel en 2008 est de 1,5 millions de tonnes, soit une capacité de glycérine brute de 155 000 t [1]. Comme les acides gras et esters gras, la glycérine devient une matière première disponible qui contribue à la valeur ajoutée de l'industrie oléochimique. De nouvelles opportunités s'ouvrent pour la lipochimie.

On peut citer quelques annonces industrielles de transformation de la glycérine en épichlorhydrine : Solvay, 10 000 t (France, 2007), 100 000 t (Thaïlande, 2008), Dow Chemicals, 150 000 t (Chine, 2009-2010) ; de la glycérine en 1,2-propylène glycol (figure 2) ; et de la glycérine en 1,3-propylène glycol par voie fermentaire. Il est de notre ambition de trouver des débouchés industriels à ce substrat disponible par des approches de rupture scientifique, voire technologique.

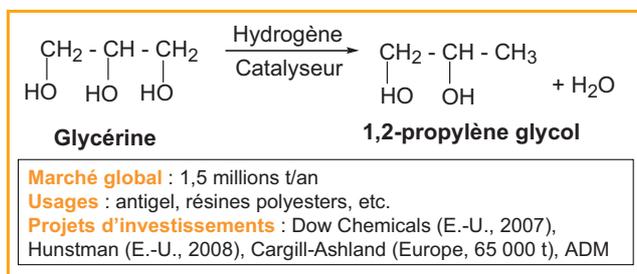


Figure 2 - Transformation industrielle de la glycérine en 1,2-propylène glycol.

Plate-forme chimique en C₃ de la chimie du glycérol/ carbonate de glycérol/glycidol

Les travaux de recherche menés sur la chimie du glycérol répondent à ces attentes. Ils ont pour objectif stratégique de contribuer au maintien et à la compétitivité de la chaîne de produits : graines de colza → huile → ester → biocarburant, fortement soutenue par les organismes publics de recherche, par le Ministère de la Recherche et celui de l'Agriculture, ainsi que par l'Organisation nationale interprofessionnelle des oléagineux (ONIDOL).

L'objectif scientifique et technologique principal est l'étude des transformations de la glycérine naturelle en vue de la synthèse dirigée des agro-synthons en C₃ hautement réactifs. La figure 3 illustre les routes de transformation du glycérol en deux synthons majeurs : le carbonate de glycérol et le glycidol. L'étude de leur réactivité ouvre la voie à la synthèse et au développement des agents interfaciaux non ioniques que sont les esters de glycérol et d'acides gras ou monoglycérides purs « CHO » et les uréthanes de glycérol et d'acides gras « CHON ».

• Synthèse catalytique du carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol est le premier maillon de la chaîne de génération de synthons en C₃ du glycérol. Il est activé par l'insertion du motif carbonate, en faisant réagir le glycérol en présence de sources de carbonates organiques ou minérales, afin de parvenir à l'hétérocyclisation de deux groupements hydroxyles vicinaux du glycérol en motif

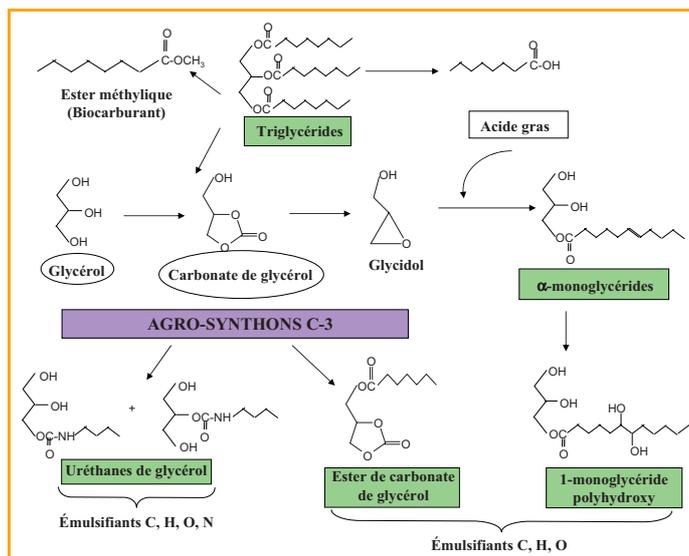


Figure 3 - Filière intégrée de consommation de la glycérine de la filière biodiesel.

cyclocarbonate. Selon la nature du réactif donneur du carbonate, on distingue deux méthodes d'hétérocyclisation du glycérol : la transcarbonatation catalytique du glycérol par les carbonates organiques et la carbonylation catalytique du glycérol par l'urée. La carbonatation du glycérol par l'urée catalysée par le sulfate de zinc s'inscrit dans une démarche systématique d'amélioration de la compétitivité de procédé de synthèse du carbonate de glycérol.

Six points fondamentaux ont guidé les efforts de recherche pour la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse du carbonate de glycérol appelé « procédé urée » :

- L'urée est un co-réactif donneur de carbonate minéral, peu onéreux. C'est la forme masquée du CO₂. Ainsi, le procédé « urée » contribue à la séquestration aliphatique du dioxyde de carbone sous forme de carbonate de glycérol.
- L'étude et la compréhension du mécanisme de la réaction de l'urée avec le glycérol ont permis la recherche de l'amélioration du rendement de la réaction et de celui du procédé. Un processus catalytique est développé au détriment du processus stœchiométrique. Il s'appuie sur la mise en œuvre de sulfate de zinc et sur la connaissance de la nature, du nombre et de la force des sites catalytiques de Lewis des sulfates métalliques recyclables, responsables de la catalyse hétérogène en système polyphasique.
- La mise en évidence des étapes chimiques élémentaires et des intermédiaires chimiques de la carbonylation catalytique du glycérol qui implique deux étapes consécutives *in situ* : carbamoylation et carbonylation du glycérol [3].
- Les évolutions cinétiques comparables de ces étapes chimiques élémentaires permettent de prédire les modifications des concentrations globales en co-produits : carbonate de glycérol et ammoniac gazeux.
- La co-génération de l'ammoniac gazeux caractérise la mise en œuvre d'un procédé « flash » grâce aux effets conjugués catalytiques et physiques. La nucléation du sulfate de zinc et la production de l'ammoniac gazeux *in situ* entraînent une modification de la composition du système réactionnel [4]. En modulant la pression à température constante et par élimination de l'ammoniac gazeux, on réalise la modification de l'état d'équilibre du système réactif en faveur d'un taux élevé de transformation du glycérol en carbonate de glycérol.

- La purification du carbonate de glycérol a été étudiée dans un réacteur/évaporateur à film mince afin de séparer le carbonate de glycérol au fur et à mesure de sa formation. Il est ainsi isolé sans dégradation à des puretés supérieures à 94 % [5].

• **Réactivité chimique du carbonate de glycérol**

- Chimie des oligomères du carbonate de glycérol : synthèse du glycidol

Produit industriellement par des procédés laborieux de synthèse et de purification à partir de l'alcool allylique d'origine pétrochimique, le glycidol est aujourd'hui le synthon de deuxième génération de notre schéma intégré de valorisation de la glycérine naturelle. L'hétérocyclisation de deux groupes hydroxyles vicinaux du glycérol insère un groupement cyclocarbonate dans le squelette de la molécule du glycérol. À l'instar des unités cyclocarbonate, il a été exploité comme siège de l'oligomérisation du carbonate de glycérol. C'est par le biais de la problématique de la catalyse bifonctionnelle de l'oligomérisation qu'a été abordée l'ouverture cationique et/ou anionique du site cyclocarbonate. Les résultats des travaux de l'oligomérisation du carbonate de glycérol suivie de la dépolymérisation contrôlée sous l'action des zéolites bifonctionnelles à effet catalytique et effet cage ont ouvert la voie à la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse sélective et quantitative du glycidol [6].

La synthèse one-pot du glycidol se déroule en catalyse hétérogène polyphasique liquide (carbonate de glycérol/glycérol 75/25 en rapport massique)/solide (zéolite A)/gaz (glycidol-CO₂) selon les cinq étapes suivantes : i) diffusion du carbonate de glycérol et du glycérol vers les sites catalytiques de la zéolite A, ii) adsorption des molécules à la surface des sites de la zéolite A, iii) réaction de surface entre le carbonate de glycérol et le glycérol agissant par son centre réactionnel nucléophile fort, iv) désorption et diffusion du glycidol gazeux et du dioxyde de carbone gazeux, et v) recyclage du glycérol et des sites de la zéolite A.

La zéolite A est le catalyseur adapté à la transformation des co-réactifs liquides carbonate de glycérol et glycérol vers des produits gazeux (glycidol et CO₂) (figure 4). Un grade de glycidol à 99 % est isolé après une purification flash de quelques secondes [5].

Les deux procédés unitaires de fabrication du carbonate de glycérol et du glycidol à partir du glycérol sont économiques, propres, sobres et productifs. Ils contribuent énormément à la maîtrise du prix de la glycérine de la filière

biodiesel et à la réduction des prix de ces deux synthons. La disponibilité du carbonate de glycérol et du glycidol permet d'étudier leur réactivité et transformation en molécules plus élaborées (esters de carbonate de glycérol, monoglycérides purs, polyhydroxy monoglycérides purs, etc.). Une chimie systématique est opérée à partir du carbonate de glycérol et du glycidol anhydres pour aller vers une consommation forte de la glycérine. La fabrication des surfactants non ioniques, ioniques ou amphotères est ouverte à partir du glycidol anhydre « végétal » à un meilleur niveau de compétitivité technologique, écologique et économique.

- Nouveaux systèmes réactionnels pour la mise au point de nouveaux procédés de synthèse des composés multifonctionnels en C₃ : synthèse des esters gras de carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol forme avec les acides et esters gras des systèmes binaires non miscibles. Différents paramètres ont été étudiés : i) la solubilité de ces co-réactifs par la détermination des paramètres de solubilité et du rayon de la sphère de solubilité (R) de Hansen du carbonate de glycérol, des acides gras et de l'oléate de méthyle de tournesol oléique [7] ; ii) le pouvoir comptabilisant de l'ester de carbonate de glycérol (produit final) sur les co-réactifs par le suivi de l'évolution de la tension interfaciale des systèmes composés de carbonate de glycérol/acide gras/ester de carbonate de glycérol ou de carbonate de glycérol/ester gras/ester de carbonate de glycérol pour les réactions étudiées : l'estérification et l'alkoolyse. L'évolution de la tension interfaciale des systèmes est suivie en fonction du temps et de la concentration en ester de carbonate de glycérol dilué dans l'acide gras ou dans l'ester gras [8].

En examinant les valeurs des sphères de solubilité des réactifs à chaînes acyles grasses et du carbonate de glycérol, on comprend mieux leur non-miscibilité. Les valeurs de ces paramètres les classent parmi les composés hydrophobes tandis que le carbonate de glycérol est un mono-alcool doué de propriétés de polarité élevées assorties de propriétés donneur-accepteur de liaisons hydrogène. Pour permettre à la réaction d'avoir lieu, il est impératif d'associer des catalyseurs amphiphiles, pénétrant les mélanges pseudo-ternaires carbonate de glycérol/acide gras-ester de carbonate de glycérol ou carbonate de glycérol/esters gras-esters de carbonate de glycérol. L'acide p-toluène sulfonique s'est avéré être un agent catalytique amphiphile, capable d'organiser le milieu carbonate de glycérol dans l'acide octanoïque, dans une zone hydrophile au sein d'un milieu hydrophobe constitué essentiellement de l'octanoate de carbonate de glycérol compatibilisant de l'acide octanoïque. La réaction d'estérification s'effectue simultanément à l'interface carbonate de glycérol/acide octanoïque et au sein de la phase hydrophobe du système mixte acide gras-ester de carbonate de glycérol.

En présence des catalyseurs organostanniques amphiphiles, l'acylation du carbonate de glycérol par alkoolyse implique également l'hypothèse de la solubilisation du carbonate de glycérol dans la phase hydrophobe mixte : ester méthylique-ester de carbonate de glycérol de tournesol oléique dans des micelles inverses. De par sa nature amphiphile, l'oxyde de dibutyl étain permet la mise en contact des sites réactifs du carbonate de glycérol hydrophile et de l'ester méthylique de tournesol oléique hydrophobe. La synthèse quantitative des esters de carbonate de glycérol avec des rendements de 60-95 % est interprétée de cette façon par le biais de l'établissement des liaisons non covalentes.

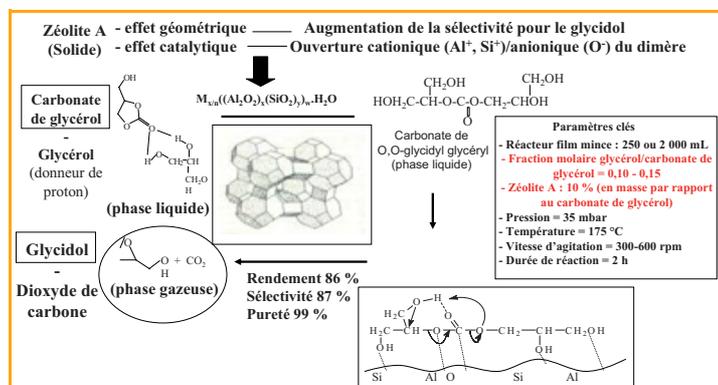


Figure 4 - Étude et mise au point d'un nouveau procédé de synthèse sélective et quantitative du glycidol par oligomérisation du carbonate de glycérol suivie de la dépolymérisation contrôlée sous l'action des zéolites difonctionnelles.

Perspectives

Ces stratégies de recherche de nouvelles voies de synthèse contribuent à créer des nouveaux systèmes, sources de connaissance de la réactivité des agro-synthons en C₃. Ici, les aspects structuraux et fonctionnels sont fondamentaux pour la maîtrise de la réactivité du carbonate de glycérol. Ce sont de nouveaux outils en synthèse organique et en chimie fine qui seront exploités et amplifiés dans le cadre de la chimie durable privilégiant les processus catalytiques.

Dans le cadre des approches cognitives, les recherches s'orientent vers la connaissance de la structure et des propriétés moléculaires du carbonate de glycérol. L'objectif est d'établir une véritable monographie de cette molécule « nouvelle » afin de s'attacher à l'étude de sa réactivité chimique dans des systèmes réactionnels appropriés pour sa fonctionnalisation dirigée et sa transformation en molécules multifonctionnelles aux propriétés nouvelles. Le carbonate de glycérol présente une structure ambidente avec un groupement cyclocarbonate à cinq chaînons à forte densité électronique au caractère apolaire marqué, substitué par un groupement hydroxyméthyle exocyclique polaire. C'est cette dualité structurale qui fait son intérêt en tant que monomère d'oligomérisation en chimie des macromolécules, solvant/réactif en chimie de substitution ou en chimie de synthèse.

Nouveaux pesticides dérivés du glycérol

L'industrie chimique mondiale est largement représentée dans le domaine de la protection des plantes avec 400 millions de tonnes de matières actives produites en 2006 et plus de 100 000 substances existantes. La France est le premier consommateur européen de produits de protection des cultures avec 76 100 t de substances actives utilisées (chiffre d'affaires : 2 milliards sur les 30 milliards d'euros du marché mondial) et le troisième mondial derrière les États-Unis et le Japon. Cette utilisation à grande échelle nécessite la prise en compte stricte de mesures de sécurité en raison de leur impact potentiel sur les utilisateurs, l'environnement et les consommateurs des produits agricoles. Ainsi la réduction des risques liés aux produits de protection des plantes est une démarche volontaire initiée conjointement par les Ministères en charge de l'Agriculture, de l'Écologie, de la Santé et de l'Économie (Plan interministériel 2006-2009, 28 juin 2006). Même si les substances actuellement utilisées sont totalement évaluées pour les risques liés à leur utilisation, l'objectif de ce plan est de réduire de moitié les quantités vendues. Cependant, il n'est pas pensable d'éliminer totalement les traitements des cultures par des produits de synthèse. Par voie de conséquence, la mise sur le marché de nouvelles substances encore plus sélectives et plus respectueuses de l'environnement reste plus que jamais d'actualité. Dans ce cadre, la synthèse de nouveaux dithiocarbamates dérivés de substances naturelles de type glycérol par chimie verte ayant une activité antifongique supérieure et une toxicité inférieure aux produits existants (indice de sélectivité) semble en adéquation avec la politique mise en place par les autorités nationales et européennes.

La synthèse d'esters et de diesters dithiocarbamiques dérivés d'hydrates de carbones et d'itols, à potentialité fongicide, a été réalisée par Len *et coll.* [9-11] à l'exemple des esters **1-3** (figure 5). Il est à noter que ces composés ont été obtenus par synthèse organique classique et sont préparés actuellement selon des procédés respectueux de l'environnement.

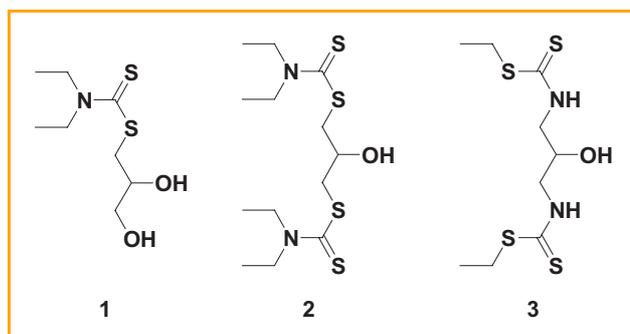


Figure 5 - Dithiocarbamates dérivés du glycérol 1-3.

Une étude structure-activité [10-11] a montré (i) que les esters **1-3** possèdent une activité antifongique contre des champignons de grandes cultures tels *Alternaria brassicae*, *Septoria nodorum* et *Fusarium oxysporum* f. sp. *Lini* par inhibition de la croissance des champignons, et (ii) que le doublement du nombre de groupement thiocarbamoylé augmente l'activité antifongique d'un facteur supérieur à deux. De plus, il est à noter que les diesters dithiocarbamiques de glycérol **2** et **3** ont montré une inhibition de la croissance de *F. oxysporum* f. sp. *Lini* *in vitro* (30 et 27 %).

Vers la synthèse de nouvelles molécules d'intérêt à partir du glycérol via l'acroléine

L'acroléine, molécule de la famille des énal de faible poids moléculaire (56,06 g.mol⁻¹), est un intermédiaire clé pour la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt intervenant dans les secteurs de la parfumerie et de l'industrie pharmaceutique. Cette molécule obtenue à partir du propylène est un synthon dérivé de la pétrochimie. Néanmoins, l'acroléine peut être préparée à partir du glycérol soit par transformation thermochimique, soit par l'utilisation de techniques alternatives comme les superfluides (figure 6).

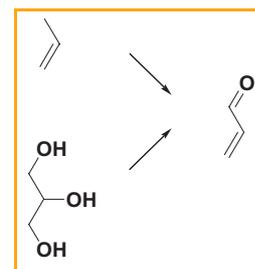


Figure 6 - Synthèse de l'acroléine à partir du propylène et du glycérol.

Nouveaux tensioactifs à partir de matières premières renouvelables d'origine végétale ou marine

La chimie des tensioactifs fournit aujourd'hui une gamme extrêmement variée de produits liés soit directement à notre vie quotidienne (détergents ménagers, formulations cosmétiques, domaine alimentaire, etc.), soit indirectement *via* les besoins industriels croissants (pharmacie, peintures, encres, textiles, revêtements routiers, etc.). L'essentiel de la production mondiale d'agents de surface reste actuellement d'origine pétrochimique. Cependant, l'accroissement de la part des tensioactifs d'origine végétale (20 % en 2002) permet à la fois de répondre à l'image verte souhaitée par le consommateur et à l'application de la récente directive européenne REACH.

Tensioactifs neutres et anioniques dérivés de sucres

La synthèse de tensioactifs à partir de matières premières renouvelables passe par la connexion d'une partie

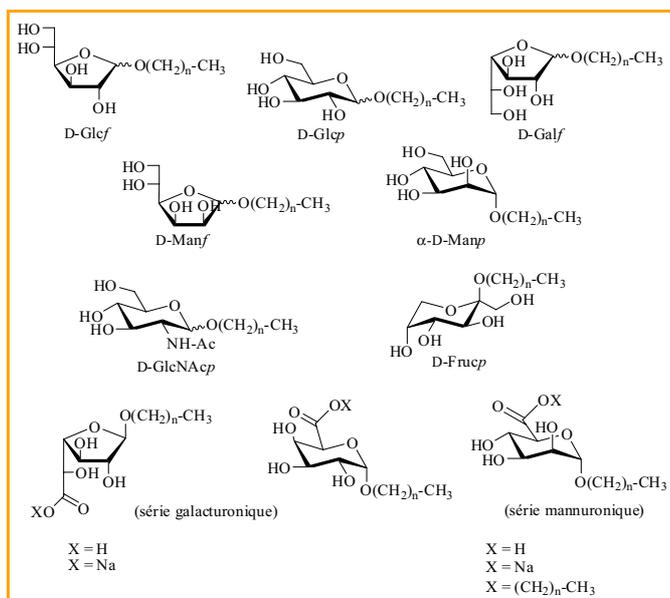


Figure 7 - Alkyl D-glycosides et alkyl D-glycosiduronates préparés à partir de sucres non protégés.

lipophile et d'une partie hydrophile. Pour les tensioactifs purement d'origine naturelle, la partie lipophile est issue de triglycérides transformés, après raffinage, en intermédiaires de base (esters méthyliques et alcools gras notamment). La partie hydrophile est dérivée de sucres. L'intérêt des sucres de faible poids moléculaire pour la production de tensioactifs est basé sur la disponibilité des matières premières en quantités importantes, leur faible coût de production et leur pureté.

Ce paragraphe présente la structure de tensioactifs glycosidiques obtenus à partir de sucres issus des agroressources ou d'algues marines et leurs propriétés physico-chimiques les plus significatives. Les composés les plus représentatifs (figure 7) sont obtenus par une réaction de glycosylation d'alcools gras de condensation en carbone variable par des sucres naturels de type hexose, abondants dans le règne végétal (D-glucose, D-galactose, D-fructose, etc.) et de type uronique (acide D-galacturonique et acide D-mannuronique issus respectivement de pulpes végétales et d'algues marines).

Selon les conditions de glycosylation, l'acide D-galacturonique conduit à des glycosides d'alkyle dans lesquels le sucre adopte une forme furanose (cycle à cinq chaînons) ou une forme pyranose (cycle à six chaînons) avec une configuration anomérique définie [12] (figure 8).

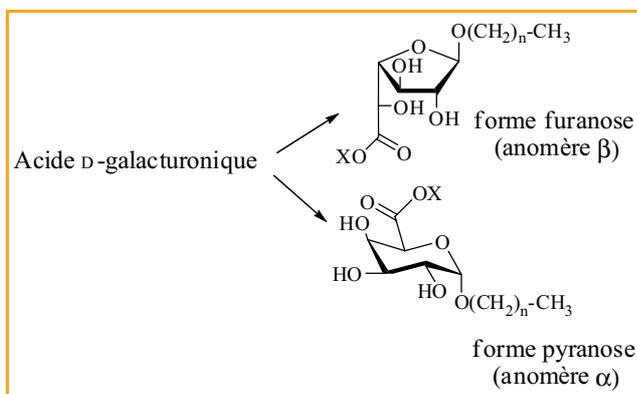


Figure 8 - Structure des glycosides d'alkyle issus de l'acide D-galacturonique.

En série mannuronique, le procédé de synthèse permet d'accéder à la fois aux tensioactifs bicaténaires, c'est-à-dire comportant deux chaînes lipophiles, et aux tensioactifs monocaténaires comportant une seule chaîne lipophile en position anomérique [13] (figure 9).

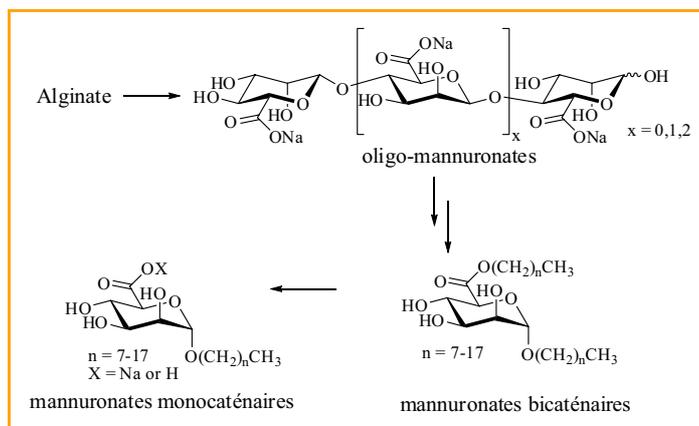


Figure 9 - Structure des tensioactifs mannuronates bicaténaires et monocaténaires issus d'alginate.

L'intérêt des synthèses mises au point réside dans leurs procédés en une seule étape [12, 14], qui évitent ainsi les réactions de protection et déprotection alternées des hydroxyles, dans la maîtrise de la forme pyranosidique ou de la forme furanosidique de la tête polaire selon les propriétés désirées, et enfin dans le contrôle de la configuration anomérique.

Comparés aux dérivés issus de la pétrochimie, les tensioactifs glycosidiques présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes et modulables, notamment en fonction de la nature de la tête polaire (neutre ou anionique, furanosidique ou pyranosidique, etc.) et du nombre et de la longueur des chaînes lipophiles. Les composés furanosidiques abaissent la tension de surface de l'eau à des valeurs de 25-30 mN.m⁻¹ et possèdent des propriétés cristallines liquides intéressantes [15]. Les dérivés anioniques présentent d'excellents pouvoirs moussants et les dérivés bicaténaires possèdent de très bonnes propriétés émulsionnantes [13].

Nouveaux agents émulsifiants cationiques biocompatibles et biodégradables

Les tensioactifs à tête polaire cationique (ou tensioactifs cationiques) ont des applications importantes dans le domaine de la cosmétologie en tant qu'agents désinfectants, biocides ou mouillants, ainsi que dans divers secteurs industriels (industrie minière, peintures et vernis, bâtiment et travaux publics, agroalimentaire, etc.). Les composés actuellement commercialisés, caractérisés par une toxicité importante et une faible biodégradabilité, voient leur usage réduit en raison des effets indésirables sur l'environnement.

Dans ce contexte, la glycine bêtaïne, co-produit de l'industrie sucrière, constitue un substrat de départ potentiel pour la synthèse de tensioactifs cationiques biocompatibles et biodégradables (figure 10). Dans ce paragraphe, seront décrits la synthèse et les propriétés de nouveaux tensioactifs dérivés de la glycine bêtaïne, en visant notamment des agents émulsifiants pour l'industrie routière [16].

Les esters de la glycine bêtaïne sont obtenus selon un procédé robuste, sans solvant et respectueux de

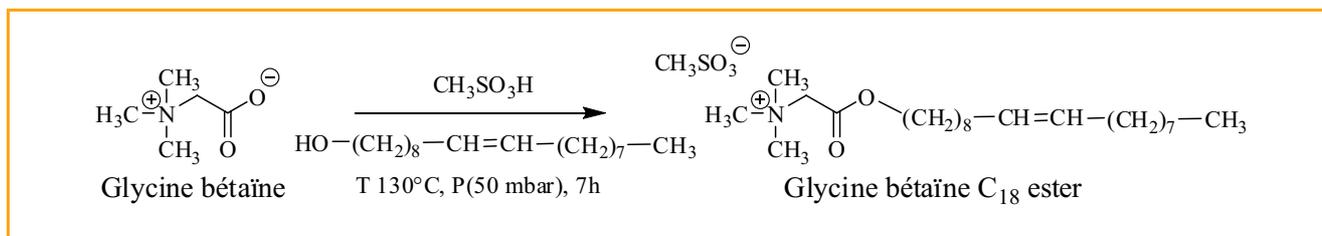


Figure 10 - Synthèse d'émulsifiant de type ester à partir de la glycine bêtaïne.

l'environnement, et présentent les propriétés requises en termes de biocompatibilité et de biodégradabilité.

Dans le cadre d'une convention financée par l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), et en partenariat avec la société Eiffage Travaux Publics et l'ONIDOL (Organisation nationale interprofessionnelle des graines et fruits oléagineux), une formulation Emulgreen® a été développée : produit de la réaction de l'alcool oléique, issu d'huile de colza ou de tournesol, avec la glycine bêtaïne. Des essais sur route ont été réalisés pour valider Emulgreen® dans l'émulsification des bitumes à une température proche de l'ambiante (figure 11) et les études d'écotoxicité ont permis de confirmer la biodégradabilité. La procédure d'enregistrement de la formulation auprès de l'EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) a été menée et la production industrielle est désormais engagée.

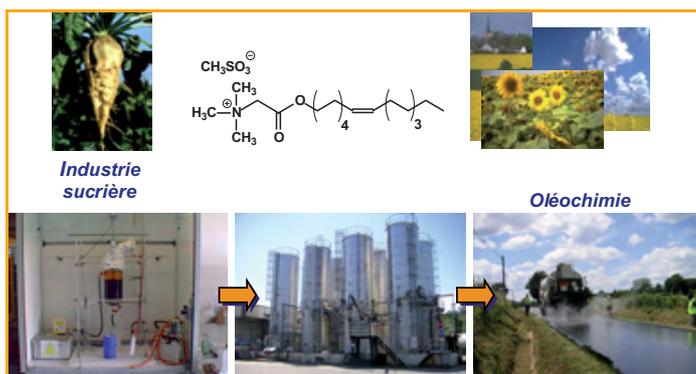


Figure 11 - Du laboratoire à l'essai sur route.

Tensioactifs bolaformes : assemblages supramoléculaires et applications

Les tensioactifs bolaformes sont des composés contenant deux têtes polaires liées entre elles par l'intermédiaire d'un ou plusieurs segments hydrophobes. Des structures bolaformes complexes sont présentes dans le règne des archaebactéries (*Archaea*) où elles renforcent la stabilité des membranes de ces micro-organismes soumis à des conditions extrêmes de température, de pH et/ou de salinité.

Parallèlement à un programme dédié à la compréhension des paramètres moléculaires impliqués dans la stabilisation des membranes d'*Archaea*, la synthèse de nouveaux tensioactifs bipolaires à partir de ressources renouvelables a été réalisée. Pour des applications conventionnelles, les tensioactifs bolaformes sont considérés comme moins efficaces que les tensioactifs classiques, mais ils sont par contre susceptibles de conduire à des assemblages supramoléculaires originaux.

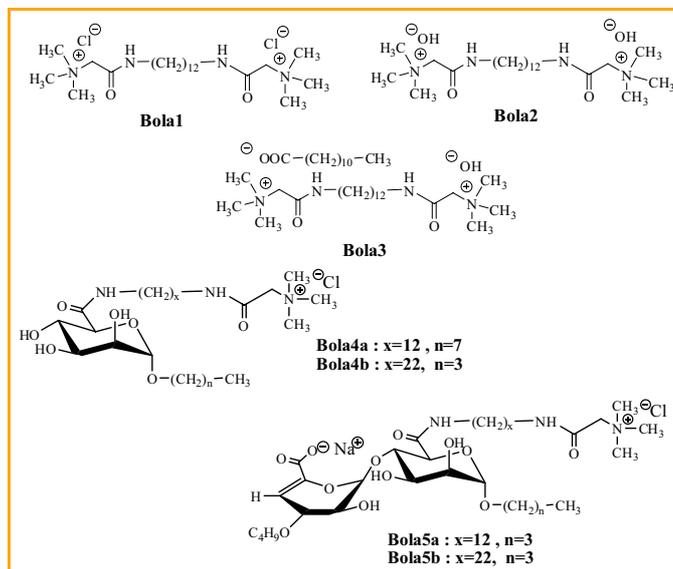


Figure 12 - Structure des bolaformes bola1-bola5

Dans ce paragraphe, seront décrites les structures et les propriétés de deux familles de composés bolaformes (figure 12) [16-17] :

- une famille de bolaformes à têtes polaires cationiques issus de la glycine bêtaïne : le composé **bola1** est obtenu par *N*-acylation de la 1,12-dodécaméthylène diamine ; le composé **bola2**, sous forme d'hydroxyde, est obtenu par échange de contre-ion ; l'échange de l'un des contre-ions par un anion de l'acide laurique conduit au bolaforme dissymétrique **bola3** ;

- une famille de bolaformes dissymétriques **bola4a,b** et **bola5a,b** comportant une tête cationique issue de la glycine bêtaïne et une tête polaire saccharidique neutre (**bola4a,b**) ou anionique (**bola5a,b**) obtenue à partir d'alginate.

Les propriétés lyotropes des deux familles de bolaformes, et notamment leurs agrégats supramoléculaires en milieu aqueux, ont fait l'objet d'études par microscopie électronique à transmission (cryofracture) et par diffusion de la lumière. La figure 13 présente quelques résultats de microscopie par cryofracture.

En milieu aqueux dilué et à température ambiante, le composé dissymétrique **bola3** conduit spontanément à des vésicules (figure 13a). L'absence de plan de fracture indique clairement que les monomères adoptent une conformation transmembranaire étirée. Lorsque les préparations sont chauffées à 60 °C sous sonication, la microscopie montre des surfaces concaves et convexes caractéristiques de vésicules en bicouches (figure 13b), indiquant que les monomères adoptent une conformation en U. Ce comportement original, fonction de la température, représente une approche innovante pour le contrôle de la conformation des monomères dans des agrégats supramoléculaires.

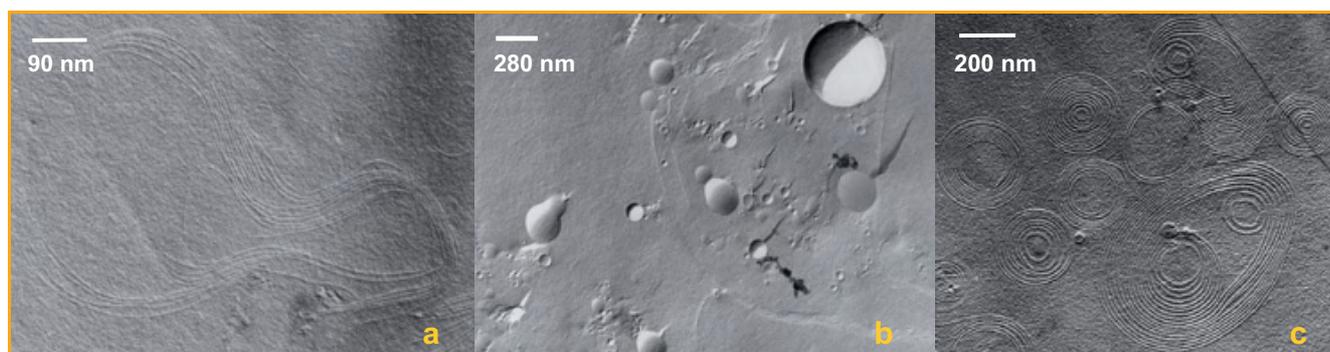


Figure 13 - Microscopie électronique par cryofracture : (a) **Bola3**, 20 °C, sans sonication ; (b) **Bola3**, 60 °C, après sonication ; (c) **Bola4b**, 25-30 °C.

Le composé **bola4b** (figure 13c) possédant un segment hydrophobe en C22 entre les deux têtes polaires, conduit à des vésicules multilamellaires dans lesquelles les monomères adoptent une conformation étirée. Ces vésicules sont stables à des températures supérieures à 60 °C.

Conclusions et perspectives

Les biomolécules d'origine végétale ou marine, et notamment les sucres, constituent des matières premières de choix pour la synthèse de nouveaux tensioactifs biocompatibles et biodégradables de structures extrêmement variées en fonction des applications visées. Le développement d'une chimie durable à partir des agroressources suppose non seulement une bonne disponibilité des matières premières, mais également la mise au point de procédés robustes, propres et sans rejet. Ces deux conditions ont été réunies dans le développement de nouveaux agents émulsifiants destinés à être produits industriellement à l'échelle de plusieurs milliers de tonnes par an.

Des applications plus fines, notamment dans les domaines de la cosmétologie et de la santé, demandent des tensioactifs de structures plus complexes. Les composés bolaformes présentés dans le dernier paragraphe sont des candidats intéressants notamment pour l'encapsulation et le relargage contrôlé de principes actifs, ou encore de l'ADN dans des objectifs de thérapie cellulaire ou génique.

Applications de composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes dans le domaine de la cosmétique

La production énergétique mondiale provient à 80 % des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...). Ces ressources sont par ailleurs largement utilisées dans de nombreux secteurs de l'industrie, et en particulier dans l'industrie plastique pour la fabrication d'emballage. La nécessité de trouver une alternative aux matières premières dont les réserves diminuent de manière significative et les considérations environnementales qui conduisent les industriels à mettre au point des procédés respectueux de l'environnement et de la santé humaine, passent par l'utilisation de ressources renouvelables. Les ressources agricoles, forestières et marines constituent une vaste réserve de composés à explorer qui peuvent être employés dans la synthèse de matériaux innovants.

Parmi les matières issues de la biomasse, les macroalgues marines représentent un formidable réservoir

encore très partiellement exploré, et parmi elles se trouvent les algues vertes. Chaque année, c'est en centaines de milliers de tonnes qu'elles s'échouent le long des plages bretonnes, constituant une véritable contrainte économique et un risque de santé publique pour les communes affectées. Autant cette biomasse, livrée à elle-même, se dégrade de manière polluante et toxique, autant elle recèle de nutriments et autres bienfaits de son vivant. Son utilisation représente donc une solution complémentaire, mais non de substitution, au combat contre le développement des marées vertes. Les recherches menées dans le cadre du programme européen Eureka Monalisa en collaboration avec la société Olmix et le CEVA (Centre d'étude et de valorisation des algues), ont visé à préparer de nouveaux matériaux par fonctionnalisation d'argiles *via* des extraits d'algues vertes. Ces matériaux hybrides génèrent une synergie issue des propriétés intrinsèques de chacun des constituants et ce, dans une démarche d'écoconception. Les résultats de ces travaux ont conduit à la mise au point de l'Amadéite® et au dépôt de deux brevets. La société Ephylla possède une licence d'exclusivité pour l'utilisation de l'Amadéite® dans le domaine de la cosmétique. Dans ce secteur en forte croissance, les produits doivent non seulement être confortables et agréables à utiliser mais aussi, et ce de plus en plus, être efficaces. Or l'efficacité dépend des actifs inclus dans les produits, qui ont pour rôle de stimuler ou renforcer l'épiderme. Ephylla a adapté et modulé la méthode de préparation de l'Amadéite® pour mettre au point une gamme de cosmétiques bioactifs comportant, entre autres, un préparateur solaire (Protectime®).

Après quelques généralités sur les actifs algaux et les argiles utilisées en cosmétique, la méthode de préparation de Protectime® ainsi que ses propriétés seront présentées dans les paragraphes suivants.

Les extraits d'algues en cosmétique

Riches en minéraux et polysaccharides, les algues trouvent des applications en cosmétique et notamment dans le domaine des épaississants. Par ailleurs, les algues rouges (*Chondrus crispus* avec le carraghénane) sont employées pour leur action reminéralisante, les brunes (*Laminaria digitata* avec l'alginate) pour leurs propriétés hydratantes, et les vertes (*Ulva lactuca*) pour leurs propriétés nourrissantes. Ces dernières, encore appelées ulves, ont la particularité de receler des quantités importantes de polysaccharides sulfatés comportant des sucres rares (rhamnose, galactose, xylose, acide glucuronique, acide iduronique) [18-20].

Dans les usages décrits ci-dessus, il s'agit essentiellement d'utiliser les polysaccharides et leur cortège minéral. Ephyra s'est davantage concentrée sur l'exploitation des protéines algales et leur bioactivité car, à l'état natif, les extraits d'algues vertes ne révèlent pas nécessairement tout leur potentiel biologique en cosmétique (voir ci-dessous, paragraphe sur la Protectime®). Il est donc nécessaire de trouver des voies d'activation et les argiles se sont révélées être de parfaits candidats.

Les argiles

Les argiles sont des matières naturelles très abondantes. Le terme argile désigne généralement un matériau du sol et des sédiments, composé majoritairement de différents minéraux argileux et d'autres minéraux associés. Dans le langage courant, le terme argile est employé pour désigner les minéraux argileux connus sous le nom de phyllosilicates. La caractéristique essentielle de ces composés est d'avoir une charpente minérale constituée par des empilements de feuillets formés de couches de tétraèdres d'oxyde de silicium (1 ou 2) fixée sur une couche d'octaèdres d'oxyhydroxyde d'aluminium, de fer ou encore de magnésium. L'une des argiles la plus usitée est la montmorillonite. La substitution naturelle partielle de l'aluminium par du magnésium dans la couche octaédrique de la montmorillonite crée localement des déficits de charges positives qui sont compensés par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (figure 14).

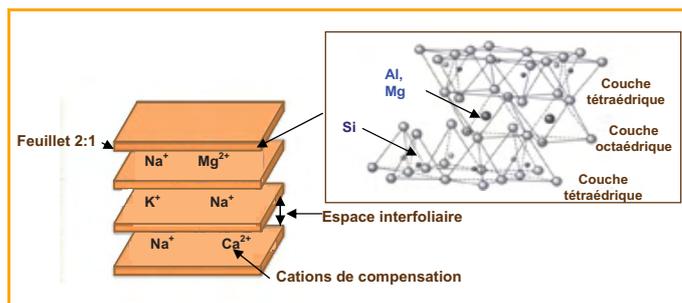


Figure 14 - Représentation schématique de la structure de base de la montmorillonite.

Ces cations sont appelés cations échangeables car ils peuvent être remplacés par d'autres cations minéraux ou organiques. Dans certains cas, cela conduit à une augmentation significative de l'écartement interfoliaire. Les applications cosmétiques des argiles tiennent à la conjonction de diverses propriétés. Tout d'abord, les propriétés d'absorption qui permettent par exemple de dégraisser les cheveux tout en les rendant brillants, puis les propriétés d'adsorption, mises à profit pour retenir les impuretés présentes sur la peau, toxines et bactéries, permettant d'entretenir et de nettoyer la peau. Viennent ensuite les propriétés acides, pour équilibrer le pH de la peau et détruire les germes, et enfin les propriétés rhéologiques et en particulier leur thixotropie induisant une facilité d'étalement avec une bonne tenue après application.

Préparation et objectivation de l'activité biologique de Protectime®

Dans notre univers urbain quotidien, nous sommes soumis à de multiples pollutions telles que les gaz des pots d'échappement ou encore le tabac. Ainsi une multitude de

fines particules viennent se déposer à la surface de notre peau et l'agressent par action oxydative *via* des radicaux libres. Notre épiderme investit beaucoup d'énergie pour lutter contre l'oxydation de ces radicaux libres. Ceci conduit à l'épuisement des cellules de l'épiderme et à leur apoptose qui correspond à une mort précoce (vieillesse accélérée). Il s'avère donc nécessaire d'aider notre peau à parer ces attaques radicalaires.

Inspirée du procédé de préparation de l'Amadéite® [21-22], la méthode de synthèse de Protectime® consiste à mettre en contact une suspension aqueuse de montmorillonite naturelle en présence d'extrait glycoprotéique d'*Ulva Lactuca* par un procédé respectueux de l'environnement s'inscrivant dans une logique de développement durable. L'intercalation de ces extraits induit une augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. L'action biochimique des glycoprotéines natives de l'algue a été comparée à l'action des glycoprotéines intercalées dans l'argile (Protectime®). Pour les différentes concentrations testées, Protectime® assure une activité anti-oxydante significativement supérieure à celle des glycoprotéines natives [23] (figure 15). L'actif agirait ainsi par effet leurre sur les attaques oxydatives internes et externes de la peau. L'activité anti-radicalaire a été réalisée par la méthode de piégeage du radical diphénylpicryl-hydrazyl (DPPH).

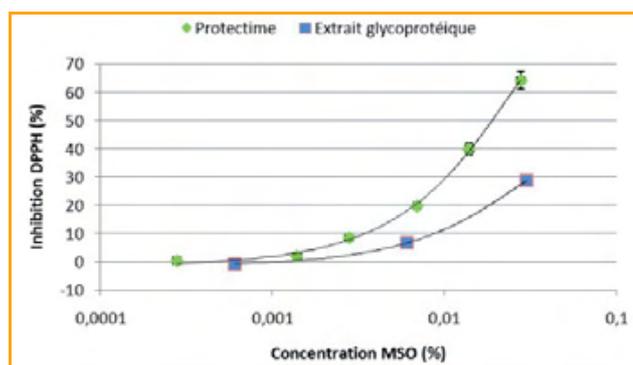


Figure 15 - Comparaison de l'activité anti-radicalaire de Protectime® et de l'extrait glycoprotéique seul [23] (MSO : matière sèche organique).

Le tissu épidermique est constitué des différents types cellulaires dont la cohésion est assurée par la matrice extracellulaire (MEC), elle-même constituée d'eau et de polymères protéiques. Ceux-ci sont principalement constitués de collagène (qui assure la fermeté de la peau) et d'élastine (qui participe majoritairement à l'élasticité de la peau). Le collagène et l'élastine subissent une dégradation par oxydation physiologique, c'est-à-dire par voie enzymatique (catabolisme). Les radicaux libres exercent un stress qui influence directement cette voie catabolique.

Comme on peut l'observer sur la figure 16, l'utilisation de Protectime®, à une concentration de 0,1 %, permet d'inhiber l'activité élastasique d'environ 28 % (l'inhibition traduit la capacité à bloquer l'activité des élastases qui sont responsables de la dégradation de l'élastine). Pour des concentrations supérieures de l'actif (1 %), l'inhibition atteint 94 %. Dans les conditions expérimentales retenues, Protectime® inhibe significativement l'activité des collagénases comme on peut l'observer sur la figure 17.

Lorsque les cellules sont soumises à un choc thermique, suite à une exposition solaire ou un échauffement, la production intracellulaire de « heat shock proteins » (HSP 70) augmente. Or la présence de Protectime® à très faible

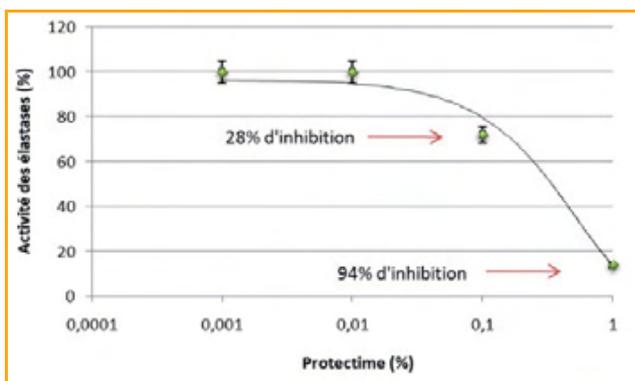


Figure 16 - Inhibition de l'activité des élastases par Protectime® évaluée à l'aide d'un kit commercial EnzCheck (Molecular Probes).

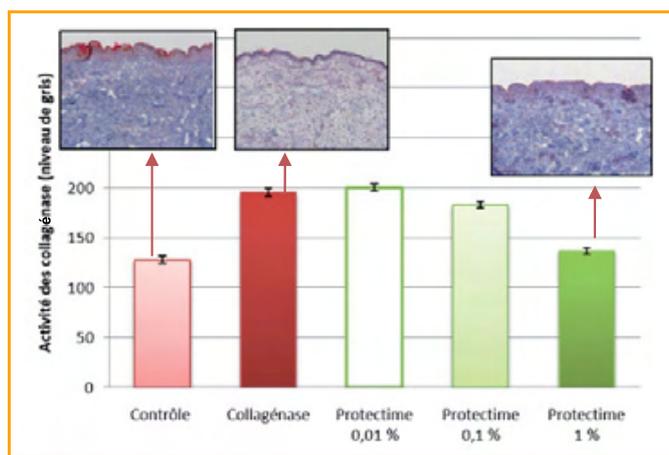


Figure 17 - Dégradation de collagène par collagénase en présence ou absence de Protectime®. Plus le niveau de gris est élevé, moins la dégradation est importante.

concentration limite de manière significative l'apparition de ce type de protéines (figure 18). Cela indique que Protectime® induit le rétablissement cellulaire ou encore réduit significativement le stress cellulaire qui s'exprime par la production de HSP 70. Protectime® peut ainsi éviter ou limiter le stress cutané suite à une exposition solaire ou un échauffement, ce qui va dans le sens de la préservation de l'intégrité du tissu et du renforcement cellulaire.

L'une des hypothèses permettant de soutenir cet argument résiderait dans la capacité de Protectime®

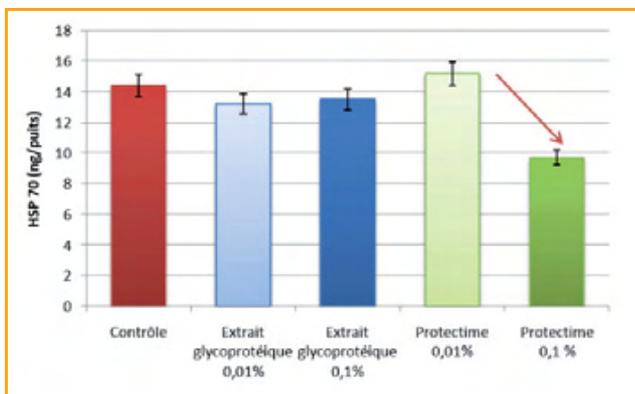


Figure 18 - Production kératinocytaire* de HSP 70 dans les conditions de culture classique en absence et en présence de l'actif Protectime®.

* Le kératinocyte est une cellule constitutive de la couche superficielle de la peau et des phanères⁽¹⁾.

à fournir des cibles « leurres » aux attaques radicalaires générées par le choc thermique. La figure 18 met en avant une différence d'activité au niveau des HSP 70 entre Protectime® et l'extrait glycoprotéique correspondant. Pour différentes concentrations, l'extrait glycoprotéique n'a pas d'influence significative sur le taux de production d'HSP 70. Au contraire, Protectime® diminue la sollicitation de la production d'HSP 70 de manière dose dépendante. À une concentration de 0,1 %, une diminution de la production d'HSP 70 de l'ordre de 42 % est observée.

Au-delà de cet effet sur les HSP 70, Protectime® doit être capable, dans le cadre de l'hypothèse formulée dans le paragraphe précédent, de limiter les dégâts infligés à la peau lors d'un stress. Afin de vérifier cela, l'effet de l'actif sur l'apparition de cellules P53 positives a été évalué. Lors d'une exposition au soleil, les rayonnements ultraviolets de type UVB peuvent causer des dommages au niveau de l'ADN des cellules épidermiques, notamment les kératinocytes. La protéine P53 est alors mobilisée pour procéder à la réparation des dommages de l'ADN ; cette protéine est ainsi une molécule indispensable au maintien de l'intégrité de la cellule et de son génome.

La présence de Protectime® à une concentration de 0,001 % limite la sollicitation des protéines P53 jusqu'à 74 % après une exposition aux UVB (figure 19). Cela signifie que le noyau cellulaire n'est pas endommagé. L'actif induit donc une meilleure tolérance cellulaire aux UVB et évite la dégradation ou l'altération du génome.

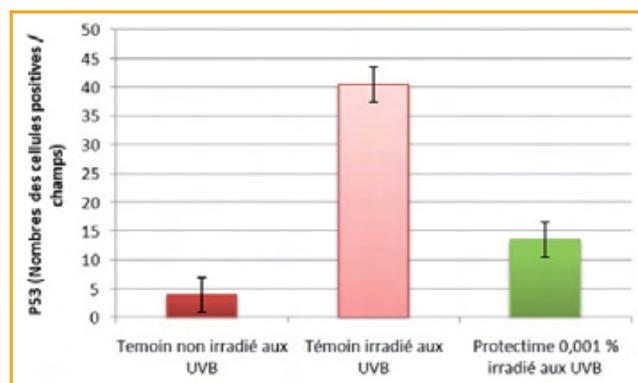


Figure 19 - Effets des UVB sur la présence de protéines P53 dans des explants* de peau humaine en absence et en présence de l'actif Protectime®.

* Explant : fragment d'un organisme vivant cultivé *in vitro*.

L'épiderme, les cheveux et les phanères⁽¹⁾ contiennent des pigments constitués de mélanines, produites par des cellules spécialisées, les mélanocytes. La mélanogénèse est responsable du processus de bronzage. La mélanine est la protéine physiologique qui assure la protection cutanée et cellulaire vis-à-vis des UV. Les résultats obtenus démontrent que Protectime® est capable, sans rayonnement UV, de stimuler la mélanogénèse (figure 20). La voie métabolique d'induction est différente de celle des UV. En effet, la stimulation simultanée des deux effecteurs (Protectime® + UVB) génère une synergie (l'effet obtenu est nettement supérieur à l'effet cumulé), ce qui sous-entend un « cross talk »⁽²⁾ de deux voies métaboliques.

Conclusion

L'exposition solaire engendre des contraintes oxydatives et thermiques. Ces dernières induisent des lésions directes

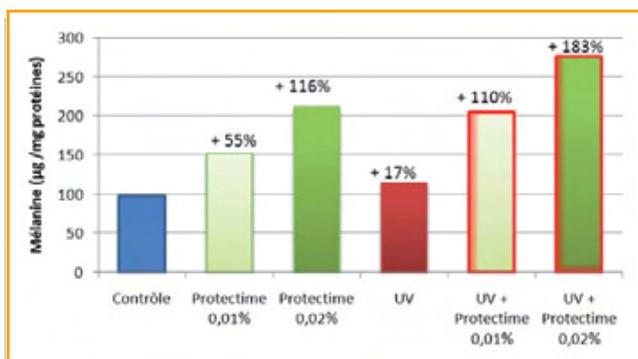


Figure 20 - Synthèse comparée de mélanine en présence de Protectime® et/ou d'UV dans un modèle de mélanocytes humains en culture monocouche.

sur l'ADN, mais aussi indirectes sur la structure des cellules et de la matrice extracellulaire qui constituent l'épiderme. Au cours de ces essais, l'amélioration de la capacité cellulaire à se protéger du soleil a été mise en évidence. La protection naturelle de la peau est accentuée grâce à Protectime® (par la stimulation de la mélanogenèse). Les lésions directes sur le génome sont atténuées très probablement par effet leurre (effet mis en avant grâce à la diminution de la sollicitation des protéines P53). Le stress oxydatif physiologique est fortement limité au niveau de la matrice extracellulaire (par inhibition de l'activité des collagénases et des élastases), mais aussi au niveau intracellulaire (effet mis en avant grâce à la diminution de la sollicitation des HSP 70).

La réelle pertinence du mécanisme d'activation des extraits glycoprotéiques par l'argile a également pu être démontrée. En effet, Protectime® limite la production de HSP 70 alors que l'extrait glycoprotéique n'a aucune action. À doses équivalentes, une efficacité anti-oxydante beaucoup plus élevée a été observée avec l'actif par rapport à l'extrait glycoprotéique.

La technologie utilisée pour la préparation de Protectime® est ainsi une voie attractive pour le développement de nouveaux actifs cosmétiques performants.

Solvants et hydrotropes dérivés d'un synthon hydrophile biosourcé : l'isosorbide

Parmi les nombreux synthons hydrophiles issus de ressources renouvelables, très peu sont accessibles à suffisamment large échelle et à prix raisonnables pour être utilisés en tant que tête polaire dans la synthèse d'amphiphiles « verts » à l'échelle industrielle. Actuellement, les principales molécules d'intérêt sont le saccharose, le glucose, le glycérol et le sorbitol. La filière amidon fournit deux de ces principaux synthons : le glucose, qui conduit à la famille des alkylpolyglucosides (APG), et le sorbitol, dont la monodéshydratation fournit les sorbitans, qui servent eux-mêmes de base polaire pour accéder aux esters de sorbitan (Span® et Tween®). Ces utilisations des sucres et polyols en tant que synthons polaires sont cependant relativement restreintes. Si l'on prend l'exemple du sorbitol, sur les 1 666 700 t consommées dans le monde en 2007, seuls 7 % ont servi à la synthèse de tensioactifs. Les utilisations sous forme non transformée dans les produits d'hygiène (principalement les dentifrices), les produits alimentaires et confiseries et comme intermédiaire pour la production de vitamine C ont représenté 78 % de la consommation mondiale [24].

L'isosorbide est un diol bicyclique parfaitement défini et obtenu avec une grande pureté (> 99 %) par double déshydratation du sorbitol (figure 21). Roquette, premier producteur mondial de polyols (sorbitol, maltitol, xylitol, mannitol...) possède plus de 50 % des parts du marché mondial, en particulier avec le sorbitol. L'implantation de ses sites de production de sorbitol en Europe, en Asie et aux États-Unis lui permet d'être le mieux placé pour développer industriellement l'isosorbide dans les prochaines années.

Roquette est aussi le chef de file du programme BioHub®, lancé en 2006 et soutenu par OSEO, qui vise à développer de nouvelles filières de production de produits chimiques à partir des ressources céréalières [25]. Au sein de ce programme, la plate-forme « Isosorbide et dérivés » a pour objet de développer une filière isosorbide afin d'atteindre, par effet d'échelle, un prix de revient compétitif

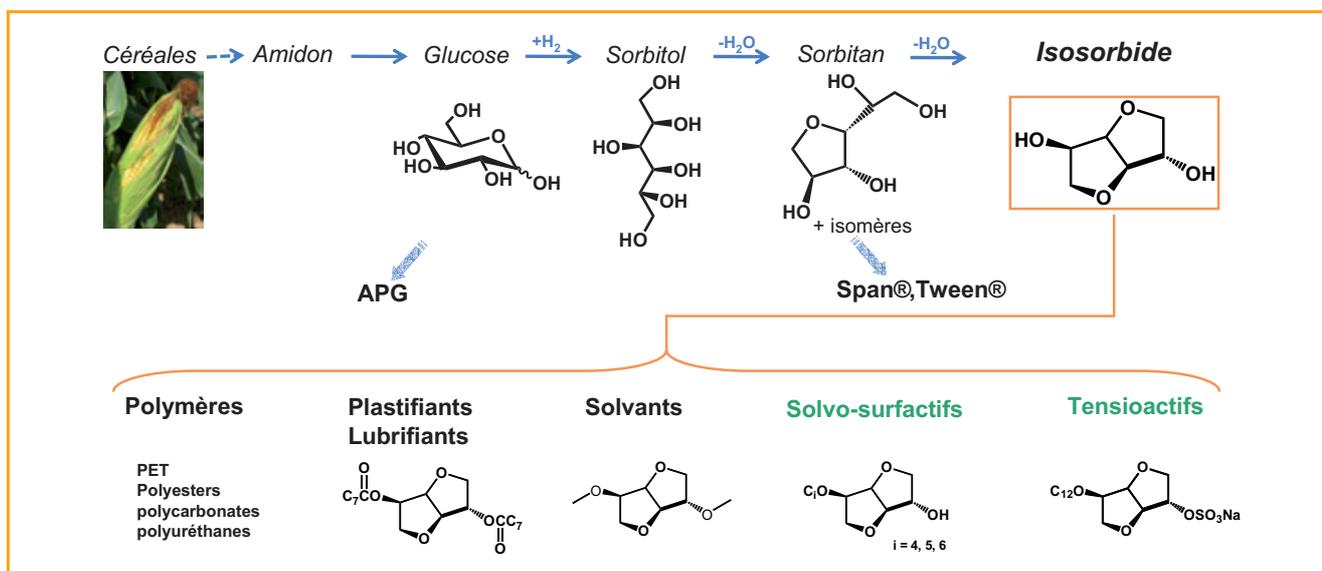


Figure 21 - Filière de l'amidon et dérivés de l'isosorbide actuellement développés (en noir) et en cours d'étude (en vert).

par rapport aux produits du marché issus de la pétrochimie. L'isosorbide donne accès à de nombreux dérivés présentant des performances en application égales ou supérieures à celles de leurs homologues issus de la pétrochimie (figure 21). L'isosorbide est actuellement développé en tant que monomère inséré dans des chaînes macromoléculaires de type polyesters, polyéthylènes ou polycarbonates (en remplacement du bisphénol A) dont il améliore les propriétés, mécaniques et thermiques notamment. Il est aussi employé pour la synthèse de diesters, utilisés comme lubrifiants et plastifiants du PVC et offrant ainsi une alternative biosourcée aux phtalates. Roquette a lancé une unité pilote de production de diesters d'isosorbide (Demoplant) en juin 2008 d'une capacité de 100 t/an. Un Demoplant pour la production d'isosorbide, d'une capacité supérieure à 1 000 t/an est également opérationnel depuis avril 2007. Ces différentes réalisations seront suivies de la construction d'unités industrielles sur ces sites répondant à l'appellation bioraffinerie.

La disponibilité grandissante de l'isosorbide, diol biosourcé, non toxique, biodégradable et stable thermiquement, permet d'envisager de développer une nouvelle « filière isosorbide » pour l'obtention de composés de type solvants, hydrotropes ou tensioactifs à partir de matières premières renouvelables céréaliers.

Le DMI : un « solvant vert »

La diméthylation de l'isosorbide conduit au diméthylisosorbide (DMI), un solvant « vert » non toxique, qui trouve à l'heure actuelle ses principales applications en cosmétique et pharmacie. Le DMI est par exemple utilisé dans la formulation d'autobronzants, dont il facilite l'étalement sur la peau et la pénétration de l'actif hydrophile, la dihydroxyacétone, dans les couches supérieures de l'épiderme [26]. Un des objectifs du programme BioHub® est de trouver de nouvelles applications industrielles pour ce solvant biosourcé, afin d'en développer l'utilisation. Une caractéristique fondamentale du DMI, point clé pour le développement d'applications, est son caractère non COV (composé organique volatil), puisque sa pression de vapeur est inférieure à 10 Pa pour des températures inférieures à 40 °C. Il est de plus complètement miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques courants, à l'exception des alcanes et des huiles minérales.

Une application potentielle du DMI est son utilisation en tant qu'agent de coalescence pour les peintures latex à base aqueuse. Le DMI a été comparé à des agents de coalescence classiques tels que le Texanol® (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate) et le DEGBE (diéthylène glycol butyl éther ou C₄E₂) pour la formulation d'une peinture en phase aqueuse basée sur une émulsion de latex type styrène acrylique (Craymul® 2423). Le DMI permet d'obtenir un film de bonne qualité exempt de craquelures (figure 22), tout en jouant le rôle de co-solvant. En effet, les agents de coalescence classiques, tels que le Texanol®, tendent à réduire le temps « ouvert » de la peinture, c'est-à-dire le temps pendant lequel les défauts du film de peinture (traces de pinceau par exemple) peuvent être éliminés. Un co-solvant, comme le monopropylène glycol (MPG, (±)-1,2-propanediol), doit alors être ajouté pour compenser cette diminution du temps ouvert. De part sa haute compatibilité avec la résine styrène acrylique et sa forte affinité pour l'eau, le DMI joue successivement le rôle de co-solvant puis d'agent de coalescence.

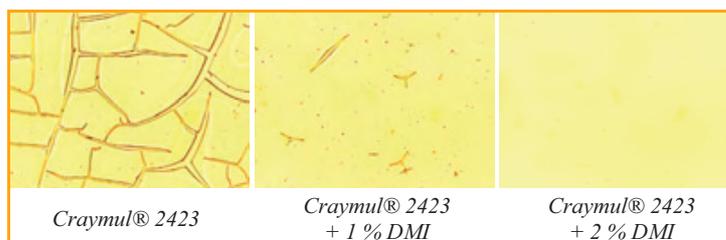


Figure 22 - Utilisation du diméthylisosorbide (DMI) comme agent de coalescence d'une peinture latex. Illustration de l'amélioration de la qualité du film obtenu par incorporation de DMI dans la formule (microscopie optique, grossissement x 100).

Une autre application potentielle est l'utilisation du DMI en tant qu'agent compatibilisant dans les formules de liquides détergents concentrés. Dans ce type de produits, un composé hydrotrope doit être ajouté pour permettre l'obtention de formules fluides et limpides par déstructuration des phases cristallines liquides formées par les tensioactifs présents à fortes concentrations. Le DMI semble posséder de bonnes propriétés d'agent compatibilisant, comparables à celle du MPG qui est un hydrotrope classiquement utilisé dans ce genre d'applications [27].

« Solvo-surfactifs » à base d'isosorbide

La monoalkylation de l'isosorbide permet l'obtention de composés amphiphiles à chaîne courte que l'on nomme parfois « solvo-surfactifs », car ils cumulent certaines propriétés des solvants (bas poids moléculaire, volatilité, capacités de solubilisation...) et des tensioactifs (activité de surface, auto-association...). Les solvo-surfactifs industriels les plus courants sont les éthers de (poly)éthylèneglycol à chaîne courte (C_iE_j), dont les plus simples (i = 1 à 4) sont miscibles à l'eau et à de nombreux solvants organiques et présentent de ce fait un très bon pouvoir de solubilisation de composés hydrophobes dans l'eau (colorants, parfums, salissures grasses...). Ils ont connu un essor industriel considérable depuis les années 60 dans les secteurs des peintures, encres et produits de nettoyage. Cependant, depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux dénoncent la toxicité, et plus particulièrement la reprotoxicité des éthers de glycol à chaîne courte, certains d'entre eux étant désormais classés dans les catégories 2 et 3 de substances « toxiques pour la reproduction » et interdits en France dans les produits à usage domestique. Même si les solvo-surfactifs tels que le C₄E₁ ou le C₆E₂ ne présentent pas de toxicité avérée et sont toujours autorisés, la famille des éthers de glycol a mauvaise presse auprès des consommateurs et des formulateurs. Si l'on ajoute à cela la « tendance verte » actuelle, le développement de solvo-surfactifs issus de ressources renouvelables représente un réel enjeu [28].

L'isosorbide possède deux fonctions alcools qui ne sont pas équivalentes, l'hydroxyle en *endo* (position 5) formant une liaison hydrogène avec l'oxygène du cycle adjacent. Ainsi, deux séries de solvo-surfactifs peuvent être obtenues lors de la monoalkylation de l'isosorbide (figure 23).

Lorsque l'hydroxyle en position *exo* reste libre (série C_i|*iso-endo*), la tête isosorbide apporte une hydrophilie légèrement supérieure à deux motifs éthylène glycol, alors que la contribution hydrophile est réduite à un motif lorsque cette position est substituée (série C_i|*iso-exo*). Le C₅|*iso-endo* est un solvo-surfactif non COV et miscible à l'eau en toutes

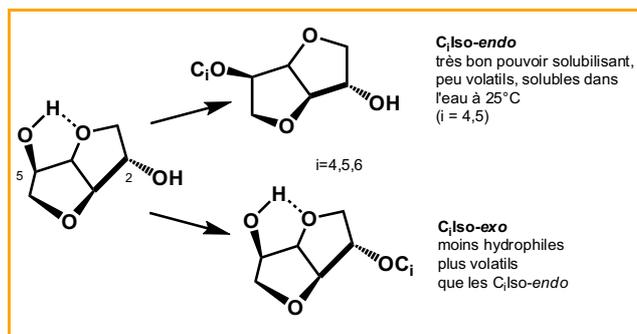


Figure 23 - Les deux séries de solvo-surfactifs obtenues par monoalkylation de l'isosorbide.

proportions à température ambiante. Ce composé possède une concentration minimale d'agrégation (CMA) (environ 6 % massique) ainsi qu'une propriété rare, typique des amphiphiles polyéthoxylés C_iE_j, à savoir un point de trouble (~ 40°C) au-dessus duquel une solution aqueuse de C₅Iso-endo se sépare en deux phases [29]. Grâce à sa meilleure amphiphilie, il est plus performant qu'un solvo-surfactif éthoxylé classique, le C₄E₁, dans les tests de solubilisation d'une molécule hydrophobe modèle (figure 24) et dans les tests de nettoyage de surfaces dures (figure 25).

Tout comme le DMI, les solvo-surfactifs de type monoalkyléther d'isosorbide sont non COV et peuvent être envisagés pour des applications nécessitant une évaporation lente et progressive, par exemple comme agents de

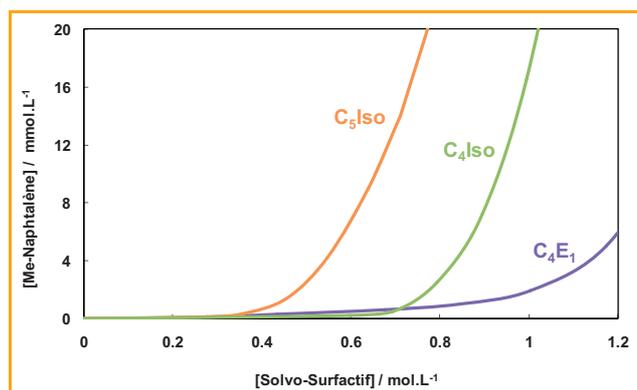


Figure 24 - Solubilisation d'une molécule hydrophobe modèle (1-méthylnaphtalène) par des solutions aqueuses de solvo-surfactifs dérivés de l'isosorbide (C₅Iso, C₄Iso, série -endo) ou de l'éthylène glycol (C₄E₁). D'après [29].

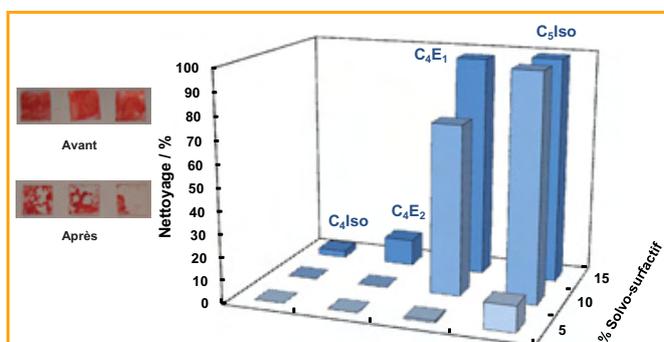


Figure 25 - Comparaison de solvo-surfactifs dérivés de l'isosorbide (C₅Iso, C₄Iso, série -endo) et de l'éthylène glycol (C₄E₁, C₄E₂) vis-à-vis d'un test de nettoyage de plaques de verre salies par un sébum modèle additionné d'un colorant hydrophobe. D'après [27].

coalescence pour les peintures à base aqueuse, ou une évaporation en film mince comme dans les liquides de nettoyage de surfaces vitrées.

Vers des tensioactifs à base d'isosorbide

Un seul motif isosorbide ne peut pas servir de tête polaire pour des tensioactifs typiques comportant une chaîne alkyle en C₁₂. En effet, son hydrophilie relativement faible ne conférerait pas à l'alkylisosorbide une solubilité dans l'eau suffisante pour lui permettre de former des micelles. Il est donc naturel de penser à substituer le deuxième hydroxyle de l'isosorbide par un groupement polaire augmentant l'hydrophilie globale de la molécule. On pourra ainsi décliner toute une palette de surfactifs contenant l'isosorbide et évaluer l'apport de ce motif à stéréochimie définie aux propriétés physico-chimiques et fonctionnelles.

Un premier composé, en cours d'étude, présente des propriétés fonctionnelles tout à fait intéressantes. Un motif isosorbide a été inséré entre une chaîne dodécyle et une fonction sulfate, afin de mimer deux tensioactifs largement utilisés dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle, le SDS (dodécylsulfate de sodium) et le LES (lauryléther sulfate de sodium) (figure 26). Le LES étant moins irritant que le SDS, il est préféré dans les produits en contact avec la peau (c'est un constituant essentiel des shampoings). Il serait intéressant de pouvoir remplacer ce produit, obtenu par éthoxylation et donc d'origine pétrolière, par un tensioactif comportant un motif issu de ressources renouvelables. Les premières études sont prometteuses puisqu'elles montrent que le « SDIsoS » présente des propriétés moussantes comparables au SDS à concentration quatre fois plus faible.

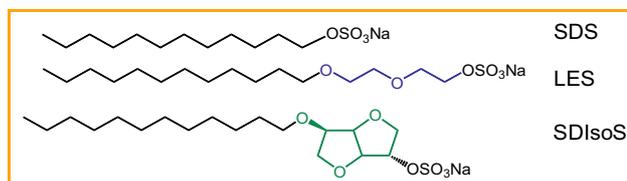


Figure 26 - SDIsoS : tensioactif à pouvoir moussant à base d'isosorbide, en remplacement du SDS ou du LES.

Le développement d'une chimie basée sur ce diol d'origine renouvelable, disponible, parfaitement défini et présentant une très bonne stabilité thermique et chimique constitue un défi majeur pour les chercheurs et les industriels. Il pourrait en effet déboucher sur le remplacement des fragments polyoxyde d'éthylène omniprésents dans les domaines des solvants, des tensioactifs et des polymères, par des motifs totalement végétaux comprenant l'isosorbide.

Conclusion

Toutes ces illustrations montrent bien la place indéniable des ressources renouvelables pour le développement de molécules fonctionnelles, d'intermédiaires de synthèse ou de synthons, au sein de la chimie durable. Leur intégration dans des raffineries végétales se fera d'autant plus facilement que leur disponibilité est importante, leur coût réduit pour des performances accrues et que les procédés mis en œuvre répondent bien aux critères de la chimie verte.

L'engagement des gouvernements dans des politiques volontaristes d'utilisation des agroressources, en substitution des ressources fossiles, accroît fortement la recherche et le

développement dans ce domaine, comme en témoigne la forte contribution des laboratoires des écoles de la Fédération Gay-Lussac. Le croisement des connaissances acquises sur les molécules issues du carbone fossile avec celles du carbone végétal est une des clés de l'innovation à venir. De même, le développement de nouveaux procédés – outils catalytiques plus spécifiques, nouveaux milieux réactionnels plus respectueux de l'environnement (fluides supercritiques, liquides ioniques ou l'eau) – permettra d'élargir la gamme des produits issus de la biomasse.

Le domaine végétal et marin, dont les réserves terrestre et maritime sont estimées à 35 000 milliards de tonnes et qui s'enrichit de 35 milliards de tonnes par an par photosynthèse, représente bien une véritable manne renouvelable, idéale pour alimenter l'industrie chimique de demain.

Notes et références

(1) *Phanère* : terme désignant les productions destinées à protéger la peau (poils, cheveux, ongles).
 (2) *Cross-talk* : « interaction » entre deux voies métaboliques.
 [1] Yap R., *Oils & Fats International*, **2009**, 25(3), p. 36.
 [2] Heming M., Claude S., *OCL*, **2006**, 13(2-3), p. 160.
 [3] Yoo J.W., Mouloungui Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2003**, 146, p. 757.
 [4] Yoo J.W., Gaultier N., Mateo S., Mouloungui Z., 5th International conference on solvothermal reactions (ICSTR), East Brunswick, NJ, E.-U., R.E. Riman (ed.), **2002**, p. 102.
 [5] Yoo J.W., Mouloungui Z., Proceedings of Joint ISHR & ICSTR, K. Yanagisawa, Q. Feng (eds), Kochi, Japon, **2000**, p. 237.
 [6] Yoo J.W., Mouloungui Z., Gaset A., US Patent 6316641, **2001** ; EP 98 913 851.6, **1998** ; PCT/FR 98/00451, **1999** ; WO 9840371, **1998**.
 [7] Hansen C.M., *J. Paint Technol.*, **1967**, 39, p. 104.
 [8] Mouloungui Z., Pelet S., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2001**, 103, p. 216.
 [9] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., Brevet FR 9506696, **1994**, publié n° 27 35 130, **1996**.
 [10] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., *J. Carbohydr. Chem.*, **1997**, 16, p. 1029.
 [11] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., Goubert C., Jeurault E., Mathon B., Simon H., *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, p. 3.
 [12] Ferrières V., Bertho J.N., Plusquellec D., *Carbohydr. Res.*, **1998**, 311, p. 15.
 [13] Roussel M., Benvegnu T., Lognoné V., Le Deit H., Soutrel I., Laurent I., Plusquellec D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, p. 3085.
 [14] Ferrières V., Benvegnu T., Lefeuvre M., Plusquellec D., Mackenzie G., Watson M.J., Haley J.A., Goodby J.W., Pindak R., Durbin M.K., *Perkin Trans. II*, **1999**, p. 951.
 [15] Goodby J.W., Görtz V., Cowling S.J., Mackenzie G., Martin P., Plusquellec D., Benvegnu T., Boullanger P., Lafont D., Queneau Y., Chambert S., Fitremann J., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, p. 1971.
 [16] Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegnu T., *Green Chem.*, **2008**, 10, p. 318.
 [17] Roussel M., Lognoné V., Plusquellec D., Benvegnu T., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 3622.

[18] Lahaye M., Robic A., *Biomacromolecules*, **2007**, 8, p. 1765.
 [19] Robic A., Bertrand D., Sassi J.F., Herat Y., Lahaye M., *Journal of Applied Phycology*, **2009**, sous presse.
 [20] Robic A., Rondeau-Mouro C., Sassi J.F., Lerat Y., Lahaye M., *Carbohydrate Polymers*, **2009**, sous presse.
 [21] Demais H., Brendle J., Le Deit H., Laza A.L., Lurton L. Brault D., WO 2006/030075, **2009**.
 [22] Laza A.-L., Jaber M., Miehé-Brendlé J., Le Deit H., Demais H., Delmotte L., Vidal L., *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, 7(11), p. 1.
 [23] Blois M., *Nature*, **1958**, 181, p. 1199.
 [24] Estimations du *Chemical Economics Handbook*, SRI International, **2008**.
 [25] www.biohub.fr
 [26] Rossi P., Wiechers J.W., Kelly C., *Cosmetics & Toiletries Magazine*, **2005**, 120, p. 107.
 [27] Durand M., Zhu Y., Molinier V., Féron T., Aubry J.-M., *Journal of Surfactants and Detergents*, 2009, doi: 10.1007/s11743-009-1128-4.
 [28] Zhu Y., Hydrotropes et tensioactifs non ioniques à tête polaire dérivée de polyols : isosorbide, glycérol et éthylène glycol, Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2008.
 [29] Zhu Y., Durand M., Molinier V., Aubry J.-M., *Green Chemistry*, **2008**, 10, p. 532.



F. Silvestre

Françoise Silvestre (*coordinatrice*) est professeur au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle et **Zéphirin Mouloungui**, directeur de recherche INRA, à l'ENSIACET-INP Toulouse¹.

Jean-Marie Aubry est professeur, **Morgan Durand** et **Aurélie Lavergne**, doctorants, **Valérie Molinier**, maître de conférences, et **Ying Zhu**, post-doctorant, à l'ENSC Lille².

Thierry Benvegnu et **Daniel Plusquellec** sont professeurs à l'ENSC Rennes³/Université Européenne de Bretagne.

Jocelyne Brendlé est professeur à l'ENSC Mulhouse⁴.

Christophe Len est professeur à l'ESCOM⁵.

1 ENSIACET Toulouse, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INPT-ENSIACET, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.
 Courriel : francoise.silvestre@ensiacet.fr
 2 ENSC Lille, LCOM, Équipe « Oxydation et physico-chimie de la formulation », UMR CNRS 8009, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
 3 ENSC Rennes, UMR CNRS 6226, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7.
 4 ENSC Mulhouse, Équipe « Matériaux à porosité contrôlée » (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC CNRS 7228, Université de Haute-Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
 5 ESCOM, Université de Technologie de Compiègne (UTC), 1 allée du Réseau Jean-Marie Buckmaster, 60200 Compiègne.



Matériaux polymères et développement durable

Jean Louis Halary (*coordinateur*), Luc Avérous, Marie-Élisabeth Borredon, Serge Bourbigot, Bernard Boutevin, Claude Bunel, Sylvain Caillol, Sophie Commereuc, Sophie Duquesne, Laurence Lecamp, Ludwik Leibler, Éric Pollet, Corinne Soulié-Ziakovic, François Tournilhac, Carlos Vaca-Garcia et Vincent Verney

Résumé

La seconde moitié du XX^e siècle, appelée parfois « âge des plastiques », a connu un essor exponentiel des matériaux polymères dans tous les secteurs de l'activité industrielle. Si la production de polymères continue de croître aujourd'hui, tous les pays développés sont face à de nouveaux challenges en rapport avec la raréfaction des énergies fossiles et les problématiques du développement durable. De nombreux travaux de recherche conduits dans des écoles membres de la Fédération Gay-Lussac cherchent à apporter une contribution à ce domaine en explorant de nouveaux aspects de la science des polymères. Sont concernés : des réactions de polymérisation non conventionnelles, de nouveaux types de réseaux tridimensionnels, la valorisation de polymères naturels, les biocomposites et nano-biocomposites, la durabilité des pièces en polymère.

Mots-clés

Matériaux polymères, catalyse enzymatique, polymères naturels, biocomposites, durabilité.

Abstract

Polymer materials and sustainable development

The second half of the 20th century, sometimes called "the plastic age", knew a boom of polymer materials in all the sectors of industrial activity. Nowadays, although polymer production is continuously growing, all the developed countries are facing new challenges regarding the rarefaction of fossil resources and the sustainable development. Many research works performed in the institutions affiliated to the "Fédération Gay-Lussac" aim to contribute to this field by exploring some new aspects of polymer science. They include: unusual polymerization reactions, new types of tri-dimensional networks, valorization of natural polymers, biocomposites and nano-biocomposites, durability of polymeric products.

Keywords

Polymer materials, enzymatic catalysis, natural polymers, biocomposites, durability.

La seconde moitié du XX^e siècle a connu un extraordinaire essor industriel des polymères synthétiques, au point qu'ils sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne. On les trouve sous forme de polymères de commodité (emballages, bouteilles, jouets, sports et loisirs), de polymères à usage structural (bâtiment, génie civil, transports) et aussi de polymères spéciaux, à forte valeur ajoutée, pour des applications pointues dans des domaines avancés (aérospatial, médical, électronique...). La production annuelle française – toutes structures chimiques confondues – est de l'ordre de 7 millions de tonnes pour un chiffre d'affaires de 45 milliards d'euros. La qualité première des matériaux polymères, à l'origine de leur succès commercial, est la légèreté : leur masse volumique est deux à trois fois plus faible que celle des alliages légers et environ sept fois plus faible que celle de l'acier. La seconde raison majeure de l'émergence des polymères a été l'énorme effort de recherche, tant fondamentale qu'appliquée, qui a été consenti dans le monde entier. Pas moins de 25 000 polymères différents ont été synthétisés, caractérisés en termes de propriétés physico-chimiques et mécaniques, et mis en forme. Un travail soutenu de formulation des matériaux polymères a permis de pallier leurs insuffisances les plus notoires : faible module d'Young, mauvaise tenue

aux solvants, aux huiles et au feu, vieillissement rapide, et surtout extrême fragilité. Bref, comme en attestent nos skis ou nos raquettes de tennis, on a su s'affranchir des déconvenues rencontrées avec les « plastocs » de l'après-guerre, comme on disait alors avec dédain.



Le bambou offre une illustration saisissante des notions évoquées dans cet article en termes de développement rapide et de matière première renouvelable. Graminées à chaume ligneux, les bambous croissent dans les zones humides où ils se multiplient rapidement à partir de pousses coniques et atteignent jusqu'à 20 ou 30 m de hauteur et 40 cm de diamètre. Les bambous ont des applications très variées : outre l'emploi de jeunes pousses dans la cuisine extrême-orientale, on peut citer leur usage dans la construction, la fabrication de meubles et de conduites d'eau, le renforcement des polymères et la production de fibres textiles (photos M. Halary).

Sans voir la production se démentir, le début des années 2000 a été marqué par l'émergence de questions nouvelles, liées à la raréfaction annoncée des matières premières fossiles, source quasi exclusive des polymères synthétiques, à la volonté de réduire la consommation énergétique et les émissions de dioxyde de carbone et aussi au besoin, parfois imposé par les réglementations, de développer des produits plus respectueux de l'homme et de son environnement.

Progressivement, s'est précisé le cahier des charges de nouveaux matériaux pour un développement durable qui, dans l'idéal, devraient satisfaire différentes conditions touchant à la fois à leur synthèse et à leurs propriétés. Il est attendu de ces nouveaux matériaux qu'ils soient : 1) non toxiques, 2) recyclables et 3) biodégradables. Leurs réactions de préparation devraient : 4) être sans danger, 5) minimiser tout risque de pollution, 6) consommer moins (ou pas du tout) de produits pétroliers, et 7) se réaliser dans des conditions de réduction de la consommation d'énergie.

En l'état actuel des connaissances, ces sept objectifs ne sont ni atteints, ni probablement atteignables simultanément, même en considérant des cas particuliers. Le but des équipes de recherche qui s'intéressent au développement durable est de commencer par proposer des solutions partielles aux problèmes posés, en trouvant des réponses aux questions les plus aiguës. De l'examen des contributions émanant des équipes de recherche implantées dans les écoles membres de la Fédération Gay-Lussac ou travaillant en collaboration étroite avec elles, il ressort que les résultats les plus prometteurs recouvrent les domaines qui seront illustrés ci-après : la polymérisation, du monomère à la mise en forme du matériau ; le cas des réseaux tridimensionnels ; la valorisation des polymères naturels ; les biocomposites et les nanobiocomposites ; et la durabilité des matériaux polymères.

La polymérisation : du monomère à la mise en forme du matériau

Classiquement, la préparation d'un polymère synthétique comporte plusieurs étapes [1] :

- le choix du (ou des) monomère(s) ;
- l'amorçage de la réaction qui correspond à l'activation des espèces initiales et nécessite souvent l'emploi d'un catalyseur approprié ;
- la propagation de la réaction qui conduit à des espèces de forte masse molaire (de 20 à 10 000 kg.mol⁻¹ selon les cas), voire de masse molaire infinie lorsque sont obtenus des réseaux tridimensionnels au lieu de chaînes linéaires ;
- et finalement les réactions de terminaison, spontanées ou provoquées, qui conduisent à la désactivation des espèces réactives.

Parfois, interviennent aussi des réactions de réticulation des chaînes qui seront évoquées, dans le cas des élastomères, dans le chapitre sur les réseaux tridimensionnels (p. 44). Une approche de la polymérisation « verte » peut se faire en jouant sur le choix des monomères et des conditions de polymérisation.

Monomères

Un premier objectif consiste à substituer aux monomères issus de la pétrochimie divers synthons d'origine naturelle. Cette stratégie se heurte cependant à plusieurs difficultés. Tout d'abord, la réactivité des fonctions chimiques rencontrées est souvent faible, comme le montre l'exemple des doubles liaisons des acides gras insaturés ou celui des

fonctions hydroxyles de certains polysaccharides. En second lieu, la pureté des réactifs n'est jamais garantie et la chimie développée doit être capable de s'en affranchir.

Examinons tout d'abord la synthèse du poly(acide lactique), un polymère biodégradable, à partir de l'acide lactique, monomère extrait de ressources agricoles (amidon de maïs ou canne à sucre par exemple). Comme la polymérisation directe de l'acide lactique ne conduit qu'à des masses molaires très insuffisantes du fait de la formation d'eau, le synthon utilisé pour la polymérisation est le lactide, dimère cyclique formé à partir de l'acide lactique en milieu acide (figure 1).

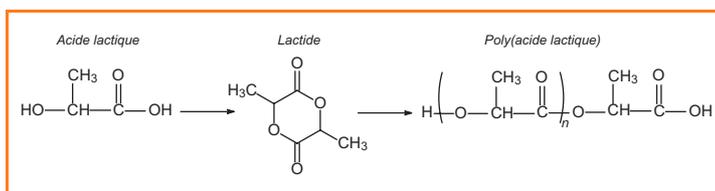


Figure 1 - Principe de la synthèse du poly(acide lactique).

La polymérisation s'effectue par ouverture du cycle du lactide non pas dans un réacteur fermé, mais à l'intérieur d'une extrudeuse [2], considérée comme un réacteur continu (technique d'extrusion réactive). Un catalyseur doit être utilisé pour assurer à la fois une masse molaire élevée ainsi qu'une cinétique de polymérisation suffisamment rapide pour être compatible avec le procédé d'extrusion réactive. Il a été montré que le bis(2-éthylhexanoate) d'étain (Sn(Oct)₂) répond à ces conditions mais entraîne des réactions secondaires de transestérification (intermoléculaire et intramoléculaire) lors de la polymérisation. Ce catalyseur a donc été combiné avec une base de Lewis, la triphénylphosphine (P(Ph)₃), qui permet de limiter ces réactions secondaires et d'augmenter la vitesse de polymérisation. L'optimisation des paramètres expérimentaux (température de réaction, paramètres de réglage de l'extrudeuse) a permis de maîtriser la synthèse, d'abord sur une mini-extrudeuse de laboratoire (figure 2), puis à une échelle pilote ; finalement, une « joint venture » (FUTERO) a été créée entre les sociétés Total et Galactic pour la production à grande échelle de poly(acide lactique) par extrusion réactive.

Un second exemple d'utilisation d'un synthon d'origine naturelle concerne le carbonate de glycérol (figure 3). Il a déjà été indiqué par ailleurs (voir dans les deux articles précédents)

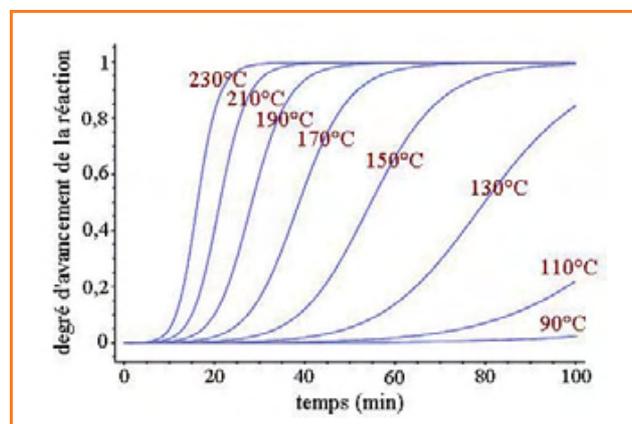


Figure 2 - Simulation de la polymérisation du poly(acide lactique) à différentes températures dans des conditions d'extrusion réactive [2].

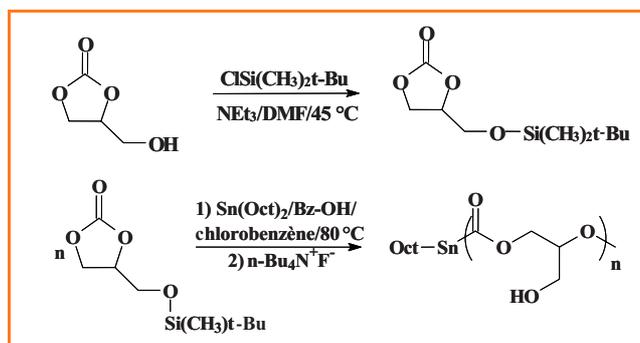


Figure 3 - Polymérisation du carbonate de glycérol [3].

que la valorisation du glycérol est une préoccupation d'autant plus actuelle que ce composé est un co-produit abondant de la production du carburant biodiesel à partir de ressources agricoles. Le carbonate de glycérol, un des éléments de cette valorisation, offre différentes applications en synthèse, comme par exemple sa substitution au phosgène. Une perspective séduisante est sa polymérisation par ouverture de cycle pour conduire à des polycarbonates aliphatiques [3]. Outre le problème de trouver des catalyseurs qui soient suffisamment actifs pour permettre un bon contrôle des masses molaires, se pose aussi la difficulté d'échapper aux réactions de décarboxylation et à la formation de structures ramifiées.

Amorçage de la polymérisation

Trois voies principales sont explorées pour rendre les réactions de polymérisation mieux compatibles avec la protection de l'environnement, en faisant l'économie d'un amorçage par des réactifs souvent toxiques : la photopolymérisation, l'utilisation d'amorceurs d'origine naturelle et la catalyse enzymatique.

Photopolymérisation sous rayonnement ultraviolet

Ce procédé propre permet de polymériser certains monomères comme les acrylates et les méthacrylates de façon très rapide, à température ambiante et en l'absence totale de solvant [2]. Dans le cadre de la polymérisation « verte », cette méthode a été mise à profit de façon intéressante pour la polymérisation de l'huile de lin [3] comme nous le verrons plus loin.

Utilisation d'amorceurs de polymérisation d'origine naturelle

La voie récemment explorée consiste à substituer aux amorceurs conventionnels des amorceurs d'origine naturelle. Il est ainsi possible de modifier la structure chimique de triglycérides en vue de les transformer en macro-amorceurs de polymérisation de type cationique de monomères cycliques comme les oxazolines (figure 4). Le choix de la nature chimique de l'huile est fondamental ; de bons résultats ont été obtenus avec l'huile de ricin [4], facile à convertir en tosylate ou triflate. Ce type de modification a permis la polymérisation d'oxazolines avec des longueurs de chaîne et des polymolécularités tout à fait acceptables [4].

Catalyse enzymatique des polymérisations

L'intérêt premier de la catalyse enzymatique est de se faire en l'absence d'espèces métalliques et dans des conditions douces. Un autre de ses atouts est son aptitude reconnue à catalyser des réactions difficiles ou impossibles chimiquement, ou à conférer un caractère régiosélectif à certaines

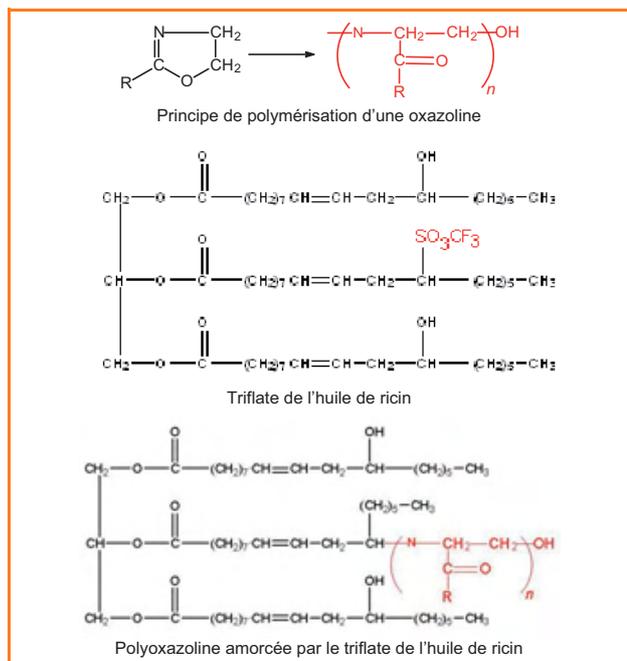


Figure 4 - Polymérisation d'oxazolines par ouverture de cycle amorcée par un triflate d'huile de ricin [4].

réactions. Ainsi, l'utilisation des lipases (figure 5) a fait ses preuves comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse des esters. Par ailleurs, des chercheurs ont montré il y a une quinzaine d'années que certaines lipases avaient la capacité d'être actives en milieu organique et à des températures relativement élevées, ouvrant ainsi la voie à la polymérisation catalysée par les enzymes. Comme nous allons le voir, des avancées significatives ont été faites dans la synthèse de biopolymères grâce à la polymérisation par ouverture de cycle catalysée par les lipases [5]. Les lipases sont particulièrement versatiles et s'accommodent d'une large gamme de substrats synthétiques. Elles peuvent ainsi catalyser la polymérisation par ouverture de cycle de nombreuses lactones (des petits aux larges cycles), de diesters cycliques (lactides), ou encore des carbonates cycliques pour former des polyesters ou des polycarbonates.



Figure 5 - Schéma de la structure d'une lipase pancréatique.

Les principaux travaux effectués ces dernières années concernent essentiellement la polymérisation des lactides, de l' ϵ -caprolactone et des lactones macrocycliques (figure 6). En effet, il est intéressant de noter que les lactones au cycle très large et peu tendu (par exemple le 15-pentadécanolide) sont assez facilement polymérisables *via* la catalyse enzymatique par les lipases et donnent des masses molaires élevées, alors que les catalyseurs organométalliques classiques présentent

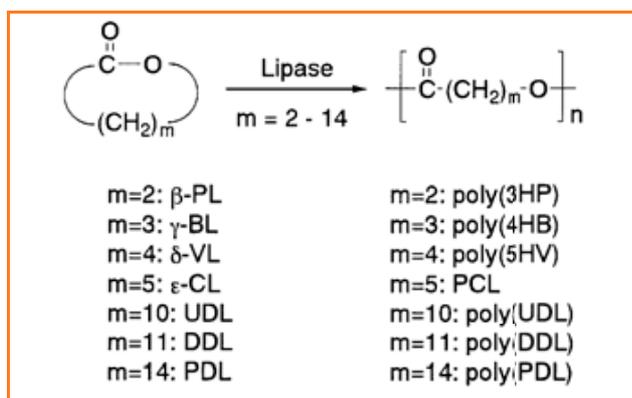


Figure 6 - Principales lactones polymérisables par réaction d'ouverture de cycle catalysée par les lipases [5].

une cinétique très lente ne donnant que des chaînes de faibles masses molaires. De nombreuses lipases, de diverses origines (levures, pancréas de porc, bactéries...) ont déjà été testées pour la catalyse de polymérisation par ouverture de cycle et une grande partie des recherches actuelles continue de porter sur la recherche et l'évaluation de nouvelles lipases, toujours plus stables et plus actives [6].

En raison de leur coût élevé et des problèmes de désactivation rencontrés à température élevée dans les solvants organiques, les lipases sont le plus souvent immobilisées sur un support poreux (silice, terres de diatomées, résine acrylique...). Cette immobilisation peut tenir à une simple physisorption sur le support, ou au contraire, être le résultat d'un greffage covalent mono- ou multipoints. L'immobilisation de la lipase, outre sa récupération et sa réutilisation, peut également permettre d'augmenter la stabilité de l'enzyme et son activité catalytique. Ainsi, le système catalytique commercialement disponible le plus étudié et utilisé actuellement est une lipase B de *Candida antarctica* (CALB) immobilisée sur des billes poreuses de résine acrylique.

Pour ces systèmes catalytiques enzymatiques, les réactions de polymérisation sont menées à des températures comprises entre 20 et 120 °C et les meilleurs résultats sont généralement obtenus pour des températures intermédiaires (60 à 80 °C). À titre d'exemple, la polymérisation de l'ε-caprolactone, catalysée par CALB et menée dans le toluène à 60 °C, présente une conversion en monomère supérieure à 95 % en moins d'une heure avec des chaînes polymères de masses molaires supérieures à 16 000 g/mol [7]. Le solvant organique peut avoir une influence très importante sur l'activité de l'enzyme. Comme pour la température, la durée de réaction ou les concentrations en réactif et en catalyseur, la teneur en eau du système présente une valeur optimale pour une activité maximale [8]. Ainsi, les conditions optimales de polymérisation sont souvent délicates à déterminer.

Malgré ces difficultés, la polymérisation catalysée par les lipases reste particulièrement intéressante, notamment pour l'obtention de biopolymères d'architectures nouvelles ou impossibles à obtenir *via* les catalyseurs organométalliques.

Le cas des réseaux tridimensionnels

Les polymères présentant une architecture de réseau tridimensionnel sont actuellement incontournables dans différents secteurs industriels. Ainsi, les élastomères vulcanisés sont au cœur du métier des pneumatiques en

raison de leur réponse mécanique de type hyperélastique. De même, les réseaux thermodurcis jouent un rôle essentiel dans les matériaux pour l'aéronautique, l'automobile ou l'industrie des peintures en raison de leur grande insensibilité, une fois formés, aux huiles et aux solvants. Le principal problème que posent ces réseaux conventionnels est leur impossibilité de recyclage. Les quelques exemples présentés ci-après montrent comment des alternatives, parfois spectaculaires (comme les caoutchoucs supramoléculaires), voient le jour.

Caoutchoucs supramoléculaires autoréparants

Les travaux publiés récemment dans la revue *Nature* [9], largement relayés par la presse, mettent fin à l'idée communément admise selon laquelle la présence de macromolécules est indispensable à l'obtention d'un comportement hyperélastique. En fait, la réalisation d'un assemblage tridimensionnel de petites molécules très fortement liées entre elles, non plus par des liaisons covalentes mais par des liaisons hydrogène, est suffisante, sous certaines conditions, pour générer ce type de réponse mécanique. La *figure 7* donne le principe de construction d'un tel assemblage « supramoléculaire », combinant des molécules capables d'établir entre elles des interactions directionnelles (représentées en pointillé) : sur ce schéma, les molécules dessinées en bleu établissent deux liaisons hydrogène et celles en rouge, qui garantissent la tridimensionnalité de l'assemblage, en établissent trois.

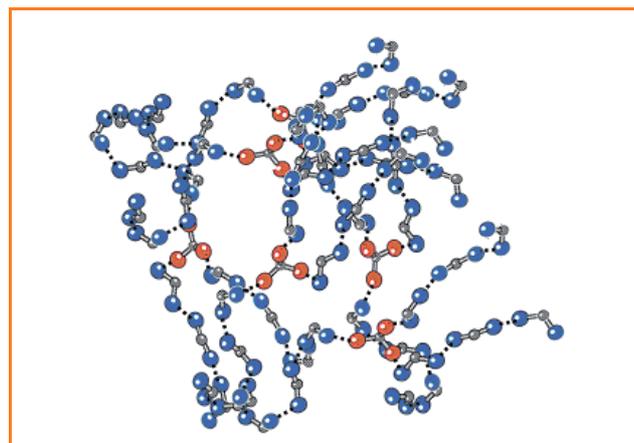


Figure 7 - Schéma de principe d'un assemblage supramoléculaire.

La formulation retenue est un mélange complexe de molécules arborescentes fortement associées par liaisons hydrogène entre des fonctions carbonyle et des fonctions amine. L'emploi d'un mélange de composés est préféré à une molécule unique qui aurait davantage tendance à former un arrangement cristallin.

Réaliser la synthèse de telles molécules, puis assurer dans un deuxième temps la compatibilité du mélange et éviter sa démixtion est en général un véritable tour de force. L'originalité de l'approche proposée est d'utiliser des mélanges d'acides gras disponibles en larges quantités et variétés. De plus, il s'agit de produits d'origine végétale (pin, tournesol, maïs, colza), essentiellement non toxiques et renouvelables.

Une surprise de taille attendait les chercheurs. En effet, ce design à partir de petites molécules confère au matériau une propriété tout à fait inhabituelle : la possibilité de se réparer spontanément. Bien que ces caoutchoucs supramoléculaires ne soient pas adhésifs, on constate qu'après coupure, les surfaces se recollent si on les remet en

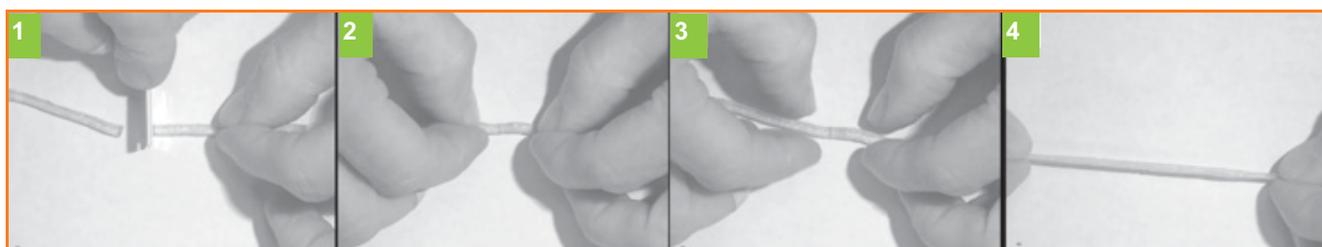


Figure 8 - Caoutchouc supramoléculaire autoréparant : 1) coupure, 2) réparation, 3) cicatrisation, 4) test de traction.

contact, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ou d'appliquer une forte pression. Une fois réparé, l'échantillon est de nouveau capable de tolérer des déformations considérables (de 100 à 400 %) avant de se rompre de nouveau (figure 8). Le processus peut être répété plusieurs fois et, de façon encore plus étonnante, la réparation peut s'effectuer plusieurs heures après l'endommagement.

Il est intéressant de noter que, moins d'un an après la publication de cette découverte [10], la société Arkema, partenaire du projet, a lancé dans son usine de Feuchy (Pas-de-Calais) la production industrielle, à hauteur de 100 tonnes par an, du matériau sous le nom de Reverlink™, qui met en jeu au moins 60 % d'oligomères d'acides gras dérivés d'huiles végétales. Les applications possibles peuvent toucher des domaines variés allant du bâtiment jusqu'aux hautes technologies.

Réticulation de l'huile de lin

L'huile de lin est constituée de triglycérides d'acides gras saturés et insaturés. Leur teneur en acides gras est indiquée dans le tableau I.

Lorsqu'elle est étalée en couches minces, l'huile de lin a la propriété de durcir naturellement par oxydation lente en présence de l'oxygène de l'air. Ce phénomène naturel de

réticulation, appelé aussi siccation, nécessite des temps très longs (de l'ordre de plusieurs jours) et constitue donc un frein pour les applications.

La principale méthode utilisée jusqu'alors pour accélérer la vitesse de durcissement de tels matériaux est de prépolymériser thermiquement les doubles liaisons des molécules de triglycérides par simple chauffage à haute température (270 à 330 °C) en absence d'oxygène : c'est ce que l'on appelle la standolisation. À partir de 330 °C, une dégradation thermique de l'huile de lin est observée (diminution du taux de conversion en doubles liaisons) (figure 9a). Toutefois, le temps de durcissement par siccation après standolisation s'élève encore à plusieurs heures.

Le temps nécessaire à la synthèse de ce type de matériau peut être fortement réduit en faisant intervenir le procédé de photopolymérisation. Les molécules de triglycérides ne possédant pas de groupements fonctionnels polymérisables par voie photochimique, l'application de ce procédé à la polymérisation d'huiles végétales nécessite une étape préalable de modification chimique des chaînes d'acides gras. Des molécules d'anhydride maléique ont donc dans un premier temps été greffées sur les insaturations des chaînes d'acides gras d'huiles standolisées. La présence de ces fonctions anhydride a ensuite permis dans un second temps le greffage de molécules possédant une fonction photopolymérisable de

type acrylate. Cette voie de modification offre les avantages de pouvoir être réalisée par ajout successif des réactifs dans un même réacteur, de ne pas nécessiter l'utilisation de solvant, et de ne pas conduire à la formation de produits secondaires qui nécessiteraient des étapes d'élimination et de purification. Une fois fonctionnalisée,

Tableau I - Teneur en acides gras des triglycérides de l'huile de lin.

Acide α -linoléique	45-70 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acide linoléique	12-24 % $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acide oléique	10-21 % $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acides gras saturés	6-18 %

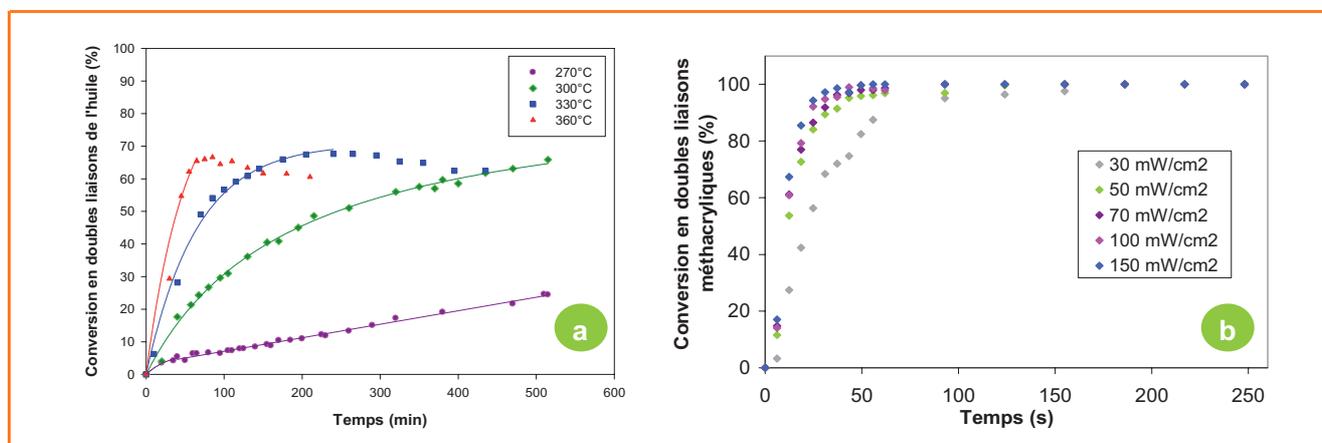


Figure 9 - a) Cinétique de standolisation de l'huile de lin à différentes températures ; b) cinétique de photopolymérisation d'une huile de lin standolisée à 30 % et modifiée à 20 % à température ambiante en présence de 1,5 % en masse de Darocur 1173 et à différentes intensités de rayonnement UV (rayonnement polychromatique – intensité mesurée à 365 nm) [10].



Figure 10 - Matériau à base d'huile de lin standolisée à 30 % et modifiée à 10% après photopolymérisation [10].

l'huile de lin a été photopolymérisée en présence d'un photoamorceur radicalaire et des matériaux ont été obtenus en quelques minutes [10] (figure 9b). Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont modulables selon le taux de standolisation et le taux de fonctions photopolymérisables greffées (figure 10).

Substituts aux polyuréthanes conventionnels

Dans cet article, nous avons déjà rencontré l'huile de ricin précédemment. La présence de trois fonctions hydroxyle sur ce triglycérider (en pratique, 2,7 en moyenne) en fait un composé de choix pour réagir avec des diisocyanates et conduire à des réseaux polyuréthane. Plusieurs séries de thermodurcissables ont été préparées, à base notamment d'huile de ricin et de différents diisocyanates : toluène diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) ou hexaméthylène diisocyanate (HDI) [11] (figure 11) ; le dibutyl dilaurate d'étain a été utilisé comme catalyseur de ces réactions.

Des travaux sont en perspective sur de nouvelles huiles, issues de ressources peu exploitées et/ou sans applications alimentaires.

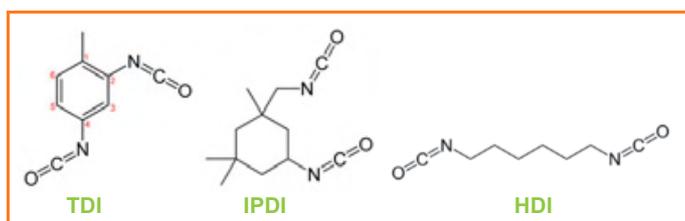


Figure 11 - Formules chimiques du toluène diisocyanate (TDI), de l'isophorone diisocyanate (IPDI) et de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI).

La valorisation des polymères naturels

À la différence des précédents, ce chapitre fournit des exemples de travaux mettant en jeu des polymères d'origine végétale : d'une part les polysaccharides avec le cas de l'amidon et du chitosane, et d'autre part le bois, un composite naturel essentiellement constitué de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, qui représente un enjeu économique très important.

Les polysaccharides thermoplastiques

Amidon « thermoplastique »

En fonction de son origine botanique et des variétés, l'amidon natif est constitué de 1 à 30 % d'amylose et de 70

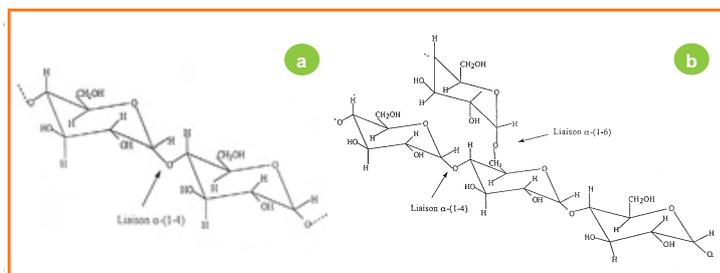


Figure 12 - Structure chimique de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).

à 99 % d'amylopectine (figure 12). Par exemple, la teneur en amylose est de l'ordre de 26 % pour l'amidon de blé, mais de seulement 6 % pour l'amidon de seigle.

En fonction de l'atmosphère environnante, l'amidon va s'équilibrer en eau jusqu'à une valeur de l'ordre de 10 % en masse. Comme sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion, ce matériau doit être formulé pour être mis en œuvre dans l'état fondu. Il est notamment plastifié. Le plastifiant naturel de l'amidon est l'eau, mais celle-ci est volatile aux températures de mise en œuvre. Aussi on utilise un plastifiant non volatil tel que le glycérol. L'amidon natif peut ainsi être mis en œuvre en présence d'une faible quantité d'eau par les méthodes conventionnelles de la plasturgie comme l'extrusion ou l'injection : c'est ce que l'on appelle amidon plastifié ou « amidon thermoplastique » (figure 13).

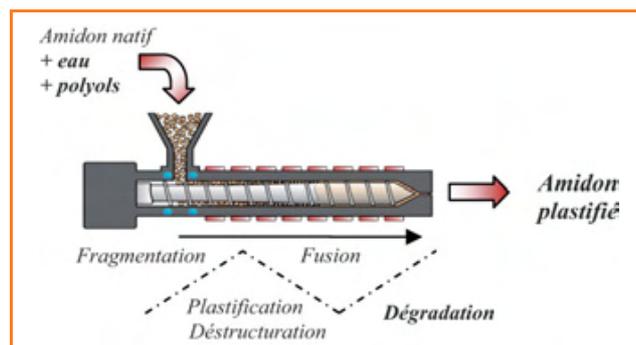


Figure 13 - Représentation schématique de l'extrusion de l'amidon plastifié.

Le matériau obtenu a de nombreux avantages tels que son prix, son caractère biodégradable et son origine, puisqu'il est issu de ressources renouvelables abondantes. Malheureusement, l'amidon plastifié possède quelques limitations importantes telles que sa forte sensibilité à l'eau, des propriétés mécaniques limitées par rapport à un thermoplastique classique, et après sa mise en œuvre, un vieillissement très long avant la stabilisation de ses propriétés (phénomènes de rétrogradation ou de densification). Pour pallier ces inconvénients tout en préservant la biodégradabilité d'ensemble du matériau, deux stratégies principales ont été développées : d'une part la modification chimique de l'agropolymère, et d'autre part la formulation de l'agroproduit avec d'autres composés.

La première stratégie, développée sur l'amidon depuis les années 1940, continue de susciter de nombreux travaux car les trois fonctions hydroxyle portées par chaque sucre peuvent être le siège de nombreuses réactions chimiques, la plus connue et pratiquée étant l'acétylation. Malheureusement, les réactions s'accompagnent souvent d'une réduction des masses molaires des polysaccharides et génèrent des sous-produits qu'il faut éliminer, d'où une augmentation

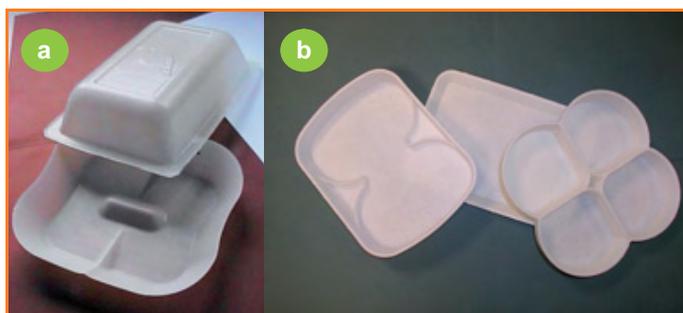


Figure 14 - Exemples de pièces en amidon formulé [12]: (a) amidon plastifié (co-extrusion sur filière plate + thermoformage); (b) amidon expansé (compression moulage).

du coût de production et, *in fine*, une limitation des champs d'application. De ce fait, la stratégie de formulation de l'agroproduit fait l'objet des études les plus prometteuses. La première idée est de réaliser des mélanges d'amidon et de polymères biodégradables [12]. Les concepts usuels de physico-chimie des mélanges de polymères permettent alors de produire une grande variété de morphologies. Suivant la composition du mélange et les caractéristiques du diagramme de phases, on obtient des structures soit granulaires, soit co-continues, ce qui va induire des performances différentes. De plus, dans le cas de faibles affinités chimiques entre les deux principaux composants, par exemple en combinant poly(acide lactique) et amidon plastifié, des structures pseudo-multicouches sont obtenues. Enfin, on peut chercher à compatibiliser les constituants du mélange, soit en modifiant l'un des constituants du mélange pour diminuer la tension interfaciale, soit en réalisant des réactions de couplage *in situ* lors du mélangeage, ou encore en ajoutant des copolymères (exemple : polysaccharides greffés avec un polyester).

Les nouveaux matériaux ainsi obtenus présentent un excellent rapport coût/performance et recouvrent des domaines d'application variés (emballage, agriculture, loisirs, fast-food, hygiène...). À titre d'exemple, la figure 14 montre des pièces en amidon plastifié avec un cœur d'amidon protégé par une couche externe de biopolyester plus hydrophobe, ainsi que des pièces en amidon expansé, résultant de la production de structures cellulaires.

Chitosane thermoplastique

Le chitosane, dont la structure chimique est rappelée figure 15, est connu pour ses pouvoirs fongique et antibactérien.

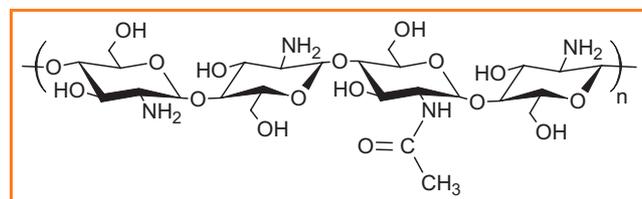


Figure 15 - Structure chimique du chitosane.

La transposition à ce polymère des concepts développés dans le cas de l'amidon plastifié permet de le rendre « thermoplastique » et de réaliser sa mise en forme avec les méthodes de la plasturgie. En raison du coût élevé du chitosane, les applications visent des domaines de technologie avancée comme le biomédical.

Le bois

D'un point de vue chimique, le bois est essentiellement constitué de trois polymères :

- la cellulose (pour 45 à 50 %), un polymère linéaire semi-cristallin dont chaque chaîne comporte entre 4 000 et 8 000 motifs β -glucose (figure 16), chacun étant tourné de 180° par rapport à son voisin ;

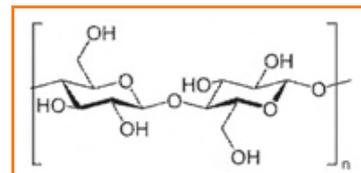


Figure 16 - Motif de répétition de la cellulose.

- l'hémicellulose (pour 20 à 25 %), un polymère amorphe à chaînes assez courtes et ramifiées, résultant de l'assemblage covalent d'environ 150 motifs β -glucose ;

- la lignine (pour 20 à 30 %), un polymère amorphe réticulé de structure complexe.

En tant que matériau, le bois possède un grand nombre de qualités tant sur le plan technique (résistance mécanique, matériaux chaleureux...) qu'économique (peu onéreux), tout en bénéficiant d'une image de matériau écologique (d'origine naturelle, provenant d'une ressource renouvelable, réutilisable, dont la mise en œuvre est peu consommatrice d'énergie au cours de son cycle de vie...). Il est donc adapté à de multiples utilisations (bâtiment, ameublement...) mais, du fait de sa nature, reste sensible aux facteurs environnementaux et aux agents biologiques de dégradation.

Deux exemples d'études sur les bois sont présentés ci-après : la première concerne la mise au point et le développement industriel d'une méthode respectueuse de l'environnement de protection du bois extérieur ; la seconde porte sur la mise au point de substituts de l'ébène, obtenus à partir d'essences non protégées, pour la confection d'instruments de musique à vent.

Méthode de protection du bois extérieur

Il existe une forte variabilité entre les essences de bois, notamment en ce qui concerne leur durabilité. Ainsi dans de nombreux emplois (par exemple les menuiseries d'extérieur), les essences tropicales, plus durables, ont été longtemps préférées aux bois métropolitains, et ce malgré leur coût élevé. Aujourd'hui, les considérations écologiques ont un impact non négligeable sur le consommateur, ce qui pousse les industriels à favoriser les essences locales et à leur appliquer un traitement chimique permettant d'en améliorer la durabilité. Cependant, nombre de traitements utilisés actuellement présentent un danger pour l'environnement, en raison de leur caractère toxique. Afin de répondre aux exigences actuelles de qualité et de sécurité, ces produits seront soumis à la réglementation de la directive européenne « biocides » (98/8/CE) et seront de ce fait d'usage restreint, voire interdits dans un proche avenir.

C'est dans ce contexte qu'ont vu le jour les recherches sur de nouveaux procédés d'amélioration de la durabilité et/ou des propriétés physico-chimiques du bois.

Dès 2001, un nouveau procédé a été développé [13]. Il repose sur la synthèse d'un anhydride alkényle succinique d'origine végétale (appelé ASA), puis la réaction de l'ASA sur les fonctions hydroxyle du bois (cellulose ou hémicellulose), comme schématisé sur la figure 17.

Cette molécule d'ASA, ne présentant pas de risques pour l'homme ou l'environnement, a montré son potentiel pour conférer au bois traité une résistance contre les insectes à larves xylophages, les termites et les champignons

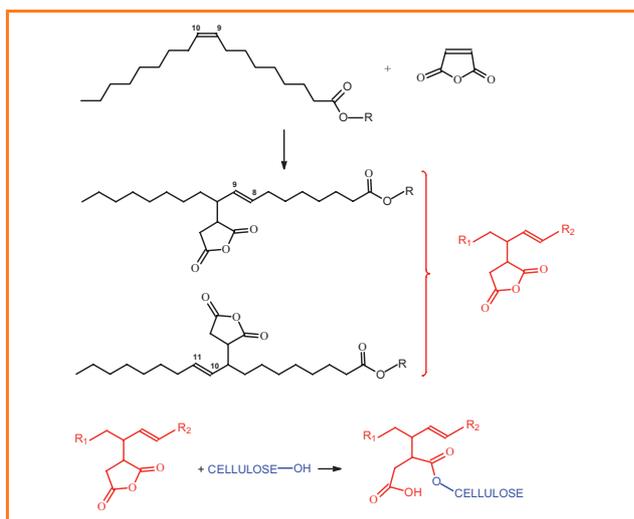


Figure 17 - Réactions de synthèse de l'anhydride alkénylé succinique (ASA) par action de l'anhydride maléique sur un ester d'acide gras, puis de greffage de l'ASA sur la cellulose.

spécifiques à la classe d'emploi 3 (utilisation extérieure). En revanche, elle n'est pas adaptée à un emploi en classe 4 (utilisation extérieure en contact avec le sol) où des champignons de type ascomycètes réussissent à détériorer le bois traité à l'ASA. Pour pallier cette limitation, une nouvelle technologie éco-compatible de traitement du bois a été envisagée à partir de 2005 en combinant un traitement de surface à l'imprégnation avec une huile modifiée dérivée de l'ASA [14]. La clé de la réussite a été la découverte d'une nouvelle molécule de la famille des ASA présentant une excellente aptitude à pénétrer dans la paroi cellulaire et à conférer au bois une protection efficace contre les attaques biologiques. Son choix a résulté de la synthèse de dix-huit nouvelles molécules de la famille des ASA à partir de sources végétales commerciales : six à partir d'esters d'alkyle de l'huile de tournesol et douze à partir d'esters d'alkyle de l'huile de colza.

Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet européen SURFASAM, impliquant deux centres de recherche et de nombreux partenaires industriels.

L'étape suivante de l'étude a été l'optimisation des conditions d'imprégnation et de greffage de l'ASA au niveau de la paroi cellulaire. Une attention toute particulière a été prêté au choix du taux d'humidité initial du bois et au cycle de température et de pression appliqué, en sorte de favoriser le greffage tout en maintenant une bonne stabilité dimensionnelle du bois traité et en prévenant sa fragilisation excessive par formation de fentes. Les conditions optimales correspondent à un taux d'humidité initial d'environ 10 %, à une température au sein de l'autoclave de 170 °C et à une pression de 10 atm. Des tests normalisés ont montré que le bois ainsi traité est résistant aux champignons de la pourriture molle, à ceux des pourritures fibreuse et cubique, et à l'attaque des insectes à larves xylophages et aux termites. De la sorte, l'aubier de pin sylvestre et le hêtre peuvent être considérés comme des essences très durables.

La synthèse à l'échelle industrielle et la commercialisation de la molécule d'ASA sont prévues, suite à son pré-enregistrement dans le cadre de la réglementation REACH.

Substituts de l'ébène obtenus à partir d'essences non protégées

S'il concerne encore l'étude de la modification des bois, ce second exemple se place dans un contexte très différent

du précédent. Le problème, très concret, a été posé par un facteur d'instruments à vent haut de gamme, la société Henri Selmer Paris, qui se soucie de l'ébène de ses clarinettes : comme ce bois tropical noble, à croissance lente, est en voie de raréfaction et sans doute promis à des restrictions d'exportation, pourrait-on lui substituer un bois à croissance rapide, moyennant de le modifier en sorte de reproduire le comportement acoustique de l'ébène ? Cette demande d'un matériau de substitution a en fait une motivation similaire à celle qui avait conduit, au tout début du XX^e siècle aux États-Unis, à rechercher un nouveau matériau pour fabriquer les boules de billard afin de mettre un terme au trafic sur l'ivoire et d'assurer la préservation des éléphants.

L'idée retenue a été de charger en résine époxyde-amine les pores du bois dans lequel sera ultérieurement taillée la clarinette (noyer, poirier et divers bois poreux bon marché). Ce travail a fait l'objet d'un dépôt de brevet [15] et d'une thèse CIFRE [16]. La méthode fait appel à l'imprégnation des bois par les deux constituants de la résine, à savoir la base et le durcisseur. Une fois les bonnes proportions atteintes dans les pores du bois, une élévation de température provoque un thermodurcissement du matériau, dû à la formation d'un réseau tridimensionnel de polymère.

La participation au projet du laboratoire d'acoustique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse a permis de définir un critère objectif de qualité du bois, modifié ou non. Le bois est un matériau orthotrope, c'est-à-dire qu'il ne possède pas les mêmes propriétés dans les trois directions longitudinale, radiale et tangentielle. La *figure 18* montre comment, dans une pièce de bois dont les fibres sont orientées vers l'arrière, la courbe donnée par la vitesse du son radiale en abscisse et la vitesse tangentielle en ordonnée a une forme caractéristique du comportement acoustique du matériau. Pour un bois de substitution donné, l'étude montre qu'en jouant sur la nature chimique de la base et du durcisseur ainsi que sur la composition des résines, il est possible de modifier à volonté la forme de la courbe donnant les vitesses radiale et tangentielle des ondes acoustiques dans le bois, jusqu'à reproduire exactement celle de l'ébène.

Ce résultat a été confirmé par les musiciens ayant testé en aveugle les clarinettes prototypes ainsi obtenues : ils les ont classées au même niveau de qualité que celles en ébène.

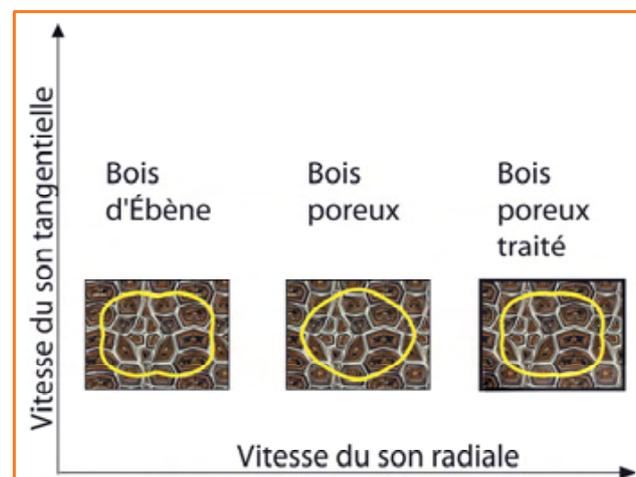


Figure 18 - Caractérisation des performances acoustiques de l'ébène, du bois poreux et du bois poreux optimisé par traitement (d'après « La clarinette du futur » dans la rubrique « Perspectives du futur », *Pour la Science*, 2007, 354).

Les biocomposites et nano-biocomposites

En développant les biocomposites et nano-biocomposites, les chercheurs ont pour objectif d'obtenir des matériaux biodégradables de hautes performances en s'inscrivant dans un développement durable. Il s'agit par exemple de remplacer les charges et renforts traditionnels (fibre de verre...) par des fibres ligno-cellulosiques dans les biocomposites, ou par de l'argile (nanocharges) pour obtenir des nano-biocomposites. Enfin, pour que les biocomposites puissent trouver des applications dans des domaines tels que le bâtiment ou le transport, les matériaux et produits développés doivent présenter des propriétés « retard au feu ». C'est pourquoi nous évoquerons ultérieurement les travaux consacrés au développement de formulations présentant des propriétés de retard au feu intéressantes.

Les biocomposites

Par définition, on entend par biocomposite un matériau dont à la fois la matrice polymère et la fibre renforçante sont biodégradables. Les résultats présentés ici se limitent à un seul type de fibres biodégradables : les fibres ligno-cellulosiques [17-18]. Outre l'amidon plastifié et le poly(acide lactique) qui ont déjà été rencontrés dans cet article, les matrices considérées ici sont deux copolyesters : le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) (figure 19).

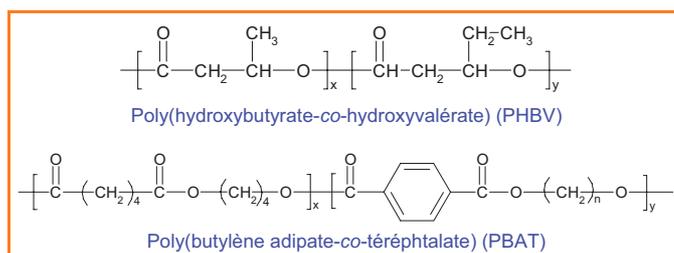


Figure 19 - Formules chimiques de copolyesters biodégradables.

Quel que soit le type de matrice considéré, il a été montré que la variation des proportions relatives de lignine et de cellulose dans les fibres ne modifie pas significativement les propriétés du biocomposite [19]. Ce résultat accrédite l'idée selon laquelle le paramètre pertinent est la qualité des interactions entre la surface de la fibre et la matrice qui peuvent être modulées et suivies par microscopie électronique à balayage (figure 20). De ce fait, l'effet de renfort apporté par la fibre est beaucoup plus marqué dans le cas de l'amidon plastifié (interactions entre polysaccharides et polyols) que dans celui des copolyesters biodégradables (figure 21).

Les nano-biocomposites

Une variante aux stratégies rapportées dans le paragraphe précédent consiste à chercher à renforcer les biopolymères en incorporant aux matrices de faibles quantités (typiquement moins de 10 % en masse) de charges de taille nanométrique (nanocharges). Les nanocharges étudiées dans les thermo-plastiques ont été essentiellement de trois types :

- charges sphériques, en particulier de silice ou de titane ;
- charges aciculaires à grand facteur de forme, comme les whiskers de cellulose – nanocristaux qui peuvent être

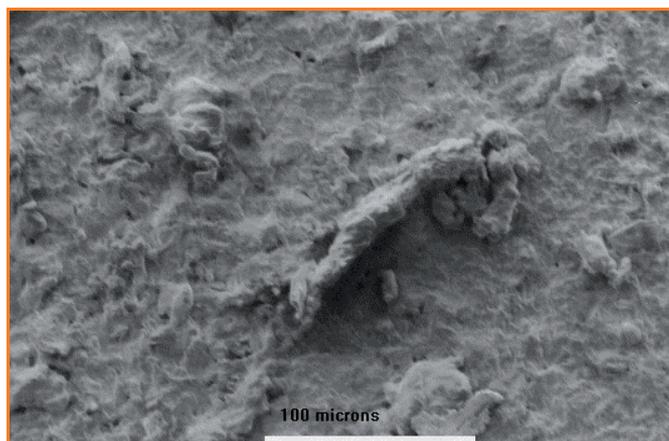


Figure 20 - Observation par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de biocomposite amidon plastifié/fibre de cellulose, après rupture cryogénique [17].

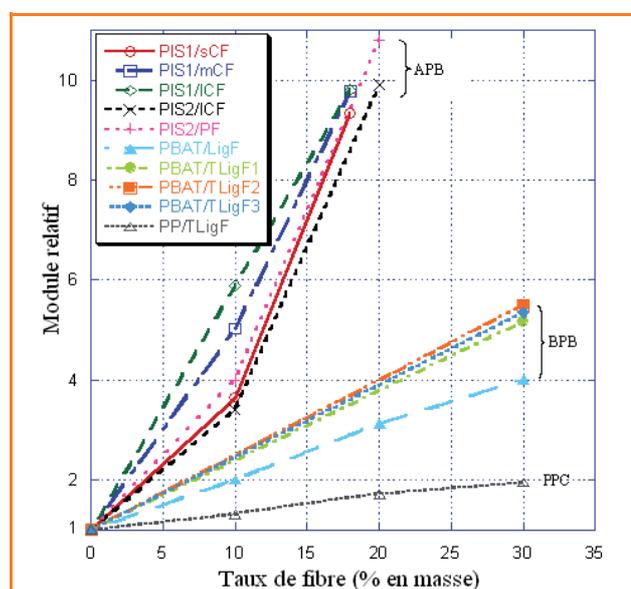


Figure 21 - Effet de renfort en fonction de la matrice (PPC : composite non compatibilisé à base de polypropylène ; BPB : biocomposites à base de biopolyester ; APB : biocomposites à base d'agropolymère) [18].

extraits de nombreux organismes vivants – ou les nanotubes de carbone ;

- particules d'argile en feuillets, comme la montmorillonite.

Il est raisonnable d'envisager que seul le dernier type de charge doit être considéré dans la perspective de préparer des biocomposites. La clé du renforcement est alors le développement d'interactions très fortes entre le polymère et la nanocharge et son passage de l'état microcomposite au moins à l'état intercalé et, si possible, à l'état exfolié (figure 22). Dans ce cas, les feuillets délamérés qui font 1 nm d'épaisseur remplissent le volume matriciel avec formation d'une surface interfaciale très importante, jusqu'à 700 m²/g de nanocharges. Celle-ci contrôle les propriétés macroscopiques du matériau. Il en résulte de nombreuses propriétés améliorées, telles que par exemple la perméabilité aux gaz des matrices polymères. L'obtention de l'état exfolié, toujours difficile à atteindre, passe souvent par une modification de l'argile dans laquelle des cations de type Na⁺ sont échangés avec des ammoniums quaternaires organiques (montmorillonite organo-modifiée). Ces derniers

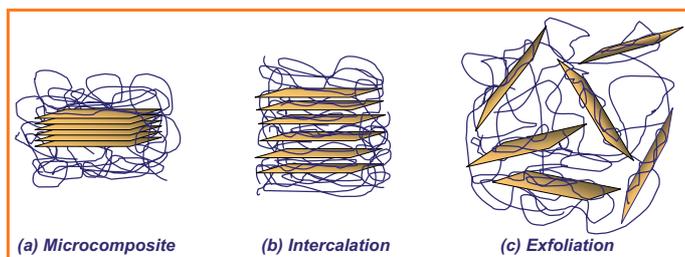


Figure 22 - Différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile en fonction de l'état de dispersion des feuillets de silicate.

jouent un rôle de tensioactif et d'agent compatibilisant tout en augmentant la distance entre feuillets, facilitant l'intercalation des biomacromolécules.

Les nano-biocomposites à base de polyesters biodégradables

Les travaux rapportés notamment sur la matrice de poly(acide lactique) [20] montrent que l'état de dispersion des feuillets d'argile dépend du choix de l'argile organomodifiée (figure 23), la présence de fonctions hydroxyle sur la montmorillonite semblant être un facteur favorable à la délamination, vers l'exfoliation.

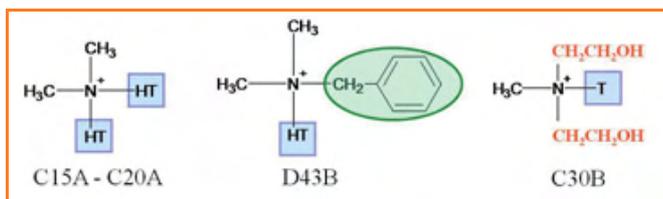


Figure 23 - Exemples d'ammoniums quaternaires utilisés comme tensioactifs qui sont échangés avec les cations (Na^+ ...) présents dans les montmorillonites « naturelles ».

T : suif ; HT : suif hydrogéné (~ 65 % C_{18} , ~ 30 % C_{16} , ~ 5 % C_{14}).

Au-delà de la formulation utilisée, le facteur essentiel à l'obtention d'un état exfolié reste le procédé et les conditions d'élaboration du nano-biocomposite. La technique de dispersion de l'argile dans le monomère, suivie d'une polymérisation *in situ* dans le cas du poly(acide lactique), semble à privilégier devant les méthodes d'incorporation de l'argile en solution (casting) ou en polymère fondu [20]. Les meilleurs résultats en termes de renforcement ont été obtenus pour des teneurs en argile inférieures à 5 % en masse.

Le caractère extrêmement « pointu » des conditions à satisfaire pour obtenir le renforcement est illustré par le fait qu'aucun résultat totalement satisfaisant n'a pu être obtenu à ce jour (pas d'exfoliation totale) lorsque le

biopolymère utilisé est par exemple un poly(hydroxyalcanoate) tel que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) [21] ou encore le poly(butylène adipate-co-téréphthalate) (PBAT) [20].

Les nano-biocomposites à base d'amidon

Les travaux publiés à ce jour ont porté sur une matrice d'amidon plastifié renforcée par une montmorillonite organomodifiée [22]. La clé de la réussite tient à la modification de la montmorillonite, basée sur l'utilisation d'amidon cationique comme surfactant (figure 24).

Ce choix est judicieux au vu de ce qui précède puisque un amidon cationique comporte une ou deux charges positives pour cent motifs glucose, constituées de groupes ammonium quaternaires encombrés, préférentiellement greffés sur les groupes hydroxyle des CH_2OH des chaînes d'amylose.

Comme le montre le cliché de microscopie à transmission de la figure 25, l'état exfolié a été obtenu en ce cas. De façon intéressante, l'examen des propriétés mécaniques révèle une augmentation du module et de la contrainte à la rupture sans chute de l'allongement à la rupture par rapport à la matrice non chargée [23], ce qui est exceptionnel dans le domaine des nanocomposites.

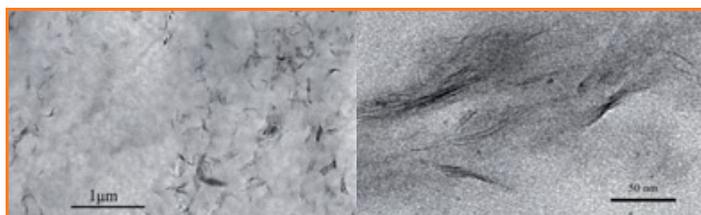


Figure 25 - Clichés de microscopie électronique à transmission, à deux grossissements, d'une matrice d'amidon plastifié renforcée par une argile modifiée par de l'amidon cationique [22].

Recherche de formulations intumescents pour les biocomposites et nano-biocomposites

La particularité des formulations intumescents qui ont été étudiées réside dans le fait que la phase de renfort est sélectionnée de façon à participer à la protection au feu du matériau [24].

En effet, un système intumescent est un système qui, sous l'action d'un flux de chaleur, développe une structure multicellulaire expansée qui va limiter les transferts de matière et de chaleur entre la flamme et le polymère, et permettre ainsi d'interrompre le cycle de combustion des matériaux. Ces systèmes sont généralement constitués d'une source acide, d'une source de carbone et d'un agent gonflant. La libération d'acide par la source acide se produit

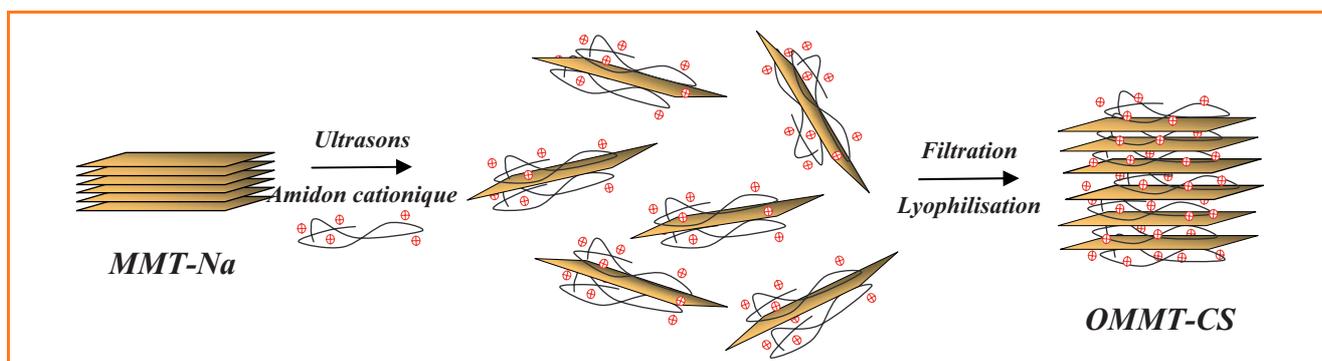


Figure 24 - Représentation schématique de la modification de la montmorillonite en présence d'amidon cationique.

généralement vers 250 °C, et il s'en suit une réaction entre la source acide et la source de carbone conduisant à la formation d'une structure carbonée aromatique condensée. La libération rapide de gaz liée à la dégradation de l'agent gonflant conduit à l'expansion de la structure carbonée.

Il a été montré que l'utilisation de différentes biosources de carbone (lignine, amidon, kératine ou cellulose) peut jouer un rôle à la fois dans le mécanisme de renforcement des propriétés mécaniques et d'amélioration des propriétés feu [24]. La formulation utilisant l'amidon en tant que source de carbone présente les meilleures performances en termes de propriétés feu. Un travail se poursuit sur l'amélioration de la compatibilité entre l'amidon et la matrice de poly(acide lactique) [25], de manière à renforcer les propriétés mécaniques tout en maintenant les propriétés feu. À cette fin, plusieurs voies sont explorées : la modification chimique de l'amidon (en particulier par acétylation), la plastification de l'amidon, l'utilisation de nanocharges, et enfin l'utilisation de fluides supercritiques (en particulier du CO₂) au cours du procédé de mise en œuvre des matériaux.

La durabilité des matériaux polymères

Un véritable challenge consiste non seulement à prévoir mais aussi à contrôler la durabilité du matériau polymère en fonction de l'application envisagée (polymères oxodégradables, biodégradables, biocomposites, nano-biocomposites...).

En effet, ces nouveaux polymères réputés plus respectueux de l'environnement présentent souvent les inconvénients de leurs avantages, à savoir des durabilités trop courtes qui limitent fortement leurs champs d'application. Il s'agira alors de comprendre leur évolution en cours d'usage afin de prévoir leur durée de vie pour l'adapter à l'usage visé.

De plus, l'évolution moléculaire liée au photovieillement rend problématique la notion de biodégradabilité mesurée sur le seul système de départ et non à toutes les étapes de son évolution. Dans ce contexte, la notion de durabilité prend un sens nouveau lié au caractère environnemental de la question et fait donc dorénavant référence à la notion de durabilité globale qui doit prendre en compte l'ensemble des mécanismes de dégradation (biodégradation et photodégradation). Ceci nécessite de considérer l'inter-relation photo/biodégradation.

Par ailleurs, l'objectif (et non des moindres) est d'arriver à asservir au mieux la durabilité d'usage au temps nécessaire au renouvellement de la ressource première.

Inter-relation photo/biodégradation

La recherche qui a été entreprise sur les relations structure/durabilité porte sur deux séries de polymères biodégradables [26] : d'une part sur le poly(ϵ -caprolactone) et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (voir précédemment), polymères hydrolysables d'origine fossile (pétrochimique), et d'autre part sur le poly(acide lactique), considéré comme issu de ressources renouvelables.

Il a en effet été montré que la structure chimique de ces polymères détermine leur évolution en photovieillement. Ainsi sous irradiation UV, le poly(acide lactique) subit des coupures de chaînes de façon très prédominante, conduisant à une diminution importante des masses molaires. En revanche, un mécanisme de recombinaison de chaînes conduit à la réticulation des copolyesters. Ces évolutions sont clairement mises en évidence par des mesures de viscoélasticité à l'état fondu [27-29] (figure 26).

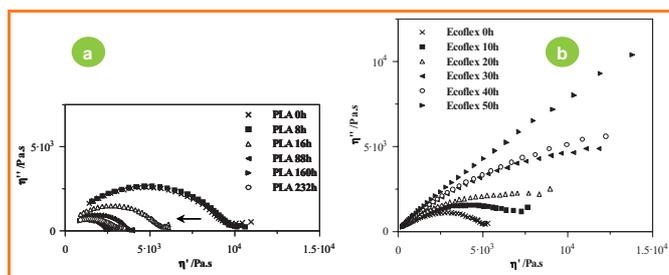


Figure 26 - Évolution de la viscoélasticité à l'état fondu (diagrammes de Cole-Cole) après photovieillement accéléré pendant des durées variables : (a) poly(acide lactique) ; (b) copolyester poly(butylène adipate-co-téréphtalate) [29].

Au regard de ces premiers résultats, il est apparu indispensable de disposer de polymères biodégradables de structure chimique et morphologie parfaitement contrôlées et déterminées afin de conduire une étude approfondie de la relation structure/réactivité (durabilité) photochimique ; à cette fin, une série de copolyesters aliphatique/cycloaliphatique/aromatique a été développée en collaboration avec l'Université de Bologne [30].

Si des coupures de chaînes sous l'action de la lumière en cours d'usage paraissent *a priori* favorables à l'attaque par les micro-organismes et donc à la biodégradation du polymère, la rigidification du matériau par un processus de réticulation pose questions. Toutefois, les processus de phototransformation génèrent des groupements chimiques d'oxydation (OH, CO) modifiant fondamentalement l'hydrophilie et la physico-chimie de surface du film (augmentation nette de la mouillabilité à l'eau mesurée) et globalement favorables à un processus de biodégradation. En définitive, ce projet montre la nécessité de développer un outil d'analyse intégrée de la durabilité globale basé sur un test respirométrique, offrant la possibilité de mesurer la biodégradation et photodégradation *in situ*. Ce dispositif est en cours de développement dans le cadre d'une collaboration industrielle.

Élaboration d'éco-matériaux à durabilité (durée de vie) maîtrisée

Un type de biocomposite complémentaire de ceux examinés précédemment a été développé : il est basé sur une matrice de poly(acide lactique) dans laquelle sont incorporées des farines de bois [29]. Le caractère renforçant de ces charges est clairement mis en évidence en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure (figure 27) : une différence de plus d'une décade sépare leurs modules de conservation.

L'intérêt de ce type de charges est que l'on peut jouer sur un grand nombre de facteurs pour ajuster la durabilité (durée de vie) du matériau à l'application envisagée. Parmi ceux-ci, citons : le choix de l'essence de bois, le taux de matière extractible, les traitements thermiques préalables des farines de bois (réfinition, procédé développé par le centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne [31]), la granulométrie des charges. La modification de la physico-chimie de surface influence non seulement les propriétés de renfort, mais également la biodégradabilité (hydrophobie) et la photodégradabilité des biocomposites [32].

Un autre exemple concerne les travaux sur les matériaux biocomposites à base céréalière, qui sont conduits dans l'esprit de couvrir le cycle de vie complet des matières étudiées : depuis la sélection génétique des céréales jusqu'à

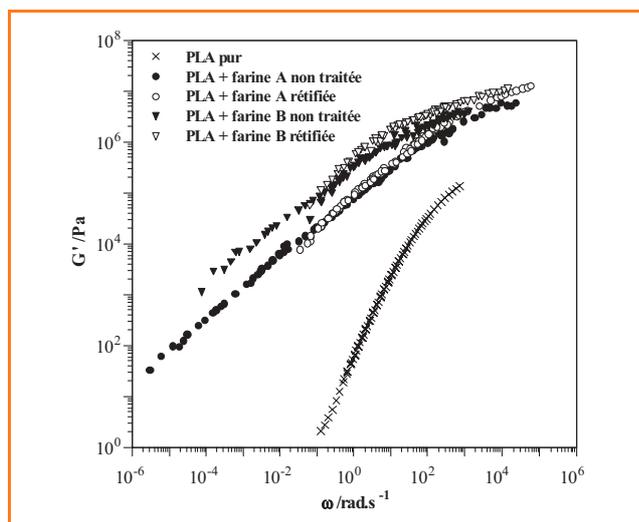


Figure 27 - Comparaison des courbes maîtresses de la matrice de poly(acide lactique) pur avec celles des biocomposites pour une température de référence de 180 °C.

leur production et utilisation en tant que matériaux, sans oublier une analyse complète de leurs conditions de mise en œuvre et de leur durabilité globale [33]. L'idée est de choisir les conditions d'obtention nécessaires du biomatériau à base céréalière pour une durabilité choisie depuis la sélection initiale de la variété jusqu'à l'obtention d'un film souple (figure 28) dont le champ d'applications va de l'agriculture au secteur de l'emballage.

Pour finir, une remarque intéressante est que l'objectif assigné est la valorisation globale des ressources naturelles. Il implique donc l'extraction des produits valorisables en préalable à l'utilisation d'agromatériaux (fibres naturelles, pailles) en substitution des ressources fossiles. Une étude récente sur les coques de cacao en fournit un bon exemple. À l'issue de l'extraction de composés volatils et non volatils identifiés d'intérêt pour le secteur des cosmétiques (voir l'article de Françoise Silvestre *et al.* page 28), il a été montré que l'édifice ligno-cellulosique résiduel peut être valorisé en application biocomposite. Il semble que la phase préalable d'extraction rende plus accessible la structure macromoléculaire et donc soit de nature à améliorer l'interface matrice polymère/renfort et par voie de conséquence les propriétés mécaniques du biocomposite.



Figure 28 - Étude de la dégradation d'un film biosourcé.

Conclusions

Les exemples sélectionnés ici montrent la diversité des efforts de recherche menés sur les matériaux polymères dans la perspective de les inscrire dans la problématique du développement durable. Il est intéressant, et sans doute agréable, de souligner que huit écoles de la Fédération se sont spontanément impliquées dans cet article.

Comme il est de mise en science des matériaux, beaucoup des travaux présentés sont fortement transdisciplinaires (biochimie, chimie macromoléculaire, physico-chimie, génie des procédés, etc.) et largement finalisés. Ils font appel à de nombreux partenariats avec le monde industriel ou professionnel et s'inscrivent souvent dans le cadre d'actions concertées françaises et européennes.

Références

- [1] Halary J.L., Lauprêtre F., *De la macromolécule au matériau polymère*, Belin, collection Échelles, **2006**.
- [2] Projet Mabiolac (« Production de matériaux composites biodégradables à base d'acide lactique »), Interreg III, **2004-2008**.
- [3] Caillol S., communication personnelle.
- [4] Giardi C., Lapinte V., Charnay C., Robin J.J., *Reactive and Functional Polymers*, **2009**, 69, p. 643.
- [5] Matsumura S., Enzymatic synthesis of polyesters via ring-opening polymerization, *Advances in Polymer Science*, **2006**, 194, p. 95.
- [6] Albertsson A.-C., Srivastava R.K., Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2008**, 60, p. 1077.
- [7] Öztürk H., Pollet E., Hébraud A., Avérous L., Lipase catalyzed synthesis of biopolyester and related clay-based nanohybrids, *BIOPOL 2009*, 31 sept.-2 oct. **2009**, Alicante, Espagne.
- [8] Kumar A., Gross R., *Candida antarctica* lipase B catalyzed polycaprolactone synthesis: effects of organic media and temperature, *Biomacromolecules*, **2000**, 1, p. 133.
- [9] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, 451, p. 977.
- [10] Zovi O., Valorisation de l'huile de lin pour l'élaboration de nouveaux matériaux selon un procédé sans COV, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, **2009**.
- [11] Hablot E., Zheng D., Bouquy M., Avérous L., Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties, *Macromolecular Materials & Engineering*, **2008**, 293, p. 922.
- [12] Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews*, **2004**, 44, p. 231.
- [13] Morard M., Vaca-Garcia C., Stevens M., Van Acker J., Pignolet O., Borredon E., Durability improvement of wood by treatment with methyl alkenoate succinic anhydrides (M-ASA) of vegetable origin, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2007**, 59, p. 103.
- [14] Pignolet O., Optimisation de la durabilité de bois d'œuvre (classe d'emploi 4) à l'aide d'anhydrides alkényles succiniques d'origine végétale, Thèse de doctorat, INP Toulouse, **2008**.
- [15] Gibiat V., Selmer J., Halary J.L., Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polymérisation *in situ* de résines époxy-amine, Brevet FR 2863540, **2005**; extension internationale EP 1694478, **2006**.
- [16] Dubrisay D., Modification de bois en vue d'utilisation en facture instrumentale, Thèse de doctorat, Université Paris 6, **2008**.
- [17] Avérous L., Fringant C., Moro L., Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, *Polymer*, **2001**, 42, p. 6571.
- [18] Avérous L., Cellulose-based biocomposites: comparison of different multiphase systems, *Composite Interfaces*, **2007**, 14, p. 787.
- [19] Le Digabel F., Avérous L., Effects of lignin content on the properties of ligno-cellulose-based biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 66, p. 537.
- [20] Bordes P., Pollet E., Avérous L., Nanobiocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, p. 125.
- [21] Bordes P., Pollet E., Bourbigot S., Avérous L., Structure and properties of PHA/clay nano-biocomposites prepared

- by melt intercalation, *Macromolecular Chemistry & Physics*, **2008**, *209*, p. 1473.
- [22] Chivrac F., Pollet E., Schmutz, M., Avérous L., New approach to elaborate exfoliated starch-based nano-biocomposites, *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, p. 896.
- [23] Chivrac F., Gueguen O., Pollet E., Ahzi S., Makradi A., Avérous L., Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch based nano-biocomposites, *Acta Biomaterialia*, **2008**, *4*, p. 1707.
- [24] Reti C., Casetta M., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R., Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin, *Polymer for Advanced Technologies*, **2008**, *19*, p. 628.
- [25] Schwach E., Six J.L., Avérous L., Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization, *Journal of Polymers and the Environment*, **2008**, *16*, p. 286.
- [26] Askanian H., Durabilité de biomatériaux, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2010**.
- [27] Commereuc S., Gonon L., Gardette J.L., Verney V., Melt viscoelastic as a tool to study polymer photooxidation, *Proc. XIIIth Int. Congress on rheology*, British Society of Rheology Ed., Cambridge, **2000**.
- [28] Verney V., Commereuc S., Molecular evolution of polymers through photoaging: a new *in-situ* viscoelastic technique, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, p. 868.
- [29] Gaudin S., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A., Durabilité de composites bois-polymères biodégradables, *Matériaux et Techniques*, **2007**, *95*, p. 143.
- [30] a) Berti C., Celli A., Marchese P., Barbiroli G., Di Credico F., Verney V., Commereuc S., *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, p. 3650 ; b) Berti C., Celli A., Marchese P., Barbiroli G., Di Credico F., Verney V., Commereuc S., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, p. 2402.
- [31] Brevet FR2604942, **1985**.
- [32] Gaudin S., Étude des interfaces sur la photostabilité des composites polymères biodégradables et charges d'origine naturelle, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2008**.
- [33] Consortium CEREMAT (CEREales pour MATériaux à propriétés contrôlées) en partenariat avec le pôle de compétitivité Céréales Vallée.



J.-L. Halary

Jean Louis Halary (*coordinateur*) est professeur et directeur du recrutement à l'ESPCI ParisTech¹. À l'issue d'une formation universitaire dans les universités de Limoges et Bordeaux 1, il a rejoint l'ESPCI en 1972 pour se spécialiser en polymères et préparer un Doctorat d'État sur un poste d'assistant. Successivement maître-assistant puis maître de conférences, il a été nommé professeur en 1990.

Luc Avérous est professeur et **Éric Pollet** maître de conférences à l'ECMP Strasbourg².

Marie-Élisabeth Borredon et **Carlos Vaca-Garcia** sont professeurs à l'ENSIACET Toulouse³.

Serge Bourbigot est professeur et **Sophie Duquesne** maître de conférences à l'ENSC Lille⁴.

Bernard Boutevin est professeur et **Sylvain Caillol** ingénieur de recherche à l'ENSC Montpellier⁵.

Claude Bunel est professeur et **Laurence Lecamp** maître de conférences à l'INSA Rouen⁶.

Sophie Commereuc est professeur et **Vincent Verney** chargé de recherche à l'ENSC Clermont-Ferrand⁷.

Ludwik Leibler et **François Tournilhac** sont directeurs de recherche et **Corinne Soulié-Ziakovic** maître de conférences à l'ESPCI ParisTech⁸.

¹ ESPCI ParisTech, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Milieux dispersés, UMR UPMC-CNRS-ESPCI 7615, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : jean-louis.halary@espci.fr

² ECMP Strasbourg, Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, EA 4379, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.

³ ENSIACET Toulouse, Laboratoire de Chimie agro-industrielle, UMR INRA-INPT-ENSIACET 1010, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.

⁴ ENSC Lille, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide, UMR Lille-1-CNRS 8008, rue Dimitri Mendeleïev, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

⁵ ENSC Montpellier, Laboratoire d'Ingénierie et Architecture macromoléculaire, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, 8 rue de l'École Normale, 34090 Montpellier.

⁶ INSA Rouen, Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, FRE CNRS 3101, place Émile Blondel, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex.

⁷ ENSC Clermont-Ferrand, Laboratoire de Photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR 6505, Ensemble scientifique des Cégeaux, 24 avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex.

⁸ ESPCI ParisTech, Laboratoire Matière molle et Chimie, UMR ESPCI-CNRS 7167, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.



STAGES 2010

- RMN organique et bioorganique 15 au 19 mars
- Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption - Spectrométrie de masse en tandem : applications analytiques 22 au 26 mars
- MicroFluidique et microFabrication-Applications en sciences de la vie 22 mars
- Adhésion d'objets mous 23 mars
- Le mouillage 24 mars
- Formulation et manipulation de microcapsules 25 mars
- Colloïdes et nanoparticules 26 mars
- Rhéologie pratique 24 au 26 mars
- Chromatographie en phase gazeuse 11 mai
- Modélisation et chimométrie 17 au 20 mai
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension 9 au 12 juin
- Utilisation d'enzymes en synthèse organique 21 au 23 juin

Contact : Audrey Vidal

01 53 10 43 20

Stages sur mesure :

Chantal Viger
chantal.viger@upmc.fr

Services personnalisés
d'accompagnement
à la reprise d'études et à la VAE

Contact : fc.reva@upmc.fr

www.fc.upmc.fr



depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

...



la gratuité de
vos ouvrages



un studio de
design intégré



maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage...



e dif
les éditions d'île de france

e dif
les éditions d'île de france

102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Chimie analytique et société

Marie-Claire Hennion (*coordinatrice*), Pierre Gareil, Agnès Hagège, Alexander Kuhn et Valérie Pichon

Résumé

La chimie analytique est fortement impliquée dans le développement durable et cet article décrit quelques aspects de la recherche actuelle dans ce domaine. Les besoins en analyse de composés à l'état de traces et d'ultra-traces dans des matrices complexes nécessitent le développement d'étapes d'extraction et de préconcentration très sélectives réalisées à l'aide d'adsorbants modifiés chimiquement par des anticorps ou des aptamères ou en synthétisant des polymères à empreintes moléculaires. La toxicité réelle d'un échantillon dépend de sa concentration mais aussi de sa forme chimique : ainsi il est important de caractériser les cibles biologiques des métaux grâce au développement de nouveaux outils analytiques couplant des séparations réalisées par électrophorèse capillaire et une détection par ICP/MS. Les avancées réalisées dans les techniques de séparation miniaturisées pour répondre à la demande d'analyses rapides à partir d'échantillons de tailles très réduites sont décrites, avec d'une part les méthodes de séparation électrocinétiques capillaires et d'autre part, dans le domaine des microsystèmes analytiques en format micropuce, en insistant sur les méthodes de préconcentration intégrées. Enfin, les capteurs sont devenus indispensables pour de nombreux aspects et les avancées récentes dans le domaine des capteurs nanostructurés sont décrits.

Mots-clés

Analyse de trace, spéciation, électrophorèse capillaire, microsystèmes séparatifs, capteurs bioélectrochimiques nanostructurés.

Abstract

Analytical chemistry and society

Analytical chemistry is strongly involved in sustainable development and several aspects of the actual research are described in this paper. For trace and ultra-trace analysis in complex samples, new sorbents have been synthesized for a high selective extraction and concentration of analytes involving interaction based on the use of antibodies, aptamers or imprinted polymers. The toxicity of a given sample depends on its concentration and on its speciation. Therefore it is important to characterize the complex between metals and proteins, which can be achieved by new devices coupling zone electrophoresis separation and ICP/MS detection. In order to achieve rapid separations from small size samples, new trends are given in electrokinetic separations coupled to in-capillary separation and MS are described, as well as in the area of microsystems on chips. The last part describes the trends in bioelectrochemical biosensors with the development of macroporous materials with a controlled architecture.

Keywords

Trace analysis, speciation, capillary electrophoresis, microTAS, biosensors.

La plupart des domaines sociaux-économiques (santé publique, sécurité alimentaire, environnement, sécurité des personnes, industries, fraudes et dopage, patrimoine historique ou archéologique...) sont dépendants d'analyses chimiques, et par conséquent, la discipline « chimie analytique » est fortement impliquée dans de nombreuses actions liées au développement durable. Bien que les objets d'études soient de natures très diverses, les demandes issues des différents domaines ont aujourd'hui beaucoup d'aspects communs. Les analyses doivent être de plus en plus rapides, fiables, peu coûteuses, respecter l'environnement, être réalisées à partir de toutes petites quantités d'échantillons (quelques nL pour certains échantillons biologiques), si possible sur le terrain ou *in vivo*, être capables de détecter des composés à l'état de traces et ultra-traces dans des échantillons très complexes, ou d'identifier et quantifier un très grand nombre de composés dans des mélanges très complexes de par le nombre de composés présents (protéomique, produits naturels, pétroliers...).

Pour répondre à ces demandes, la chimie analytique moderne doit se tourner vers de nouveaux concepts, en considérant l'ensemble de la chaîne analytique, du traitement de l'échantillon à la détection. Les recherches actuelles sur

l'étape de traitement d'échantillon consistent à cibler uniquement les composés recherchés *via* le développement de nouveaux matériaux mettant en œuvre des interactions très sélectives basées sur la complexation avec des ligands spécifiques (calixarènes, dextrines...), ou bien sur la reconnaissance moléculaire (anticorps, polymères à empreinte moléculaire, aptamères...) ou biomoléculaire (enzymes, récepteurs, brins d'ADN, protéines...). De nouvelles phases séparatives comme les monolithes (organiques, inorganiques ou hybrides) permettent des hauts débits de phase mobile sans nuire à la qualité des séparations. Des couplages de modes séparatifs originaux et orthogonaux sont mis en œuvre pour l'analyse multidimensionnelle d'échantillons très complexes (challenge pour l'analyse des protéines de faible abondance). La miniaturisation est également un domaine de développement très important parce qu'elle répond aux besoins d'analyses rapides et sensibles, à moindre coût et qu'elle est très respectueuse de l'environnement puisque la consommation de solvants organiques et autres réactifs est extrêmement réduite. Enfin, un autre domaine en plein essor est celui de la mesure *in situ* et *in vivo* via des capteurs et biocapteurs, ainsi que des bioessais divers (immunoessais, inhibition enzymatique,

cellulaire...) en format laboratoire sur puce avec ou sans microfluidique associée.

Ces différents points sont développés dans plusieurs laboratoires des écoles de la Fédération Gay-Lussac, comme le montrent les quelques exemples décrits ci-après.

Approches bioanalytiques et biomimétiques du traitement de l'échantillon pour l'analyse de traces et d'ultra-traces et intégration à des systèmes miniaturisés

Quel que soit le domaine d'application, le challenge analytique est souvent lié aux faibles teneurs recherchées, mais aussi à la diversité des composés. Malgré l'évolution de l'instrumentation, notamment dans le domaine des séparations rapides et de la spectrométrie de masse, ces faibles niveaux de concentration nécessitent l'introduction d'étapes de pré-concentration avant analyse. Parallèlement, la complexité de la majorité des échantillons à analyser impose une étape de purification lors du traitement de l'échantillon, ce qui contribue à augmenter les performances de la méthode. Parmi les approches possibles, des supports d'extraction mettant en jeu un mécanisme de rétention plus sélectif basé sur la reconnaissance moléculaire peuvent être développés. L'objectif est alors d'extraire sélectivement une molécule ou une famille structurale de molécules en isolant des autres constituants de l'échantillon, de manière à rendre son analyse quantitative plus fiable.

Pour ce faire, il est possible de mettre en œuvre des immunoadsorbants constitués d'anticorps, spécifiques d'une molécule ou d'une famille de molécules, immobilisés sur un support solide (silice, gel d'agarose...). L'immunoextraction consiste donc à percoler un échantillon sur le support (figure 1). Après cette étape (qui peut être suivie si nécessaire d'une étape de lavage), seuls les composés reconnus par l'anticorps seront retenus sur le support. Il ne reste plus qu'à rompre les interactions antigène-anticorps pour récupérer un extrait contenant uniquement les molécules d'intérêt qui peuvent alors être facilement analysées.

Si la production d'anticorps spécifiques de petites molécules est difficile puisqu'elle nécessite une modification chimique du composé ciblé avant immunisation, elle conduit cependant à un support de fort potentiel pour l'extraction d'un

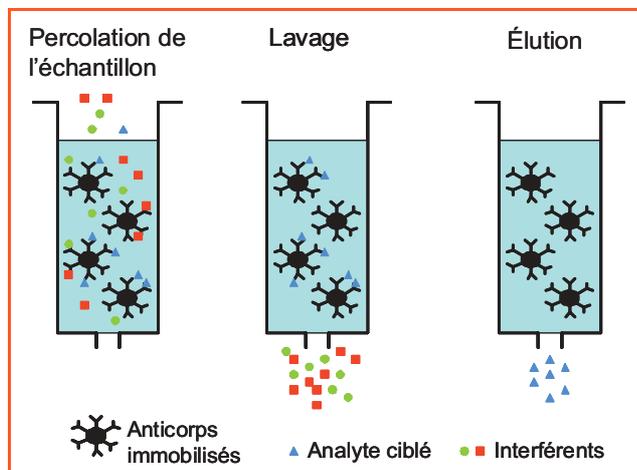


Figure 1 - Principe d'une extraction sélective d'analyte cible d'un échantillon complexe via un immunoadsorbant.

composé seul dans un échantillon complexe, mais aussi de plusieurs analogues structuraux. Ces approches ont déjà été développées pour de nombreuses classes de composés (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, toxines alimentaires ou algales...) [1].

Une autre approche consiste à synthétiser des polymères à empreintes moléculaires (MIP) qui sont obtenus par introduction d'une molécule modèle (empreinte ou « template ») dans un solvant en présence de monomères choisis pour leur grande affinité avec la molécule empreinte, d'un agent réticulant et d'un initiateur de polymérisation. Par initiation thermique ou photochimique, les monomères polymérisent autour de la molécule empreinte, induisant la création de cavités spécifiques à l'image complémentaire de cette molécule empreinte (figure 2).

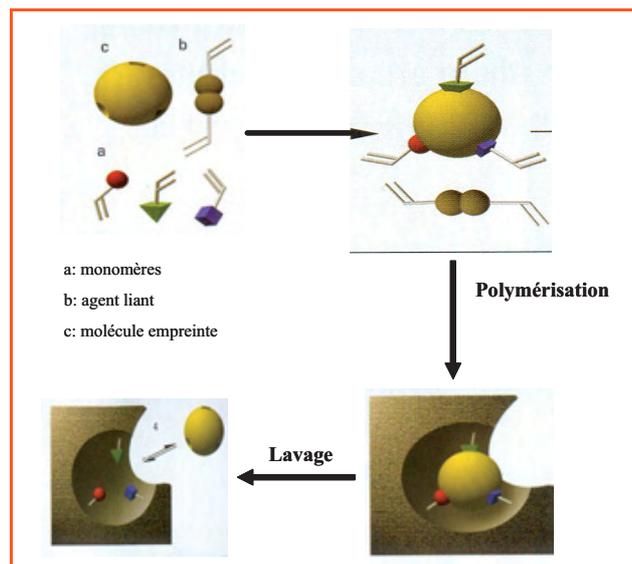


Figure 2 - Procédure de synthèse d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP).

Une fois la polymérisation achevée, la molécule empreinte est éliminée de la matrice polymère, ce qui conduit à la formation d'un polymère macroporeux renfermant des cavités spécifiques de la molécule modèle. Ces supports ont d'ores et déjà été développés pour de nombreuses molécules de propriétés physico-chimiques différentes [2-3].

Si pour les anticorps les interactions dépendent de la molécule cible et des acides aminés impliqués dans le site de reconnaissance, dans le cas des MIP, la nature des interactions est définie par la nature des monomères et du solvant de polymérisation utilisé pour la synthèse, ce qui implique de développer des procédures d'extraction dans un solvant proche de celui-ci. Néanmoins, si la nature de ces deux supports est très différente, les résultats obtenus en termes de sélectivité pour le traitement de matrices complexes sont tout à fait comparables comme en témoigne la figure 3 [4].

Une dernière approche consiste à utiliser des aptamères, à savoir des oligonucléotides (de 15 et 60 bases) possédant une forte affinité et spécificité envers un ligand (petites molécules organiques, peptides, acides nucléiques, protéines, cellules intactes). Ils sont sélectionnés à partir d'une banque aléatoire contenant jusqu'à 10^{15} séquences différentes par une méthode combinatoire de sélection *in vitro* appelée SELEX (« Systematic Evolution of Ligands by

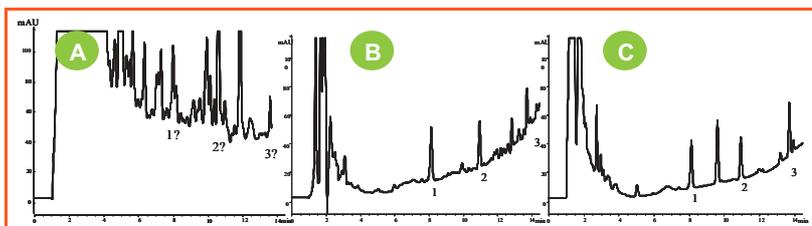


Figure 3 - Analyse d'un extrait de sol contenant des triazines (1 : simazine ; 2 : atrazine ; 3 : terbutylazine) par CPL/UV sans (A) et après purification sur immunoabsorbant (B) et polymères à empreintes moléculaires (C) (d'après [4]).

EXponential enrichment ») selon leur aptitude à reconnaître une cible, et offrent donc une sérieuse alternative à l'utilisation des anticorps.

Les aptamères font déjà l'objet de nombreuses applications analytiques : bioessais, capteurs, phases stationnaires pour les séparations chromatographiques et électrocinétiques. Des résultats très prometteurs ont été obtenus lors de leur utilisation pour l'extraction sélective d'une molécule modèle, la cocaïne, du plasma humain [5].

De plus, l'oligoextraction semble être une très bonne alternative à l'immunoextraction et présenterait même quelques avantages comme leur taille réduite comparée à celle des anticorps, permettant une meilleure densité de greffage, et donc des supports de plus grande capacité, une synthèse facilitée, des durées de régénération de quelques minutes contre 24 ou 48 h pour les anticorps. Les oligoabsorbants peuvent également remplacer les MIP lorsque la molécule cible est particulièrement chère car leur production nécessite une quantité beaucoup moins élevée d'analyte.

Enfin, le développement de systèmes séparatifs miniaturisés implique aujourd'hui l'intégration de ces outils sélectifs pour permettre d'appliquer ces systèmes à des échantillons complexes tels que les matrices alimentaires, environnementales et biologiques. À ce titre, les polymères à empreintes moléculaires peuvent être désormais générés *in situ* sous forme de monolithes dans des capillaires de 100 μm de diamètre interne et connectés en ligne avec des systèmes de nanochromatographie ou à terme dans des microcanaux de microsystèmes analytiques [6]. Une approche similaire peut alors être envisagée pour les aptamères et les anticorps en greffant ceux-ci sur un monolithe généré *in situ*.

Avancées dans les méthodes de séparation électrocinétiques capillaires

Analyse de trace et élimination de matrice par les méthodes électrocinétiques : développements méthodologiques et applications

Les techniques de séparation miniaturisées, qui ont longtemps souffert d'un manque de sensibilité, offrent la possibilité de faire des préconcentrations *in situ* en tête de capillaire, rapides, efficaces, peu coûteuses et qui ne requièrent pas la présence d'un support solide. Différentes méthodes permettent de transformer un grand créneau d'échantillon en une bande étroite contenant les analytes cibles très concentrés :

- celles d'amplification de champ électrique dans la zone contenant les composés à préconcentrer, regroupées sous le nom de « *stacking intrinsèque* » ;

- celles entraînant les composés présents à l'état de trace grâce à une interaction forte avec une espèce migrant à grande vitesse, regroupées sous le nom de « *sweeping* » ;
- celles créant des conditions de migration transitoire en mode *isotachophorèse* en début de séparation, via l'exploitation d'ions de mobilité électrophorétique adaptée (encadrant celles des composés ciblés), dits mineur et terminal, à une concentration importante.

Nos premiers travaux dans ce domaine ont utilisé l'amplification de champ pour préconcentrer les impuretés anioniques dans les liquides ioniques de type imidazolium. Nous avons mis au point par la suite la détermination des impuretés cationiques dans les mêmes liquides ioniques en utilisant une approche originale de couplage en un seul capillaire d'une préconcentration par isotachophorèse et d'une séparation par électrophorèse de zone [7]. En vue d'analyser les traces des cations Fe(II), Co(II) et Ni(II), avec les limites de détection les plus basses possibles (de l'ordre de la dizaine de ppt), pour le suivi de la corrosion dans les circuits primaires des centrales nucléaires, nous avons étudié le couplage de deux techniques de préconcentration : l'amplification de champ électrique et l'isotachophorèse transitoire (figure 4) [8].

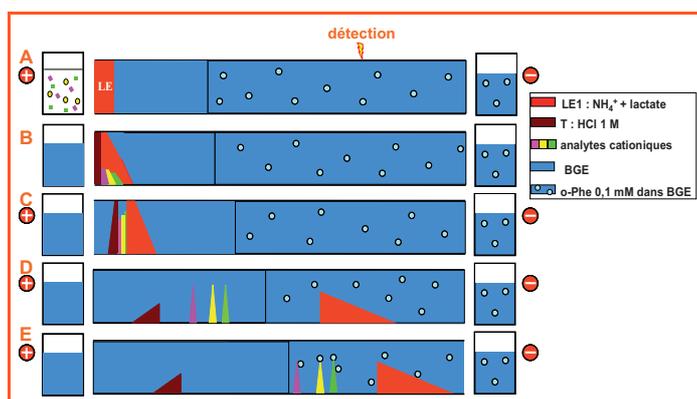


Figure 4 - Principe de l'analyse à l'état de traces des cations Fe(II), Co(II) et Ni(II) par superchargement électrocinétique, séparation par électrophorèse capillaire de zone, dérivation *in situ* et détection en mode UV direct.

A : injection électrocinétique de l'échantillon dans une zone de forte conductivité et 1^{ère} étape de préconcentration par amplification du champ électrique ; B : introduction hydrodynamique d'une zone d'ion terminal ; C : 2^e étape de préconcentration par isotachophorèse transitoire, la zone LE1 contenant l'ion mineur NH_4^+ concentré ; D : séparation en mode zone par complexation des cations avec de l'acide lactique ; E : dérivation *in situ* avec de l'ortho-phénanthroline.

Par ailleurs, l'électrophorèse capillaire permet d'éliminer des matrices complexes gênantes, via la manipulation des écoulements électroosmotiques et l'utilisation du mode électrocinétique pour l'injection. Un exemple en est la possibilité de déterminer des ions sulfate libres produits par une sulfatase (issue de coquille Saint-Jacques) en présence d'un polysaccharide sulfaté naturel (fucoïdane). La plupart des méthodes classiques n'étaient pas utilisables dans ces conditions biologiques. L'injection sélective des sulfates en mode électrocinétique permet d'éviter l'introduction de la matrice polymère et de réduire considérablement les effets de matrice et les risques d'interférences.

Ces problématiques trouvent actuellement une continuation avec l'identification de traces d'explosifs sur des prélèvements après attentat. Les matrices prélevées peuvent être très diverses (bois, gravats, huiles, fibres textiles, métaux,

verre, tissus biologiques, etc.) et il est nécessaire de croiser les résultats obtenus par différentes techniques pour en assurer la fiabilité. Les techniques électrocinétiques permettent en effet d'éliminer une partie des constituants matriciels ioniques ou neutres susceptibles d'interférer lors des analyses, par ajustement des écoulements électroosmotiques. En outre, l'application des techniques de préconcentration électrocinétiques en ligne selon le cas à des composés ionisés ou neutres et à des matrices de plus ou moins grande conductivité devrait se montrer particulièrement intéressante. Les premiers résultats obtenus pour l'identification des anions inorganiques représentatifs dans diverses matrices réelles sont très prometteurs et les comparaisons avec la chromatographie ionique sont en cours.

Couplage de l'électrophorèse capillaire à la spectrométrie de masse : développements méthodologiques et applications à la caractérisation de milieux complexes

Depuis une dizaine d'années, le couplage de l'électrophorèse capillaire (CE) à la spectrométrie de masse (MS) connaît un succès croissant et représente une alternative très intéressante au couplage chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse (LC-MS), notamment pour la détection et la caractérisation de composés ionisés ou très polaires présents dans des matrices complexes. Le couplage CE-MS permet d'allier les principes de séparation spécifiques de la CE et les avantages liés à sa miniaturisation, à la grande sensibilité de détection et à la puissance d'identification et de caractérisation structurale de la MS.

Une des problématiques principales du couplage CE-MS avec source d'ionisation par électronébulisation (ESI) réside dans le maintien du contact électrique pour la séparation électrophorétique. Nous avons mis au point de nouvelles méthodologies de séparation pour pallier cette difficulté, qui ont permis des séparations simultanées de composés cationiques et anioniques polychargés. De plus, les phénomènes mis en jeu à l'interface CE-ESI-MS ne sont pas encore complètement élucidés. Nous nous sommes intéressés à décrire de façon systématique les phénomènes de dilution, de succion et de rendements d'ionisation afin de mieux appréhender les aspects quantitatifs [9]. En particulier, le facteur de dilution engendré par l'introduction du liquide additionnel est inférieur au rapport de dilution théorique correspondant à un mélange total de l'électrolyte de séparation et du liquide additionnel.

Dans le cadre de nos études d'interactions substrat-ligand, nous avons développé une stratégie originale fondée sur le couplage de la CE en mode frontal (injection en continu

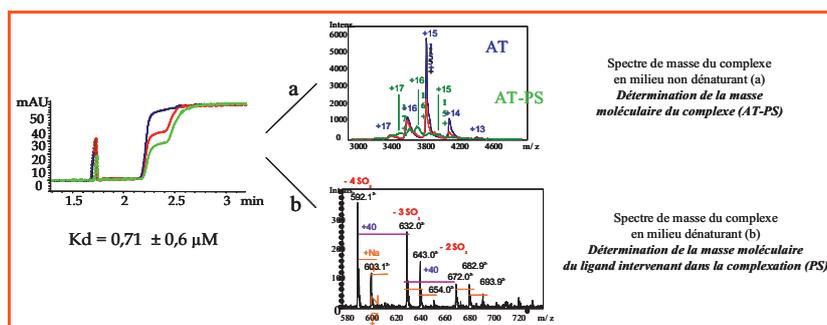
par voie électrocinétique des mélanges incubés substrat/ligand) à l'ESI-MS, permettant ainsi un temps d'acquisition du spectre de masse plus élevé, et donc une meilleure sensibilité de détection. Par exemple, dans le cas des interactions entre une protéine cible et des polysaccharides présentant une forte hétérogénéité structurale, le couplage a été mis au point à la fois pour des conditions non dénaturantes et dénaturantes de l'interaction, ce qui a permis de déterminer la masse moléculaire du complexe et celle du ligand réellement impliqué dans l'interaction (figure 5) [10]. Cette nouvelle méthodologie ouvre ainsi la voie d'une stratégie de « pêche au ligand ».

Nos travaux méthodologiques se sont orientés tout dernièrement vers le couplage en ligne de l'isoélectrofocalisation à la spectrométrie de masse (CIEF-ESI-MS). Bien que ne constituant pas une véritable approche séparative bidimensionnelle, cette méthode pourrait devenir une alternative intéressante à l'électrophorèse bidimensionnelle pour l'analyse protéomique, dans la mesure où elle fournit également les informations sur le point isoélectrique et la masse moléculaire, avec les avantages supplémentaires de rapidité et d'automatisation complète. Ce couplage implique un milieu eau-glycérol (en remplacement des gels anticonvectifs non compatibles avec la MS), qui assure la continuité électrique nécessaire à la CIEF, contribue à la stabilisation des protéines et permet l'utilisation de capillaires en silice vierge. La faisabilité de cette approche a été montrée pour un mélange standard de protéines [11]. L'application aux protéines hydrophobes du lait est en cours.

Au niveau des applications, nous nous sommes intéressés tout d'abord à la caractérisation des oligosaccharides sulfatés issus de la dépolymérisation des héparines. Par la suite, la sélectivité et les capacités d'identification du couplage CE-MS ont pu être bien évaluées lors de l'étude d'acides alkylalkylphosphoniques isomères (produits de dégradation d'agents de guerre chimique) non séparés en CE, tandis que la séparation par CE était indispensable pour différencier des acides alkylphosphoniques isomères, indiscernables en MS-MS. La préconcentration par amplification du champ électrique a permis d'améliorer la sensibilité d'un facteur 10 (limites de détection des acides alkylalkylphosphoniques entre 0,25 et 0,50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) dans des matrices environnementales de faible conductivité (eau potable et de rivière). La préconcentration par isotachophorèse transitoire a ensuite été développée pour améliorer la sensibilité de détection de ces acides d'un facteur 40 dans des matrices de forte conductivité (extrait de sol et urine), permettant d'atteindre des limites de détection dans ces milieux entre 5 et 75 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ en mode d'ion extrait [12]. Les techniques électrocinétiques capillaires, couplées ou non à la spectrométrie de masse, devraient également apporter des solutions pertinentes pour l'identification de traces d'explosifs après attentat, pour laquelle la disposition de méthodes alternatives est primordiale, pour une confirmation juridique.

Cibles biologiques des métaux : développements analytiques à l'interface chimie/biologie

En matière d'environnement, l'intérêt de la spéciation n'est plus à démontrer, tant au niveau des études concernant la répartition des éléments au sein des différents compartiments



environnementaux que de l'évaluation de la toxicité d'un échantillon. Il est maintenant acquis que la toxicité réelle d'un échantillon ne dépend pas seulement de la concentration totale en élément mais de la forme chimique sous laquelle il est engagé.

Au début des années 2000, le concept de spéciation d'éléments traces a évolué des espèces à caractère covalent vers celles à caractère non covalent. Si la force des interactions non covalentes correspond à environ 1/20^e de celle des liaisons covalentes, il n'en reste pas moins qu'elles sont au cœur de nombreux processus. Les disciplines biologiques en particulier sont confrontées aux problématiques de mise en évidence et de caractérisation de complexes protéines-métaux [13-14]. Dans ces systèmes, les métaux de transition ont deux rôles essentiels. D'une part, ils sont capables d'organiser la matière en formant des complexes avec des molécules biologiques, et la géométrie qu'ils imposent à cette matière est caractéristique de l'élément et permettra un phénomène de reconnaissance moléculaire. D'autre part, ces mêmes éléments peuvent changer de degré d'oxydation. Ceci signifie qu'ils sont capables de donner ou de capter des électrons, ce qui va permettre un échange d'énergie exactement approprié au processus biologique et à une chimie du vivant qui se réalise à température constante.

Une conséquence extrêmement importante de ces deux propriétés est l'impossibilité pour l'organisme de réaliser une réaction biologique en utilisant un élément de transition non approprié. En cas d'intoxication par des éléments se trouvant sous la première série de transition, l'organisme peut alors construire par erreur des entités qui n'auront ni la même géométrie ni les propriétés énergétiques souhaitées, d'où l'importance de l'étude des substitutions métalliques au sein des enzymes.

Compte tenu de l'omniprésence des métaux au sein des processus biologiques, il est particulièrement important d'explorer les interactions métalliques entre les métaux essentiels et leurs interférents.

Développement de nouveaux outils de spéciation

L'une des difficultés majeures provient du fait que la stabilité de ces espèces est souvent plus réduite et plus sensible à de faibles variations de pH, température... que celle des espèces covalentes. Les outils analytiques développés doivent donc permettre le maintien de ces interactions dans les conditions d'analyse. De plus, de par la nature même des échantillons, les volumes nécessaires à l'analyse ne doivent pas excéder quelques microlitres. Enfin, en raison de la complexité des milieux biologiques, le principe de base consiste à allier une étape séparative à une méthode de détection performante.

Dans ce contexte, l'électrophorèse capillaire est une méthode séparative miniaturisée offrant le double avantage de :

- permettre des séparations n'altérant que peu ou pas l'intégrité des espèces initialement présentes, cette propriété en faisant un outil de choix en matière de spéciation ;
- posséder des efficacités de séparation très importantes (de l'ordre de 10⁶ plateaux/m), permettant ainsi l'analyse d'échantillons complexes en des temps relativement courts et ce, sur des volumes d'échantillon n'excédant pas quelques dizaines de nanolitres.

Son couplage à une méthode élémentaire spécifique sensible telle que la spectrométrie de masse à ionisation par plasma (ICP/MS) lui confère des atouts supplémentaires

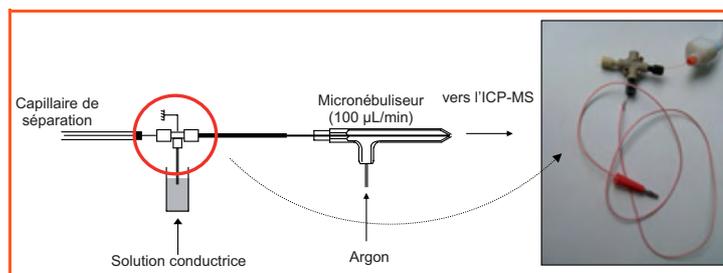


Figure 6 - Interface entre l'électrophorèse capillaire et l'ICP/MS.

[15], notamment dans la détermination de cibles minoritaires mais pertinentes au niveau biologique en raison de leur affinité importante pour les métaux.

Le développement d'une interface permettant à la fois le maintien de l'efficacité de séparation de l'électrophorèse capillaire et la sensibilité de l'ICP/MS a constitué l'un des enjeux majeurs de nos recherches (figure 6).

Cette interface alliée à une préconcentration par amplification de champ électrique en ligne permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du picogramme de métal [16].

Criblage rapide des cibles potentielles des métaux

Contrairement aux éléments essentiels, certains métaux ne participent à aucun processus vital et sont connus seulement pour leurs effets purement toxiques sur l'organisme (mercure, plomb, cadmium...). Ils peuvent occasionner des désordres physiologiques, des troubles pathologiques en interférant avec les systèmes biologiques.

Un tel outil analytique permet ainsi d'analyser les conséquences de la présence de métaux toxiques, en particulier les échanges de métaux au sein des protéines. Des études visant à déterminer les cibles protéiques de différents métaux ont été réalisées. Comme en témoigne l'étude comparée d'intoxications au cadmium et au cobalt (figure 7), il apparaît que les protéines affectées diffèrent en fonction du métal, et que des échanges métal naturellement présent/métal contaminant peuvent avoir lieu [17]. Les

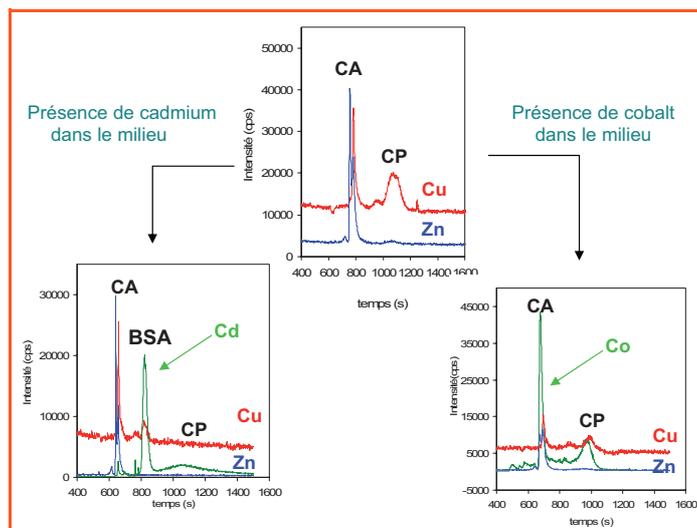


Figure 7 - Électrophérogrammes d'un mélange protéique : anhydrase carbonique (CA), albumine du sérum bovin (BSA) et céruloplasmine (CP). Capillaire de silice fondue, 75 µm i.d. x 80 cm ; Électrolyte : tampon borate 25 mM, pH 9,2 ; T = 20 °C, 25 kV.

troubles de fonctionnalité de la protéine, associés à ce type d'échange, pourraient aussi être abordés.

Les microsystèmes analytiques intégrés pour l'analyse totale

La plupart des microsystèmes séparatifs pour l'analyse totale (μ TAS) décrits dans la littérature sont réalisés sur microchips en verre ou en polymère. Les plus simples mettent en œuvre des séparations dans un microcanal libre (longueur : quelques cm, profondeur : 10 à 50 μ m, largeur : 30 à 80 μ m) en mode électrophorèse (CE), le débit de la phase mobile étant assuré par le flux électroosmotique (EOF) en appliquant aux extrémités du canal une différence de potentiel convenable (figure 8). Ils permettent d'obtenir des séparations efficaces très rapides, en utilisant très peu de réactifs et solvant, et sont parfaitement adaptés à l'analyse de microéchantillons. Ils sont portables, mais leur principal avantage est dû aux technologies de fabrication performantes qui permettent de concevoir différentes combinaisons de réactions et de séparations sur la même microchip.

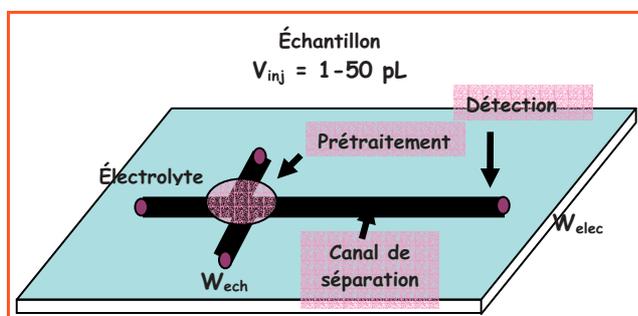


Figure 8 - Schéma d'un microsystème et montage expérimental.

Cependant, ce mode de séparation est dédié aux espèces chargées et ne peut résoudre des séparations complexes où il sera nécessaire de coupler au moins deux modes de séparation. Une solution consiste à utiliser les phases stationnaires de la chromatographie en phase liquide (CPL). Assurer le flux d'une phase mobile isocratique par une pompe extérieure est délicat car le profil du flux est alors parabolique et l'efficacité devient vite insuffisante si on se limite à quelques cm de canal. L'EOF peut être maintenu comme mécanisme de pompage, mode séparatif hybride nommé électrochromatographie, mais les phases stationnaires CPL ne sont pas adaptées (remplissage difficile, problème des frittés). Le travail que nous avons réalisé récemment a consisté à mettre au point de phases polymères synthétisées *in situ* dans les microcanaux par photopolymérisation, ce qui permet de faire un remplissage à façon sur les microchips sans aucun problème de fritté puisque ces colonnes monolithiques sont constituées d'un bloc continu de phase poreuse et rigide, formé par un réseau de pores et de globules de tailles différentes (macropores et mésopores) et interconnectés.

La première étape a été l'obtention de ces monolithes à base d'acrylates et méthacrylates et leur caractérisation par électrochromatographie, en utilisant comme support des colonnes capillaires de silice de 50 μ m de diamètre (dimensions analogues à celles des microcanaux des microchips) vides et entourées d'une gaine transparente aux UV. Un mélange constitué d'un initiateur radicalaire, d'un mélange de solvants porogènes, d'un mélange de monomères d'esters acryliques contenant une espèce

chargée pour assurer l'EOF et d'un agent réticulant est introduit dans le capillaire vide et prétraité au préalable, puis soumis à des radiations UV à 365 nm. Après rinçage, le capillaire rempli est monté sur un appareil d'EC classique pour caractérisation électrochromatographique. L'optimisation des conditions de synthèse a conduit à des monolithes efficaces (environ 300 000 plateaux/m) et reproductibles, tant du point de vue structure que du point de vue propriétés chromatographiques (flux électroosmotique, efficacité, facteur de rétention) [18]. Les profils des courbes de Van Deemter ont montré qu'on peut utiliser des vitesses de phase mobile élevées sans perdre d'efficacité comme le montre la figure 9.

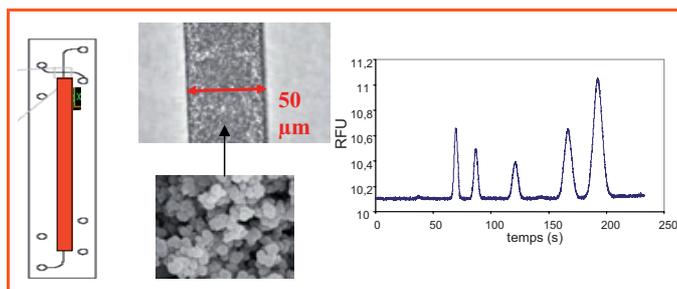


Figure 9 - Microchip remplie de monolithe organique et séparation d'hydrocarbures polyaromatiques sur canal rempli, détection par fluorescence à 1,5 cm de l'injection (RFU : « relative fluorescent unit »).

Les phases monolithiques ont été ensuite réalisées *in situ* dans des microchips en verre avec de bonnes efficacités et permettant des séparations rapides comme l'illustre la figure 9. Le nombre de plateaux théoriques obtenu est de l'ordre de 200 000 [19].

Nous avons ensuite étudié la possibilité de préconcentrer les analytes directement en tête de colonne. En effet, dans les microsystèmes, les quantités injectées sont de l'ordre de 50 nL et pour des échantillons réels, les détections classiques par UV et fluorescence ne sont pas assez sensibles. Mais cette étape doit obligatoirement être couplée à la séparation dans les microchips. Les composés sous forme neutre et dilués dans une solution aqueuse sont injectés électrocinétiquement en tête du monolithe pendant un certain temps, puis ils sont ensuite élués par passage d'un mélange hydro-organique en même temps qu'ils sont séparés. L'injection d'une solution de fluoranthène en mode électrocinétique pendant cent secondes conduit à un facteur d'enrichissement de 140. Une préconcentration identique a été réalisée pour un mélange d'hydrocarbures aromatiques, sans perte d'efficacité pour la séparation des composés, comme on peut le voir sur la figure 10 [20]. Ce sont les premiers travaux montrant à la fois la préconcentration et la séparation sur des microsystèmes.

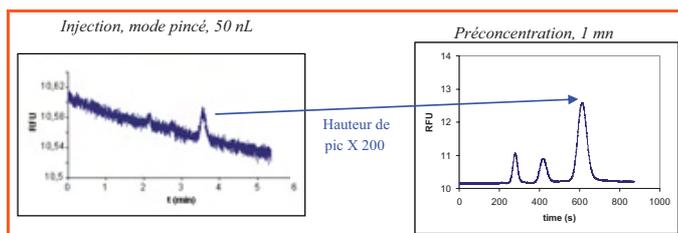


Figure 10 - Électrophérogrammes correspondant à l'injection directe d'un mélange de fluoranthène, benzo(a)anthracène et benzo(k)fluoranthène dans le microsystème via la croix d'injection (mode pincé) et après une étape de préconcentration durant une minute.

Comme le monolithe est chargé pour assurer le flux électro-osmotique, pour les composés ionisés, un mécanisme mixte combinant échange d'ions, interactions hydrophobes et phénomènes électrocinétiques est possible.

Cependant, la miniaturisation ne règle en rien le problème de la complexité des échantillons. Ainsi différents projets sont envisagés ayant pour objectif de réaliser des séparations sur microsystèmes, tout en introduisant des outils biologiques ou biomimétiques afin d'apporter de la sélectivité lors de la préconcentration, ce qui reste indispensable pour le traitement de matrices complexes.

Capteurs nanostructurés

Les capteurs sont devenus indispensables pour de nombreux aspects de notre vie avec des exemples d'applications allant de la sécurité jusqu'au domaine de la santé. Bien qu'il s'agisse d'un sujet mature qui repose sur des travaux de plusieurs décennies, l'engouement pour des recherches dans ce secteur, soit fondamentales soit appliquées, ne fait que croître comme l'illustre le graphe de la figure 11 pour les biocapteurs.

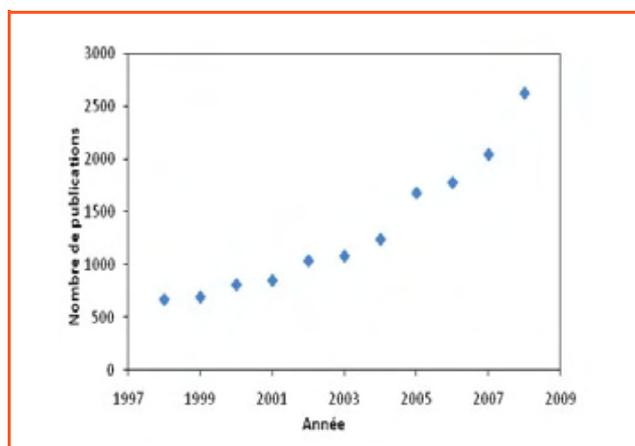


Figure 11 - Production scientifique dans le domaine des biocapteurs au cours de la dernière décennie.

La miniaturisation des systèmes analytiques répond de manière générale à des besoins multiples, comme par exemple la détection *in situ* et/ou *in vivo*, la réduction de coût, la rapidité de l'analyse et le traitement d'échantillons de très petite taille ou de très faible volume, permettant ainsi un monitoring et un contrôle de paramètres physico-chimiques et biologiques dans l'ensemble des domaines de l'activité humaine. Au-delà des demandes sociétales de plus en plus exigeantes, une préoccupation plus académique concerne particulièrement le suivi spatio-temporel d'événements biologiques à l'échelle cellulaire et moléculaire, ce qui nécessite la mise au point de (bio)capteurs performants, parfois miniaturisés jusqu'aux limites imposées par la physique. Les activités de recherche dans ce dernier domaine visent à combiner les nanotechnologies, les nanomatériaux et les sciences biologiques, afin de développer des biocapteurs avec une sensibilité et une stabilité accrues, suffisamment bien adaptés pour des mesures *in situ*, rapide et en continu. Dans le cas idéal, il est souhaitable de maîtriser la structure interfaciale à plusieurs échelles afin de profiter des effets de synergie, par exemple en termes de transport de matière et de transfert d'électrons.

Structuration de la surface à différentes échelles

Les capteurs bioélectrochimiques reposent en général sur l'immobilisation d'un élément biologique (enzyme, brin d'ADN, anticorps, micro-organismes...) sur une électrode qui assure le rôle de transducteur. L'évènement de reconnaissance moléculaire est ainsi traduit en un changement de courant, de potentiel ou d'impédance. Dans le premier cas, la miniaturisation d'une électrode est inévitablement liée à une perte importante de l'intensité du signal, en l'occurrence le courant mesuré est souvent seulement de l'ordre du nano- ou picoampère. Cela entraîne un certain nombre de problèmes liés à la sensibilité et à la limite de détection que l'on peut atteindre avec un tel dispositif. Une façon de pallier à ces inconvénients consiste à compenser la perte de signal par une **structuration multi-échelle** de l'interface électrode-électrolyte. La possibilité de structurer des interfaces avec une grande précision joue un rôle de plus en plus important non seulement dans le domaine de la chimie analytique, mais aussi de manière générale dans le développement de nouvelles technologies concernant de multiples aspects de notre vie allant de la conversion d'énergie jusqu'au stockage d'information. L'ingénierie de surfaces et d'interfaces à différentes échelles de longueur, allant du moléculaire à la taille macroscopique, en faisant appel à des phénomènes d'autoassemblage et des procédés de croissance, peut être utilisée pour améliorer les performances de tels systèmes. Deux approches complémentaires bien adaptées pour atteindre ce but sont d'un côté la croissance de matériaux conducteurs ou non conducteurs à travers des structures autoorganisées, et d'un autre côté, la chimie des liaisons intermoléculaires non covalentes guidant l'assemblage de molécules vers des structures interfaciales de plus grande taille. La combinaison des deux aspects facilite l'incorporation de nanostructures dans des architectures plus complexes et permet par conséquent leur interfaçage efficace avec le monde macroscopique. Nous avons combiné les deux approches afin d'élaborer des électrodes biofonctionnalisées possédant une structure originale et bien définie à plusieurs échelles caractéristiques. La caractérisation physico-chimique approfondie nous a permis de comprendre les propriétés de ces structures multi-échelle et de valider leur utilisation en tant que biocapteur. Ces travaux sur la modification de l'interface électrode/électrolyte concernent simultanément plusieurs échelles :

L'échelle moléculaire

Pour établir une communication électrique efficace entre un élément biologique de reconnaissance moléculaire tel qu'une enzyme et une électrode, il est souvent nécessaire de faire appel à des médiateurs redox assurant un rôle de navette d'électrons. Dans ce contexte, nous avons développé depuis plusieurs années une nouvelle famille de molécules qui sont des médiateurs redox très efficaces pour l'électrooxydation du coenzyme NADH. Ceci constitue une étape clé pour établir une bonne communication électronique entre des enzymes de la famille des déshydrogénases et la surface d'une électrode. L'ingénierie moléculaire de ces médiateurs nous a permis d'adapter leur structure pour permettre leur autoassemblage sous forme de couches monomoléculaires sur différents matériaux d'électrodes, comme par exemple le carbone vitreux, le platine et l'or [21].

L'échelle supramoléculaire

En introduisant des substituants spécifiques dans la structure du médiateur et en faisant appel à des interactions

non covalentes, il est possible d'obtenir un autoassemblage du médiateur, de la coenzyme et de l'enzyme à la surface de l'électrode comprenant la totalité de la chaîne bioélectrocatalytique, ce qui rend possible l'utilisation de ces électrodes comme biocapteurs [22]. Des études approfondies par spectroscopie RMN et microbalance à quartz nous ont permis de mieux comprendre les paramètres gouvernant cet assemblage supramoléculaire.

L'échelle submicrométrique

Afin d'augmenter le rendement en termes de courant des électrodes modifiées avec la chaîne bioélectrocatalytique et d'assurer son interfaçage efficace avec le monde macroscopique, nous avons fait appel à des électrodes méso- et macroporeuses hautement organisées [23]. Un template constitué d'un cristal colloïdal de billes de latex ou de silice monodisperses est rempli par électrodéposition avec un métal pour donner naissance, après dissolution du template, à des électrodes poreuses dont la surface active augmente d'un à deux ordres de grandeurs tout en gardant la même dimension macroscopique (figure 12). Une fois cette surface interne modifiée avec la structure supramoléculaire, les courants catalytiques mesurés augmentent également jusqu'à deux ordres de grandeurs, ce qui permet une nette amélioration des performances du dispositif de mesure en termes de sensibilité et de limite de détection.

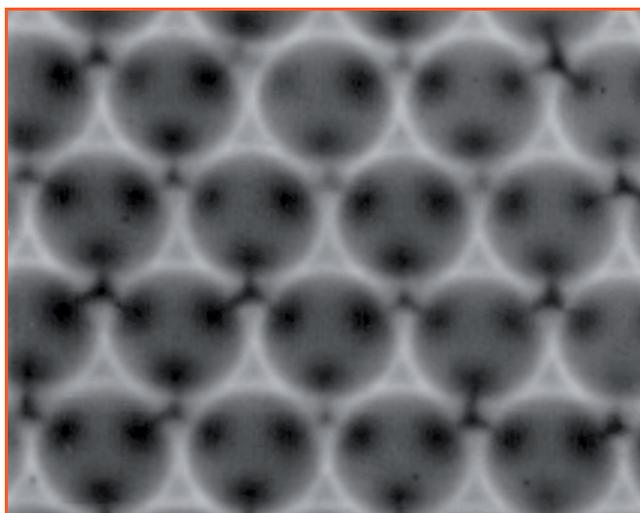


Figure 12 - Image de microscopie électronique de la surface d'une électrode poreuse obtenue par électrodéposition d'or dans une matrice constituée de billes de latex préassemblées à la surface de l'électrode. Après dissolution du template, on obtient des pores organisés d'un rayon de 200 nm avec des canaux de connections (points noirs) vers des couches inférieures.

Approche intégrée multi-échelle

Nous avons ainsi pu élaborer des microélectrodes poreuses modifiées avec la chaîne bioélectrocatalytique. Nous avons profité de la synergie entre les différentes échelles en termes de transfert de charge et de transport de matière pour amplifier les courants bioélectrocatalytiques de façon significative par rapport à des microélectrodes « classiques ». Ceci permet d'améliorer les limites de détection et la sensibilité d'un tel dispositif s'il est utilisé en tant que biocapteur miniaturisé [24], ce qui laisse envisager de multiples applications de ce concept dans le domaine de la chimie analytique [25], en particulier si on pousse la

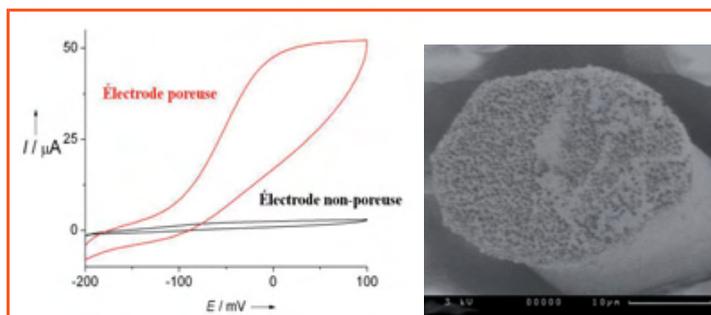


Figure 13 - Comparaison des courants bioélectrocatalytiques obtenus avec une microélectrode « classique » et une microélectrode poreuse pour la détection enzymatique du glucose (à gauche) ; image de microscopie électronique de la surface d'une microélectrode poreuse (à droite).

structuration de l'interface vers des systèmes encore plus sophistiqués [26] (figure 13).

En exploitant les possibilités offertes par les micro/nanotechnologies, la communauté analytique développe aussi de plus en plus des plates-formes fonctionnant en format réseaux qui offrent une plus grande richesse d'informations sur un espace restreint. Quelques exemples typiques sont les biopuces, les systèmes lab-on-chip et les systèmes médicaux portatifs.

Dans cet ordre d'idées, nous ne nous sommes donc pas contentés d'élaborer une microélectrode poreuse unique, mais tout un réseau organisé de microélectrodes poreuses. Nous avons mis au point une plate-forme structurée à plusieurs échelles combinant des propriétés électrochimiques et optiques remarquables [27]. Notre approche utilise comme substrat initial un faisceau ordonné de fibres optiques. À partir de ce matériau initial, un réseau de microcavités est formé par attaque chimique sélective et chaque cavité est ensuite remplie par des billes de latex (figure 14A). Comme décrit précédemment, ces billes constituent le template pour la déposition d'or. La phase suivante est la dissolution du template qui laisse une structure macroporeuse (figure 14B). Ces différentes étapes de fabrication produisent un réseau de microcavités macroporeuses qui sont adressables aussi bien optiquement qu'électrochimiquement. Les applications visées sont d'une part l'analyse optochimique par imagerie SERS (« surface-enhanced Raman scattering »), et d'autre part, l'analyse électrochimique grâce à la fonctionnalisation de tels réseaux de microcapteurs de très grandes surfaces spécifiques en utilisant les concepts décrits dans les paragraphes précédents.

Cette approche intégrée d'une structuration multi-échelle permet *in fine* d'obtenir des dispositifs analytiques

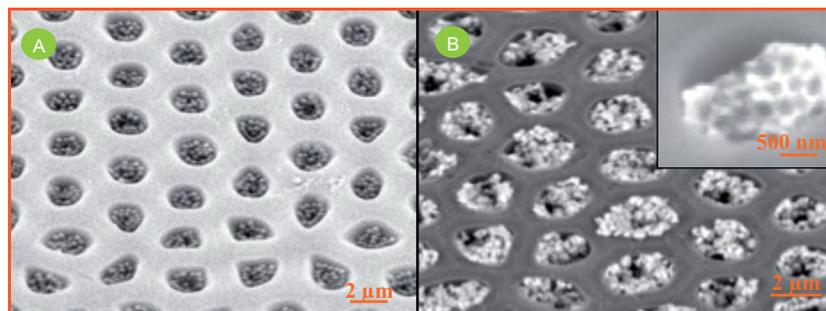


Figure 14 - Images en MEB : A) du réseau de microcavités remplies de billes de polystyrène (rayon : 140 nm) ; B) du réseau de microcavités macroporeuses. L'encart permet de visualiser les pores.

plus performants en termes de résolution spatiale, sensibilité et limite de détection.

Conclusions et perspectives

Ces divers exemples ont montré quelques aspects de la recherche actuelle en chimie analytique. Nous avons assisté à un réel essor durant cette dernière décennie, qui la relie fortement aux autres disciplines dans ses propres développements et non uniquement dans les objets analysés. Les outils biologiques sont de plus en plus employés dans la préconcentration sélective dès le traitement d'échantillons et dans les bioessais. Les capteurs et biocapteurs font de plus en plus appel aux nouveaux matériaux nanostructurés ou à des méthodes permettant par exemple une modification chimique localisée à l'échelle nanométrique de la structure des électrodes en utilisant le microscope électrochimique. La microfluidique permet de concevoir de nouveaux outils analytiques en combinant efficacement séparations des composés et bioessais divers sur une seule microchip. Le futur est certainement dans la miniaturisation, ne serait-ce que pour diminuer fortement l'emploi de solvant organique dans tout le contrôle alimentaire ou environnemental et permettre l'utilisation d'outils sélectifs qui, même s'ils sont coûteux, n'augmentent que peu le coût total de l'analyse vu la très faible quantité employée. Quelques sociétés ont d'ailleurs récemment commercialisé la nanochromatographie sur microchip.

Références

- Hennion M.-C., Pichon V., Immuno-based sample preparation for trace analysis, *J. Chrom. A*, **2003**, 1000, p. 29.
- Pichon V., Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers, *J. Chrom. A*, **2007**, 1152, p. 41.
- Pichon V., Chapuis-Hugon F., Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants: a review, *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 622, p. 48.
- Chapuis F., Pichon V., Lanza F., Sellergren B., Hennion M.-C., Retention mechanism of analytes in the solid-phase extraction process using molecularly imprinted polymers, *J. Chrom. B*, **2004**, 804, p. 93.
- Madru B., Chapuis-Hugon F., Peyrin E., Pichon V., Determination of cocaine in human plasma by selective solid-phase extraction using an aptamer-based sorbent, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, p. 7081.
- Bel Hadj-Kaabi F., Développement et caractérisation de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction de composés pharmaceutiques à l'état de traces dans les fluides biologiques. Miniaturisation du format de synthèse et couplage en ligne à la nano-chromatographie, Thèse de doctorat, Paris 6, **2008**.
- Urbanek M., Varenne A., Gebauer P., Krivankova L., Gareil P., Determination of trace cationic impurities in butylmethylimidazolium-based ionic liquids: from transient to comprehensive single-capillary counter-flow isotachopheresis-zone electrophoresis, *Electrophoresis*, **2006**, 27, p. 4859.
- Urbanek M., Delaunay N., Michel R., Varenne A., Gareil P., Analysis of sub-ppb levels of Fe(II), Co(II), and Ni(II) by electrokinetic supercharging preconcentration, CZE separation, and in-capillary derivatization, *Electrophoresis*, **2007**, 28, p. 3767.
- Mokaddem M., Gareil P., Belgaid J.-E., Varenne A., New insight into suction and dilution effects in capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry via an electrospray ionization interface. 2: dilution effect, *Electrophoresis*, **2009**, 30, p. 1692.
- Fermas S., Gonnet F., Varenne A., Gareil P., Daniel R., Frontal analysis capillary electrophoresis hyphenated to electrospray ionization mass spectrometry for the characterization of the antithrombin/heparin pentasaccharide complex, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, p. 987.
- Mokaddem M., Gareil P., Varenne A., Online CIEF-ESI-MS in glycerol-water media with a view to hydrophobic protein applications, *Electrophoresis*, **2009**, 30(23), p. 4040.
- La Garrigue M., Bossée A., Bégos A., Delaunay N., Varenne A., Gareil P., Bellier B., Analysis of nerve agent degradation products in high-conductivity matrices by transient isotachopheresis preconcentration and capillary zone electrophoresis separation coupled to electrospray ionization mass spectrometry, *Electrophoresis*, **2009**, 30, p. 1522.
- Chausson F., Sanglier S., Leize E., Hagège A., Bridges C.R., Sarradin P.-M., Shillito B., Lallier F.H., Zal F., Respiratory adaptations to the deep-sea hydrothermal vent environment: the case of *Segonzacia mesatlantica*, a crab from the Mid-Atlantic Ridge, *Micron*, **2004**, 35, p. 31.
- Greenwald J., Zeder-Lutz G., Hagège A., Celia H., Pattus F., The metal dependence of pyoverdine interactions with its outer membrane receptor FPVA, *J. Bacteriol.*, **2008**, 190, p. 6548.
- Hagège A., Baldinger T., Martin-Jouet M., Zal F., Leroy M., Leize E., Van Dorselaer A., Assessment of inductively coupled plasma-mass spectrometry contribution to metalloprotein analysis: a novel approach for multiproteic complexes studies, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, p. 735.
- Chamoun J., Hagège A., Sensitivity enhancement in capillary electrophoresis-inductively coupled plasma/mass spectrometry for metal/protein interactions analysis by using large volume stacking with polarity switching, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20, p. 1053.
- Chamoun J., Hagège A., Contribution of hyphenated CE-ICP/MS in metal/protein interactions studies, *Radiochim. Acta*, **2005**, 93, p. 659.
- Augustin V., Jardy A., Gareil P., Hennion M.-C., *In situ* synthesis of monolithic stationary phases for electrochromatographic separations: study of polymerization conditions, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1119, p. 80.
- Augustin V., Proczek G., Descroix S., Dugay J., Hennion M.-C., On-line preconcentration using monoliths in electrochromatography capillary format and microchip, *J. Sep. Sci.*, **2007**, 45, p. 2858.
- Proczek G., Augustin V., Descroix S., Hennion M.-C., Integrated microdevice for preconcentration and separation of a wide variety of compounds by electrochromatography, *Electrophoresis*, **2009**, 30, p. 515.
- Mano N., Thienpont A., Kuhn A., Adsorption and catalytic activity of trinitrofluorenone derivatives towards NADH oxidation on different electrode materials, *Electrochem. Comm.*, **2001**, 10, p. 585.
- Mano N., Kuhn A., Electrodes modified with nitrofluorenone derivatives as a basis for new biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, **2001**, 16, p. 45.
- Szamocki R., Reculosa S., Ravaine S., Bartlett P.N., Kuhn A., Hempelmann R., Tailored mesostructuring and biofunctionalization of gold for increased electroactivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 1317.
- Szamocki R., Velichko A., Holzapfel C., Mücklich F., Ravaine S., Garrigue P., Sojic N., Hempelmann R., Kuhn A., Macroporous ultramicroelectrodes for improved electroanalytical measurements, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, p. 533.
- Walcarius A., Kuhn A., Ordered porous thin films in electrochemical analysis, *Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27, p. 593.
- Szamocki R., Masse P., Ravaine S., Ravaine V., Hempelmann R., Kuhn A., Multicomponent macroporous materials with a controlled architecture, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, p. 409.
- Zamuner M., Talaga D., Deiss F., Guieu V., Kuhn A., Ugo P., Sojic N., Fabrication of a macroporous microwell array for surface-enhanced Raman scattering, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, p. 3129.



Marie-Claire Hennion (coordinatrice) est professeur en sciences analytiques et directrice du Laboratoire Environnement et Chimie Analytique et **Valérie Pichon** maître de conférences à l'ESPCI ParisTech¹.

Pierre Gareil est professeur à Chimie ParisTech².

M.-C. Hennion Agnès Hagège était chargée de recherche CNRS à l'ECPM Strasbourg³. Elle vient de rejoindre le CEA de Marcoule.

Alexander Kuhn est professeur à l'ENSCBP Bordeaux⁴ et responsable du groupe Nanosystèmes Analytiques de l'Institut des Sciences Moléculaires.

¹ ESPCI ParisTech, Laboratoire Environnement et Chimie Analytique, UMR 7195, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.

Courriel : marie-claire.hennion@espci.fr

² Chimie ParisTech, Groupe Séparations Électrocinétiques, UMR 7195, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

³ ECPM Strasbourg, IPHC, Laboratoire de Chimie Analytique et Sciences Séparatives, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.

⁴ ENSCBP Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex.

Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène

Bernard Coq (*coordinateur*), Jean-Marie Basset, Philippe Caullet, Claude de Bellefon, Marco Daturi, Audrey Denicourt-Nowicki, Anne Galarneau, Corinne Gérardin, Pascal Granger, Andrei Y. Khodakov, Frédéric Lefebvre, Jean-Louis Paillaud, Edmond Payen, Cuong Pham Huu, Anne-Cécile Roger, Alain Roucoux, Eléna Savinova, Philippe Serp et Frédéric Thibault-Starzyk

Résumé La catalyse hétérogène est un pilier essentiel de la chimie nouvelle comme outil du développement durable, permettant économie d'atomes et d'énergie, intensification des procédés, utilisation du carbone renouvelable, dépollution. Pour cela, la conception à dessein et l'élaboration maîtrisée de nouveaux matériaux catalytiques sont au cœur de la recherche et du développement : matériaux dont la texture est maîtrisée du nanomètre au micromètre et hiérarchiquement structurés, matériaux dont la structure permet d'accéder à la catalyse monosite, avec des nanoparticules métalliques ou oxydes de taille contrôlée et monodisperse.

Mots-clés Catalyse hétérogène, matériaux, chimie durable, oxydes, nanoparticules.

Abstract **Catalytic materials and heterogeneous catalysis**
Heterogeneous catalysis is behind most of the principles of green chemistry: energy saving processes, atom efficiency, use of renewable feedstock, process intensification, cleaning processes. For that purposes, the design of new catalytic materials is in high demand: materials with mastered and hierarchically ordered porosity, materials allowing catalysis on single site and on stabilized nanosized oxide or metal particles.

Keywords **Heterogeneous catalysis, materials, green chemistry, oxides, nanoparticles.**

Le terme de catalyse fut introduit voilà bientôt deux siècles par Berzelius et est maintenant très associé au développement durable. De grands chimistes français ayant exercé leurs activités de recherche dans des Instituts, ancêtres de nos écoles d'ingénieurs, peuvent y être associés. Victor Grignard (École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon) et Paul Sabatier (Institut de Chimie de Toulouse) furent ainsi co-lauréats du prix Nobel en 1912. En particulier, Paul Sabatier fut récompensé pour ses travaux sur la « *Méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux finement divisés* » ; il était le deuxième prix Nobel récompensant la catalyse hétérogène après F.W. Ostwald en 1909 : « *Un catalyseur est un corps qui accélère la vitesse d'une réaction sans apparaître dans les produits finaux.* » Plus récemment, Yves Chauvin (Chimie Physique Électronique de Lyon) a également été lauréat Nobel en 2006 pour ses travaux en catalyse portant sur le « *développement de la méthode de la métathèse dans la synthèse organique.* »

La catalyse en général, et hétérogène en particulier, est très rapidement devenue un outil essentiel pour le développement de la chimie industrielle. Actuellement, 85 % des procédés industriels utilisés de par le monde sont de nature catalytique, 15 % seulement de nature stœchiométrique ; la proportion est encore bien plus importante si l'on considère les quantités de produits générés. En effet, la catalyse est au cœur de la production de masse des produits issus du raffinage, de la pétrochimie, de la chimie des grands intermédiaires et des commodités. Les procédés actuels sont basés

à 80 % sur la catalyse hétérogène, à 17 % sur la catalyse homogène et à 3 % sur la biocatalyse. Il y a une trentaine d'années, les catalyseurs dits pour l'environnement ne représentaient que quelques pourcents du marché (essentiellement en dépollution) ; en 2007, ils en représentaient 32 %, soit 4,27 milliards de dollars. Les grandes tendances actuelles d'intervention de la catalyse hétérogène sont :

- la production de vecteurs énergétiques : carburants synthétiques et reformulés, biocarburants... ;
- la chimie nouvelle comme outil du développement durable : économie d'atomes et d'énergie, utilisation du carbone renouvelable ;
- la dépollution ;
- les catalyseurs-réacteurs structurés du micron au millimètre pour l'intensification des procédés.

Ce sont quelques uns de ces aspects que nous allons illustrer ci-après par des exemples choisis, non exhaustifs mais relativement clairs, des approches actuelles de la recherche en catalyse dans les laboratoires des diverses écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac.

Conception de nouveaux matériaux catalytiques

Après une approche empirique de la préparation de catalyseurs, la démarche actuelle tend vers une conception à dessein et l'élaboration maîtrisée de matériaux : 1) dont la texture sera maîtrisée, ordonnée, et hiérarchiquement structurés du nanomètre au micromètre ; 2) dont la structure

permettra d'accéder à la catalyse monosite, ou composés de nanoparticules métalliques ou oxydes de taille contrôlée et monodisperse ; 3) associant plusieurs fonctions. Ces catalyseurs devront être plus actifs et plus stables (efficacité énergétique), plus sélectifs (économie d'atomes, moins de rejets).

Supports à porosité hiérarchiquement ordonnée : nouvelles structures zéolithiques, mésoporeux ordonnés éco-conçus, nanotubes de carbone, « metal-organic framework »

Nouvelles structures zéolithiques

La recherche de nouveaux matériaux microporeux présentant les caractéristiques les plus adéquates pour une application particulière, principalement en catalyse, a conduit à de multiples travaux en synthèse hydrothermale au cours des dernières décennies. Les propriétés catalytiques dépendent à la fois de la composition de la charpente et des caractéristiques du réseau microporeux, dimensionnalité et ouverture de pores [1]. Parmi les paramètres importants de synthèse, la diversification des espèces organiques structurantes, l'utilisation du germanium conjointement avec le silicium et l'emploi ou non de l'ion fluorure comme agent minéralisateur ont permis la découverte de nombreuses topologies inédites, parmi lesquelles figurent les solides de la série IM-n (Institut Français du Pétrole, Mulhouse-n). Le matériau germanosilicate IM-12 [2] a été ainsi obtenu en l'absence d'ions fluorures et en présence du structurant organique (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azonia-spiro[4.5] décane. En milieu purement silicique fluoré, ce même dérivé conduit à la cristallisation de la zéolithe Mu-26 [3]. IM-12, de topologie nouvelle, est le premier matériau avec un système bidimensionnel de canaux délimités par de larges ouvertures à 14 et 12 tétraèdres (*figure 1*). Comme on l'observe souvent en synthèse de solides microporeux dans ce système, la charpente minérale contient l'unité composite de construction *d4r* (double cycle à quatre tétraèdres) de formule $[\text{Ge}_x\text{Si}_{8-x}\text{O}_{20}]^{8-}$. La formation de cette unité de construction très contrainte est favorisée par la substitution du silicium par le germanium du fait de la réduction des angles T-O-T⁽¹⁾ qui en résulte. Des applications du matériau IM-12 en catalyse acide existent potentiellement du fait de l'incorporation partielle possible d'aluminium dans la charpente.

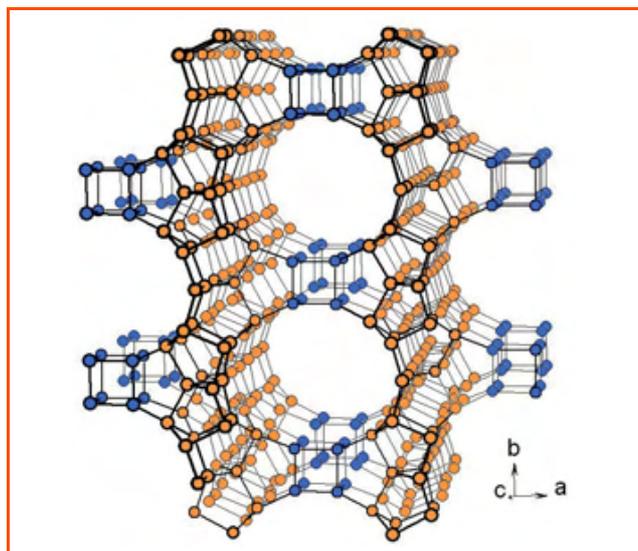


Figure 1 - Structure 3D de la zéolithe IM-12 selon la direction [001] ; en bleu : atomes de germanium.

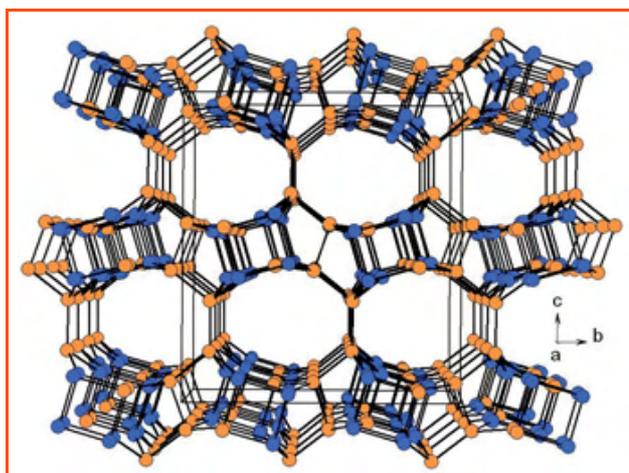


Figure 2 - Structure 3D de la zéolithe IM-16 selon la direction [001].

L'utilisation de dérivés d'imidazolium a conduit à la découverte du germanosilicate microporeux IM-16 [4]. La topologie correspondante (*figure 2*) contient aussi l'unité *d4r* et délimite un système tridimensionnel de canaux à 10 et 8 tétraèdres. Dans chaque unité *d4r* est occlus un anion F⁻, observé pour de nombreuses zéolithes synthétisées en milieu fluoré.

Mésoporeux ordonnés éco-conçus

La synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés (MMO) à longue distance s'est extraordinairement développée ces quinze dernières années, grâce à l'exploitation des propriétés amphiphiles de molécules lyotropes en tant qu'agents structurants (SDA) [5]. Ces matériaux apparaissent très attractifs pour des applications en adsorption, catalyse, détection et galénique [6]. Toutefois, et en dépit de centaines de travaux sur leur potentiel fascinant, quasi aucune application n'a vu le jour. La principale raison est leur coût de production associé à la calcination et perte du SDA afin de libérer la porosité.

Pour la première fois, une éco-conception (économe en énergie et en atomes) a été proposée pour l'élaboration des MMO [7] : un procédé « one pot » dans l'eau à température ambiante et pH doux, au moyen de copolymères à blocs double-hydrophiles (DHBC) assemblés en micelles comme SDA. La micellisation des DHBC est déclenchée dans l'eau par une simple variation de pH ; de plus, cette micellisation est réversible par stimulus inverse et conduit au désassemblage des micelles. Cette stratégie, illustrée *figure 3*, propose trois innovations : 1) les MMO sont préparés à partir de nouveaux assemblages micellaires de DHBC ; 2) le SDA est retiré de la porosité du MMO par simple stimulus de pH et lavage ; et 3) un procédé de production en continu des MMO, avec recyclage du SDA, peut être envisagé.

Le concept a été démontré par la préparation d'un MMO de silice et structuration avec des micelles de polyoxyde d'éthylène-polyacide méthacrylique et du lactate d'oligochitosane comme co-agent de micellisation [7]. La formation des micelles a été induite par stimulus de pH. L'assemblage/désassemblage commutable des DHBC est facile car les interactions intramicellaires sont faibles. La silice nanostructurée est obtenue par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane. La taille moyenne des pores générés est de 8,5 nm. Finalement, le troisième trait original est la possibilité d'un procédé « one pot » continu avec recyclage du SDA [7]. Ceci est illustré par la *figure 4* : l'échantillon S1 est synthétisé

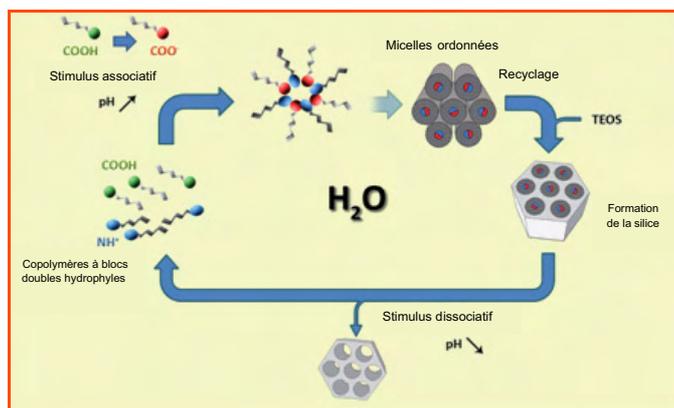


Figure 3 - Stratégie de synthèse de silice structurée ordonnée par assemblage/désassemblage commutable de DHBC sur stimulus de pH (d'après [7]).

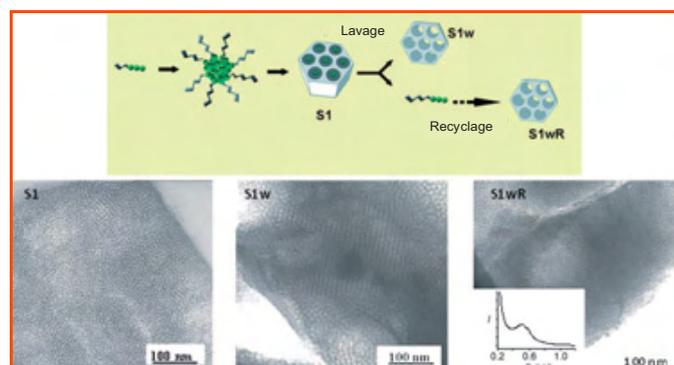


Figure 4 - Images TEM et courbes SAXS des échantillons de silice S1 (brut de synthèse), S1w (après stimulus pH, désassemblage et lavage) et S1wR (synthèse avec copolymères recyclés) (d'après [7]).

à pH 4,5 (micelles assemblées), le pH est alors élevé à 8,5 (micelles désassemblées), ce qui permet de récupérer S1w après filtration. Le liquide surnageant est alors recyclé pour une deuxième synthèse similaire, le matériau obtenu S1wR a les mêmes caractéristiques que S1w [7]. Cette stratégie de synthèse avec recyclage de l'agent structurant sur stimulus de pH peut être étendue à d'autres stimuli : force ionique, température..., et à la synthèse d'autres oxydes métalliques.

Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) sont des structures tubulaires jusqu'à mille fois plus longues que larges, d'un diamètre de quelques nanomètres, formées de feuillets de graphène arrangés en cylindres concentriques. Ils peuvent être soit monoparoïis, soit multiparoïis (MWCNT) (figure 5). Si les feuillets sont arrangés avec un certain angle par rapport à l'axe de la nanostructure carbonée, on parlera de nanofibres de carbone (CNF). Aujourd'hui, la plupart de ces nanomatériaux sont produits en quantité semi-industrielle par des procédés catalytiques [8]. Une des applications potentielles des CNT, qui tire avantage de la plupart de leurs spécificités, est leur utilisation en catalyse [9]. Leur surface spécifique (50 à 1 200 m².g⁻¹) et leur porosité en font des matériaux hautement mésoporeux présentant la structure inverse d'un support conventionnel de carbone (figure 6). Une telle structure permet généralement d'atteindre des dispersions élevées de la phase active déposée en évitant le blocage des pores. Ainsi, de nombreux exemples ont été reportés pour lesquels les catalyseurs préparés présentaient des dispersions élevées et une meilleure activité que des

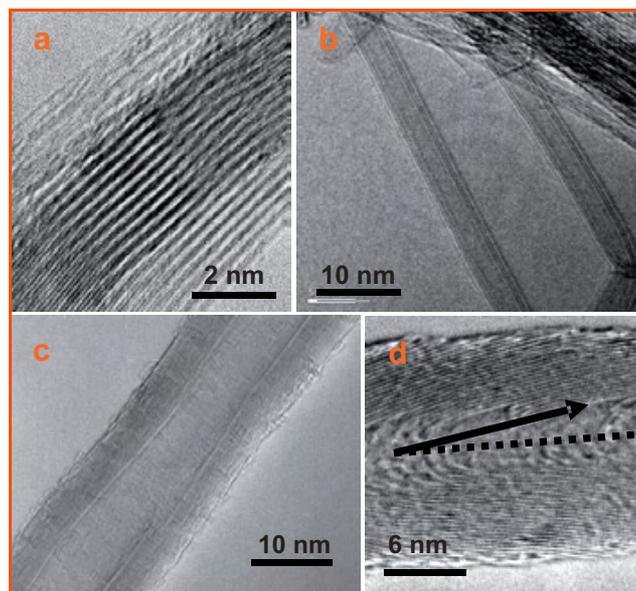


Figure 5 - Nanotubes de carbone : a) monoparoïis (SWCNT), b) biparoïis, c) multiparoïis (MWCNT) et d) nanofibres (CNF).

systèmes conventionnels pour des réactions de chimie fine en phase liquide [10]. Enfin, en jouant sur la chimie de surface des nanotubes, il est aujourd'hui possible de combiner phase active et support nanostructuré de manière à ancrer le catalyseur où et comme on le souhaite, ce qui permet d'optimiser activité et sélectivité. Il est également possible d'introduire sélectivement des nanoparticules dans la cavité centrale des nanotubes de carbone ouverts de façon à tirer avantage des effets de confinement à l'échelle mésoscopique [11]. La conductivité électrique de ces nanomatériaux, couplée à leur structure très mésoporeuse, en fait également des candidats extrêmement prometteurs pour remplacer les noirs de carbone dans les électrocatalyseurs des piles à combustible à membranes échangeuses d'ions (PEMFC) [12].

Des MWCNT ont ainsi été synthétisés par CVD (« chemical vapor decomposition ») à 750 °C en utilisant comme précurseur un mélange d'éthane et d'hydrogène. La phase active de platine (5 à 40 poids%) a alors été déposée sur les nanotubes par imprégnation de volume poreux afin d'obtenir des précurseurs pour la réalisation d'encres à déposer sur les électrodes des assemblages membranes-électrodes. Les nanoparticules de platine présentent une bonne dispersion avec des tailles relativement faibles (5 à 7 nm). Ces matériaux Pt/MWNTC ont été employés pour la réalisation d'assemblages de PEMFC et donnent des résultats prometteurs. Cependant, de telles encres ne confèrent pas des durées de vie suffisamment longues aux assemblages ainsi réalisés. De nouvelles électrodes composites nanostructurées obtenues par croissance de nanofilaments carbonés ($\varnothing_{\text{moyen}} \approx 175$ nm) sur des substrats d'oxyde de titane présentent une structure proche de celle des nanofibres avec un canal creux les traversant et sont

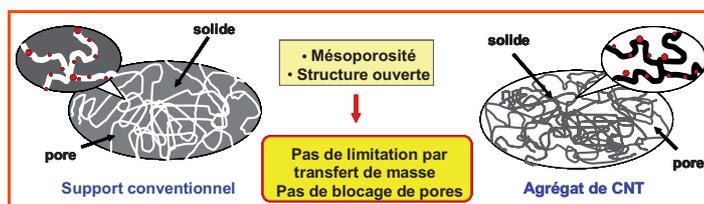


Figure 6 - Structure d'un agrégat de MWCNT.

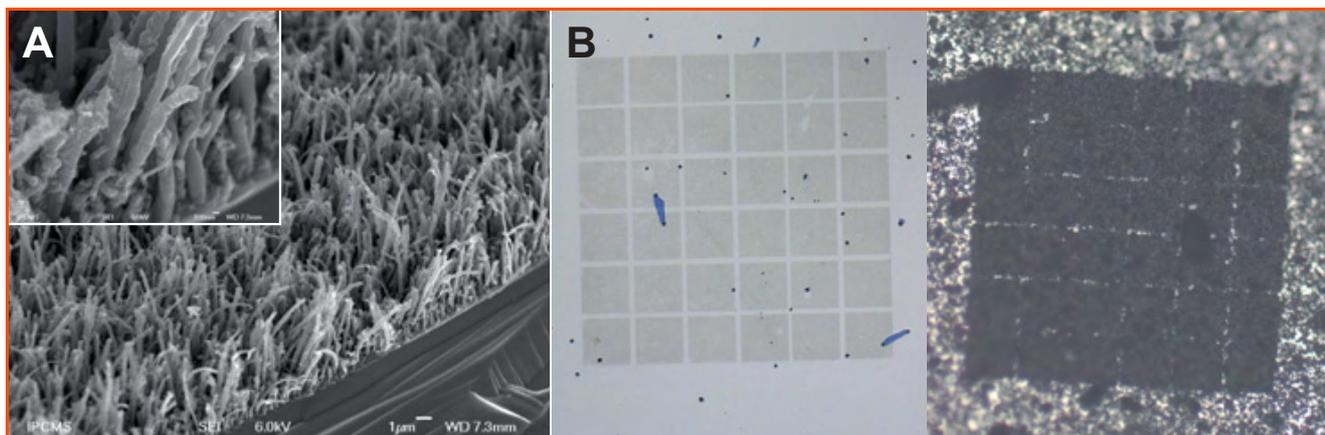


Figure 7 - Clichés MEB des nanofilaments carbonés attachés sur un substrat d'oxyde de titane (A) ; photographies de couches lithographiées avant et après croissance de nanofilaments (B).

fortement accrochées à la couche d'oxyde de titane (figure 7). Ces matériaux laissent entrevoir des performances plus prometteuses.

L'ensemble des résultats obtenus à ce jour sur l'utilisation des nanotubes de carbone en catalyse, ainsi que leur coût de production potentiellement modéré, suggèrent un développement à moyen terme dans ce domaine.

MOF : « metal-organic framework »

Un autre type de matériaux à microporosité structurée a été récemment découvert : les « metal-organic framework » (MOF) [13], composés d'anions d'acides aromatiques des cations métalliques en formant ainsi une charpente organisée. Leur potentiel en catalyse basique a ainsi été montré avec le Cr(III)-téréphtalate MIL-101 à porosité géante de type zéolithique (figure 8), la présence de Cr peut fournir des propriétés chélatantes intrinsèques pour des groupements fonctionnels riches en électrons, amenant à la stabilisation d'espèces amines greffées à la surface. Cette propriété offre des caractéristiques de fonctionnalisation très puissantes dans ce type de matériaux. L'éthylène diamine et l'EDTA peuvent être utilisés comme nouveaux agents de greffage pour introduire des amines dans les MOF ; ceci induit une

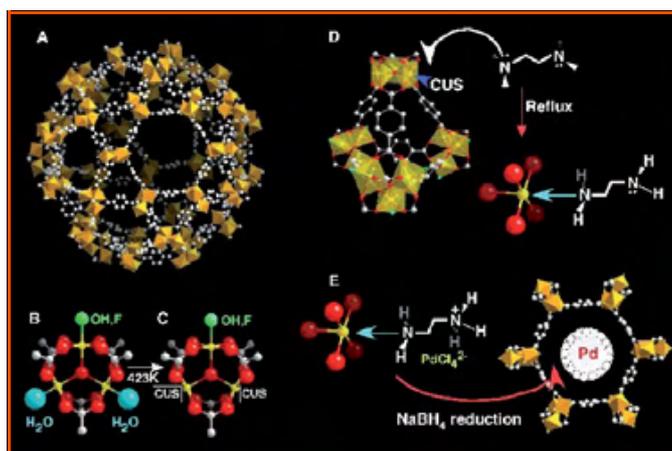


Figure 8 - Fonctionnalisation sélective des sites de MIL-101.

A) vue perspective de la cage mésoporeuse avec ses fenêtres hexagonales ; B-C) évolution des sites coordinativement insaturés de trimères de chrome dans les cages après traitement sous vide à 423 K ; D) fonctionnalisation de la surface de MIL-101 déshydraté par greffage sélectif par des amines (ex. éthylène diamine) ; E) encapsulation sélective de métaux nobles après greffage des amines. Les atomes de chrome sont les octaèdres jaunes, les atomes de carbone sont gris pâle, les atomes d'oxygène sont rouges (d'après [14]). CUS : « coordinatively unsaturated site ».

activité très élevée dans la condensation de Knoevenagel⁽²⁾. De plus, il est possible d'encapsuler du palladium dans ce type de matériaux afin de promouvoir d'autres réactions, telles que la réaction de Heck [14].

Nanoparticules métalliques monodisperses de taille contrôlée

Les nanoparticules métalliques (NP), de diamètre inférieur à 10 nm, suscitent un fort intérêt dans la communauté scientifique. Elles possèdent des propriétés originales, notamment pour des applications en catalyse, en raison du nombre croissant de centres métalliques actifs de surface et de leurs propriétés particulières [15]. L'un des aspects délicats de leur synthèse est le contrôle rigoureux de leur taille afin d'assurer la reproductibilité de leurs propriétés. Une méthode de synthèse simple de NP zérovalentes en milieu aqueux ou liquides ioniques a été mise au point à partir de sels métalliques commerciaux (figure 9) [16].

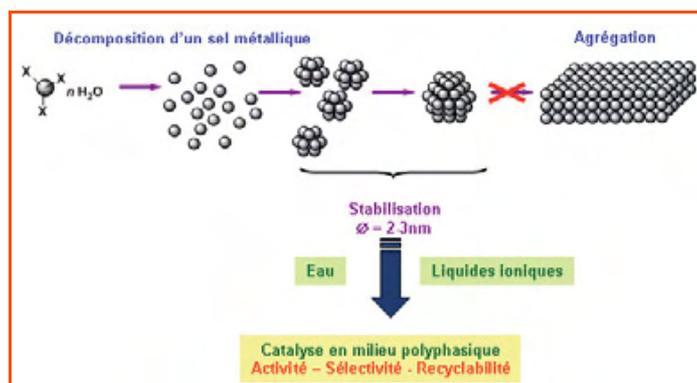


Figure 9 - Synthèse de nanoparticules à partir de sels métalliques en phase aqueuse ou liquides ioniques.

Des suspensions colloïdales de NP de métaux de transition sont efficacement stabilisées, soit en milieu aqueux par des tensioactifs de type ammonium quaternaire ou des cyclodextrines [17], soit en milieu liquides ioniques par des ligands azotés [18] (figure 10). Elles sont facilement préparées par réduction chimique d'un précurseur métallique en présence du stabilisant et sont stables pendant plusieurs mois avant leur utilisation. La taille des NP est généralement comprise entre 1 et 3 nm. Selon le milieu envisagé et le stabilisant choisi, ces nanocatalyseurs sont utilisés dans

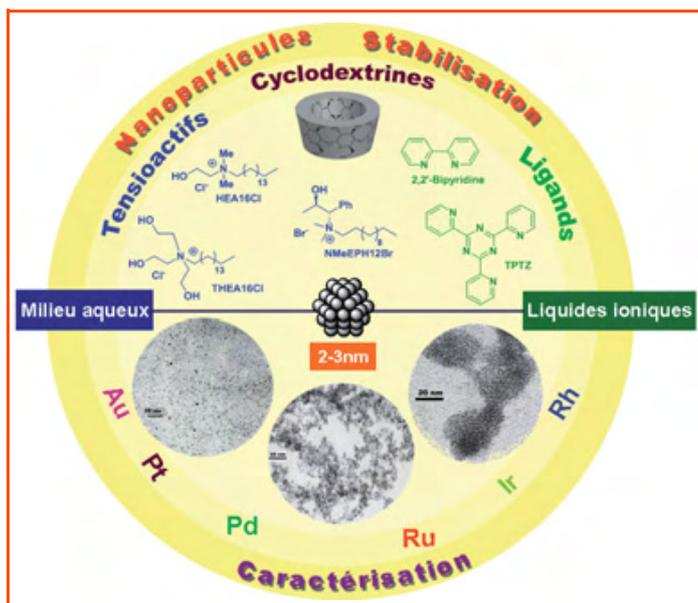


Figure 10 - Stabilisation de nanoparticules métalliques en phase aqueuse ou liquides ioniques.

de nombreuses réactions (couplage C-C, hydrogénation, oxydation...). Toutefois, les nanoparticules de rhodium, ruthénium et d'iridium ont particulièrement montré leur efficacité dans l'hydrogénation de dérivés du benzène en milieu aqueux ou liquides ioniques [19] (figure 11). Par ailleurs, ces systèmes catalytiques sont recyclables, critère primordial d'un point de vue économique et environnemental.

L'un des derniers défis dans le domaine des nanoparticules métalliques reste le développement de réactions asymétriques. Généralement, les faibles performances de ces catalyseurs en termes d'induction sont attribuées au manque de rigidité autour de la NP. Pour y pallier, différentes approches sont prometteuses comme le confinement des NP dans les pores de matériaux mésoporeux chiraux ou la

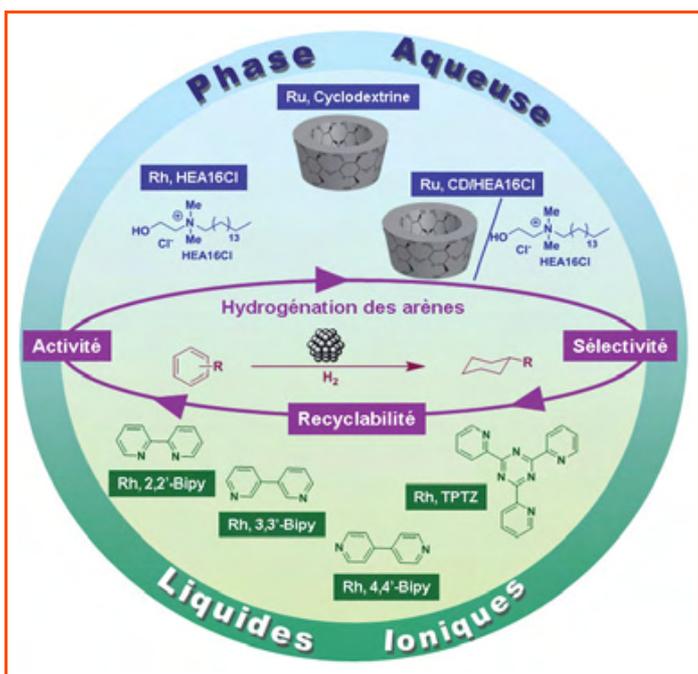


Figure 11 - Hydrogénation des arènes en milieu biphasique liquide-liquide.

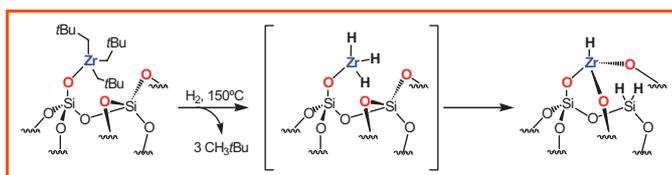


Figure 12 - Formation d'hydrures de zirconium par hydrogénolyse de complexes alkyles de surface.

conception de ligands asymétriques hydrosolubles capables de s'auto-organiser autour des nanoparticules.

Catalyseurs monosites et chimie organométallique de surface

La chimie organométallique de surface (COMS) permet de préparer, sur des supports oxydes ou métalliques, des espèces organométalliques parfaitement définies et réparties de façon homogène sur la surface du matériau. Ces espèces peuvent ensuite être transformées en des précurseurs de catalyseurs, par exemple par traitement sous hydrogène. C'est ainsi que le chauffage sous hydrogène des espèces $\equiv\text{Si-O-M}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ supportées sur silice ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) conduit à la formation d'hydrures de surface ($\equiv\text{Si-O})_2\text{MH}_2$ et ($\equiv\text{Si-O})_3\text{MH}$ qui sont des espèces fortement déficientes en électrons (figure 12) [20]. La formation de telles espèces provient de réactions avec des ponts $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ des espèces transitoires trihydrures $\equiv\text{Si-OMH}_3$; ces dernières, très réactives, réagissent avec le support en conduisant à la formation de liaisons Si-H. La même chimie a lieu avec des métaux des groupes 5 (Ta...) et 6 (W...). De telles espèces ne peuvent être obtenues isolées par les méthodes classiques de la chimie organométallique car, trop réactives, elles se recombinent entre elles. Seul leur ancrage sur une surface permet de les stabiliser. Ces complexes organométalliques de surface, de par leur structure, peuvent activer dans des conditions douces les alcanes et conduire à une large série de réactions dont certaines n'ont pas d'équivalent en chimie organométallique classique. On peut citer la réaction d'hydrogénolyse des alcanes qui va décomposer un alcane en homologues inférieurs par un mécanisme faisant intervenir un transfert β -alkyle [21]. Une application phare de cette réaction est la transformation/recyclage des polymères, qui peuvent être considérés comme des alcanes à haut poids moléculaire, en composés valorisables [22]. Une autre réaction très intéressante d'un point de vue industriel est la réaction de métathèse des alcanes qui va transformer un alcane en ses homologues inférieur et supérieur (figure 13)

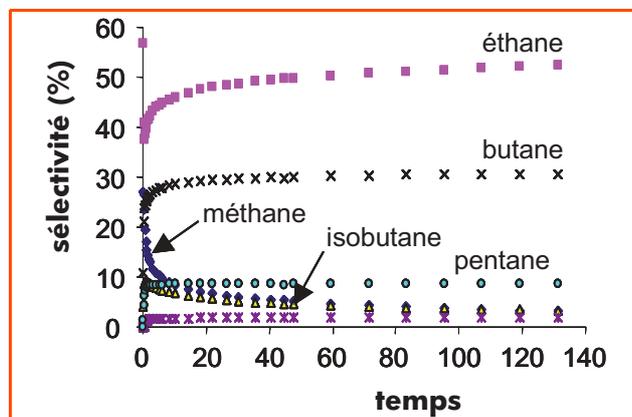


Figure 13 - Réaction de métathèse du propane sur un hydrure de tantalum supporté sur silice.

[23]. Cette réaction a été réalisée avec des complexes d'hydrures de tantale et de tungstène.

Cette réaction, dont le mécanisme fait appel à trois étapes (déshydrogénation, métathèse d'oléfines et réhydrogénation) se passe sur un seul site métallique. Elle peut ensuite se décliner en plusieurs variantes, comme par exemple la métathèse croisée de deux alcanes, tels l'éthane et le méthane. Ceci offre une voie supplémentaire à la valorisation de cette dernière molécule. La chimie organométallique de surface ouvre de nouvelles possibilités à la valorisation des alcanes, un enjeu très important dans le contexte actuel.

Nouveaux catalyseurs pour élaborer des carburants propres

La demande globale en énergie est en forte augmentation à travers le monde. Les ressources fossiles continueront d'assurer une large part des approvisionnements, en particulier pour les transports, mais avec un renforcement des contraintes environnementales pour la production de carburants « propres ». La synthèse Fischer-Tropsch (FT) permet de produire par réaction du gaz de synthèse, $\text{CO} + \text{H}_2$, des carburants propres à partir du gaz naturel, de la biomasse ou du charbon. Au cours des deux dernières décennies, plusieurs projets industriels fondés sur la technologie FT ont vu le jour en Malaisie, en Afrique du Sud et au Qatar. Le gazole issu d'une synthèse FT est totalement exempt de soufre et de composés aromatiques, avec un excellent indice de cétane supérieur à 75. Les nouveaux procédés FT ont pour objectif la production d'hydrocarbures lourds ($> \text{C}_{20}$) et reposent surtout sur l'emploi de catalyseurs à base de cobalt supportés par des oxydes [24]. Les catalyseurs sont habituellement préparés par imprégnation à sec (figure 14). Le précurseur de cobalt est d'abord déposé à la surface du support catalytique et ensuite décomposé en nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . L'oxyde de cobalt est ensuite réduit sous forme métallique. Les étapes clés de préparation des catalyseurs, aujourd'hui bien identifiées, sont le dépôt et la décomposition du précurseur du cobalt [24]. Forts de cette découverte, il nous est aujourd'hui possible de mettre en œuvre de nouvelles techniques pour maîtriser la croissance de taille des particules et la dispersion du cobalt dans les catalyseurs FT.

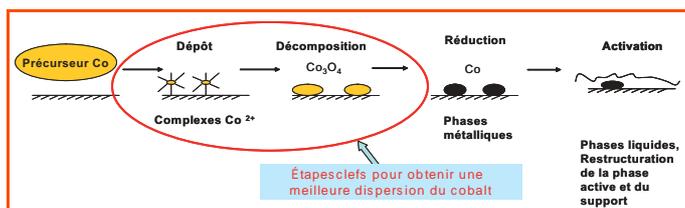


Figure 14 - Étapes clés de préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch.

Ces techniques sont fondées sur les conditions de décomposition du précurseur de cobalt, la promotion par des métaux et des oxydes, le traitement plasma. Récemment, une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs FT assistée par plasma a été proposée [25] (figure 15). Le précurseur de cobalt est décomposé par plasma luminescent au lieu d'être décomposé par traitement thermique. L'utilisation de plasma permet de réduire la taille des particules de cobalt de 10 nm sur catalyseurs classiques (activation thermique) à 6 nm et ainsi d'augmenter l'activité de 30-50 %. En parallèle à l'optimisation du catalyseur, le développement de nouveaux réacteurs et de procédés pour cette réaction est d'actualité,

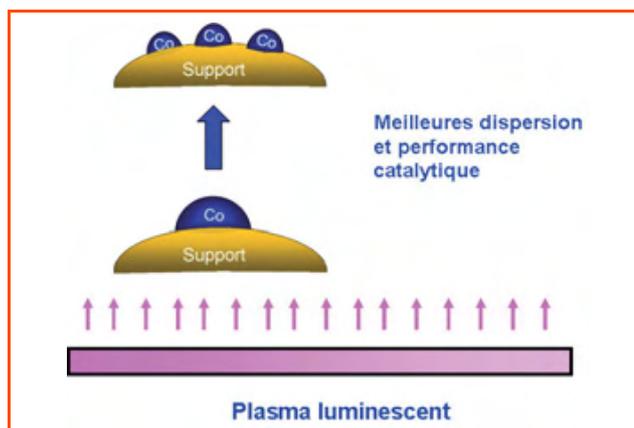


Figure 15 - Influence du traitement plasma sur la structure et les performances de catalyseurs Fischer-Tropsch.

intégrant l'étude mécanistique de cette réaction dans le but de mettre au point de nouveaux procédés FT plus économiques et plus efficaces.

Matériaux à base d'oxydes mixtes pour la production d'hydrogène

La production d'hydrogène par vaporeformage (bioéthanol, glycérol sous-produit de la synthèse de bioesters, hydrocarbure...) nécessite des catalyseurs dont la capacité d'activation de l'eau est une propriété primordiale pour l'activité et la stabilité. Les oxydes à base de cériine-zircone, bien connus pour leur stabilité thermique et leur capacité de stockage en oxygène [26] (figure 16) sont capables d'activer l'eau en hydrogène [27] et sont donc de bons candidats de vaporeformage catalytique, la régénération de l'oxyde mixte (réduction) étant assurée par l'activation (oxydation) de la molécule à reformer.

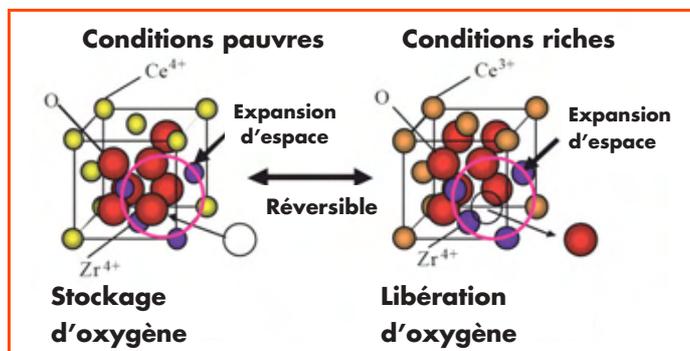


Figure 16 - Comportement des cériine-zircone en atmosphère oxydante/réductrice (d'après [26]).

Les cériine-zircone sont généralement utilisées comme supports de métaux actifs (métaux de transition et noble) déposés par imprégnation. Ces oxydes de structures bien définies permettent également l'insertion contrôlée d'éléments actifs, via des préparations par chimie douce [28]. Une substitution partielle dans les sites de zirconium de la fluorite permet d'augmenter la capacité de stockage en oxygène, de favoriser la réductibilité du Ce^{4+} , tant en quantité de cérium réductible qu'en température de réduction, largement abaissée par le dopage [29], et ainsi de générer en milieu réducteur une quantité plus importante de lacunes d'oxygène, mises en jeu pour l'activation de l'eau avec formation d'hydrogène. Même si un métal noble est parfois nécessaire à l'activité

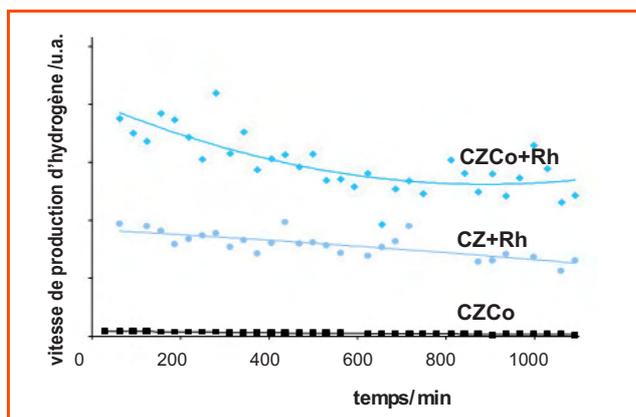


Figure 17 - Production d'hydrogène par vaporeformage catalytique d'hydrocarbure.

catalytique, la modification de l'oxyde support par un métal de transition permet clairement d'améliorer les performances pour la production d'hydrogène par vaporeformage. Ainsi, une cérine-zircone modifiée par substitution Zr/Co (CZCo) ne présente, dans les conditions utilisées, aucune activité en H_2 dans le vaporeformage d'hydrocarbure ; par contre, cet oxyde utilisé comme support d'un métal noble imprégné (CZCo + Rh), génère deux fois plus d' H_2 qu'un catalyseur Rh déposé sur cérine-zircone non modifiée (CZ + Rh) [30]. Ces oxydes mixtes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la production d'hydrogène, à partir de la biomasse par exemple, où la sensibilité aux poisons peut être un critère déterminant.

Catalyse : de la science des surfaces à l'intensification des procédés

Étude *operando* et catalyseur réel : réduction catalytique sélective des oxydes d'azote

Aujourd'hui, la pression exercée par le législateur sur les constructeurs automobiles pour réduire de façon significative les émissions de polluants atmosphériques s'est accrue (figure 18). La norme EURO 6 applicable à partir de 2014 ne permettra pas aux véhicules diesel d'atteindre les valeurs limites d'émission des NO_x simplement par contrôle moteur. Ceci passe par des études fondamentales sur la compréhension de la catalyse de $deNO_x$ afin de découvrir de nouveaux catalyseurs.

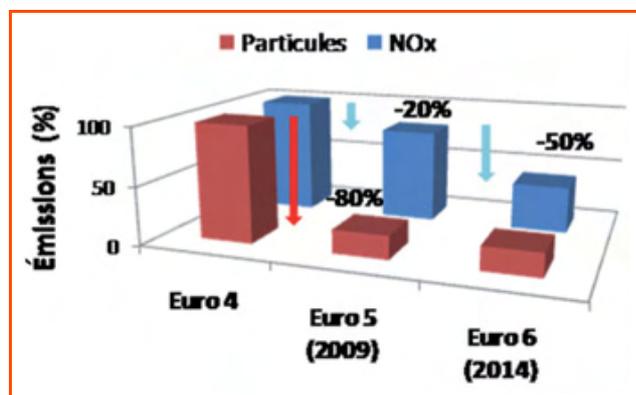


Figure 18 - Évolution des normes européennes sur les émissions des véhicules à motorisation diesel.
Source : Règlement (CE) n° 715/2007.

Les études *operando* en cellules réacteur spéciales permettent d'observer la surface du catalyseur solide en état de fonctionnement dans les conditions réelles, avec analyse en ligne des gaz (par spectrométrie de masse, chromatographie en phase vapeur et infrarouge gaz) et de la surface par spectroscopies. Cette double connaissance simultanée amène une meilleure compréhension du mécanisme de la réaction. La rapidité des mesures permet également de suivre les régimes transitoires, tels que ceux rencontrés en catalyse de dépollution automobile. Récemment, de nouvelles cellules réacteur pilotées par micro-ondes ont été développées pour obtenir des chauffages très rapides du catalyseur [31]. Cette initiation soudaine de la réaction est un moyen puissant pour étudier la cinétique des réactions rapides. Ainsi, pour les réactions catalysées par des métaux supportés sur oxydes, on peut provoquer un saut rapide de température, à condition de pouvoir ensuite étudier précisément la zone du catalyseur qui a été ainsi chauffée. Dans ce but, des impulsions lasers ont aussi été utilisées pour chauffer un catalyseur de $deNO_x$ Ag/alumine, et suivre la réaction en spectroscopie IR à transformée de Fourier avec une résolution de 33 ns (figure 19). Ce type de catalyseur est conçu pour éliminer les oxydes d'azote par réaction avec un réducteur tel que CO. Les intermédiaires connus de la réaction sont le cyanure sur la particule d'argent et l'isocyanate sur le support d'alumine. À partir du cyanure sur l'argent, un intermédiaire manquant dans le mécanisme a été identifié : un cyanure ponté entre la particule d'argent et le support d'alumine, avec une durée de vie de 2 μs . Le mécanisme complet de la réaction peut ainsi

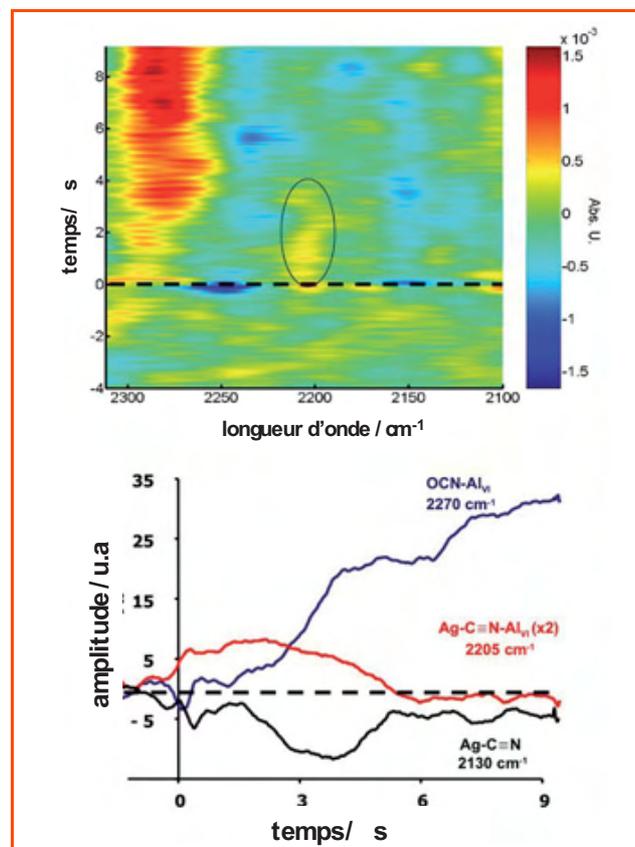


Figure 19 - En haut : spectre IR en fonction du temps dans la réaction de $deNO_x$ sur Ag/Al_2O_3 provoquée par un pulse laser (3 mJ, 50 fs, 10 Hz) ; en bas : intégration des bandes IR au cours du temps (d'après [32]).

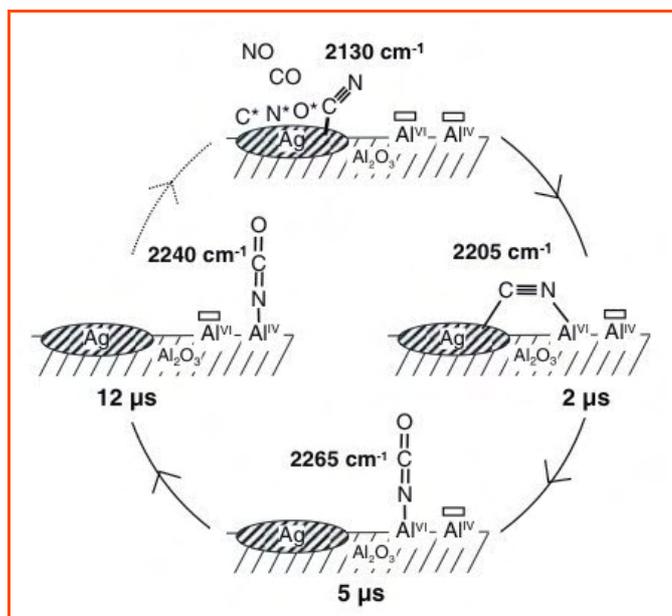


Figure 20 - Mécanisme catalytique mis en évidence dans la réaction $\text{CO} + \text{NO}/\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ provoquée par laser (d'après [32]).

être expliqué : la dissociation de CO et NO sur l'argent forme le cyanure, qui bascule entre la particule d'argent et le support, pour se renverser et former l'isocyanate sur le support (figure 20) [32].

La réduction des émissions de gaz à effet de serre constitue également une nouvelle donne incitant les constructeurs automobiles à examiner de nouveaux modes de carburant utilisant des carburants alternatifs tels que le gaz naturel (GNV). Toutefois, l'impact environnemental de cette nouvelle motorisation repose en partie sur l'efficacité du post-traitement catalytique pour éliminer les NO_x et le méthane, ce dernier présentant un pouvoir de réchauffement global environ vingt fois supérieur à celui caractérisant CO_2 . D'autres verrous technologiques existent, en particulier la durabilité du système qui doit fonctionner à des températures supérieures à celles admises sur les systèmes de dépollution existants. Dans ces conditions, le frittage des particules de métaux nobles finement dispersées est accéléré, conduisant à une désactivation irréversible des catalyseurs. Les pérovskites modifiées par ajouts de métaux nobles (Pt, Pd) offrent une alternative aux catalyseurs trois voies classiques⁽³⁾ utilisant l'alumine comme support. Ceux-ci combinent l'activité intrinsèque des pérovskites en combustion du méthane et celle des métaux nobles pour la réduction des NO_x en azote. Les potentialités des pérovskites résident également dans leur aptitude à stabiliser l'état dispersé des métaux nobles, contrairement à l'alumine [33].

Cette stabilisation correspond à une interaction plus forte avec le support, matérialisée par la présence de particules de platine en épitaxie avec celui-ci qui demeure après vieillissement (figure 21). Elle engendre également un effet de synergie sur l'activité catalytique [34]. Cette plus grande

résistance au frittage grâce à la structure pérovskite permet d'envisager dans le futur une diminution de la teneur en métaux nobles dans les formulations catalytiques.

Nouveaux réacteurs catalytiques structurés

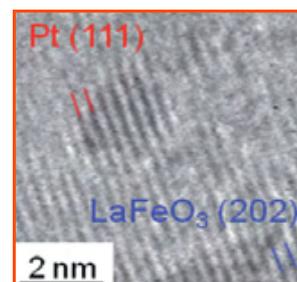


Figure 21 - Cliché de microscopie électronique haute résolution sur Pt/LaFeO₃.

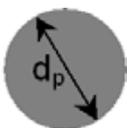
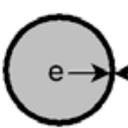
L'utilisation du catalyseur dans un procédé de transformation chimique est réalisée dans un réacteur qui est en quelque sorte la « marmite » sans laquelle il n'y aurait pas de « grande cuisine » malgré des ingrédients de qualité. Ce réacteur doit posséder de nombreuses fonctionnalités dont la plus fondamentale est de favoriser un contact efficace entre le solide catalytique et les phases fluides gaz et/ou liquides, afin d'assurer un transfert optimal des réactifs/produits et de la chaleur. La dépendance des divers processus de transfert avec les longueurs caractéristiques des objets présents au sein d'un réacteur catalytique est indiquée à travers leurs temps caractéristiques (tableau I).

Par exemple, le temps caractéristique du transport de matière (diffusion interne) au sein du solide poreux catalytique dépendra de l'inverse de la longueur caractéristique de la zone catalytique. Pour des objets catalytiques classiques (grain, extrudé...), cette longueur est généralement du même ordre de grandeur que la taille géométrique de l'objet (diamètre). La formulation bien connue des catalyseurs en coquille d'œuf (« egg-shell ») répond à cette contrainte, diminuant ainsi fortement la limitation au transport interne au grain (intra-granulaire). Le catalyseur « egg-shell » n'apporte toutefois pas de solution aux limitations par les transferts externes car le diamètre de l'objet reste identique. Bien sûr, une diminution de la taille globale de l'objet résoudrait cette question, tels les catalyseurs en poudre. Leur utilisation est cependant restreinte aux réacteurs de type cuves agitées ou colonnes à bulles.

Une structuration plus sophistiquée de l'objet catalytique permet cependant d'intensifier à la fois les transferts interne et externe : il suffirait de concevoir des objets catalytiques dont les dimensions caractéristiques à la fois de la zone

Tableau I - Objets catalytiques, longueurs caractéristiques et temps de diffusion.

D_E : diffusivité effective de l'espèce dans le réseau poreux du solide qui peut dépendre de la taille des pores ; K_D : conductance de transfert externe qui dépend de la vitesse du fluide et peut dépendre de d_p ; D_m : diffusivité de l'espèce dans le fluide.

Type d'objet et dépôt de catalyseur	 À cœur	 « Egg-shell »	 Canal monolithe	 Mousse
Longueurs caractéristiques	$d_p = e$	$d_p \gg e$	$d_h \gg e$	$d_o \gg e$ $d_t \sim e$
Temps de diffusion intra-granulaire	$t_{\text{Diff}} = \frac{d_p^2}{D_E}$			$t_{\text{Diff}} = \frac{e^2}{D_E}$
Temps de transport externe fluide/solide	$t_{\text{Ext}} = \frac{d_p}{K_D}$		$t_{\text{Ext}} = \frac{d_h}{D_m}$ (en laminaire)	Recherches en cours Dépendance possible d_o et d_t

catalytique et de l'objet catalytique macroscopique soient suffisamment courtes pour que le processus limitant soit la réaction chimique au site catalytique, tout en préservant des sections de passage importantes pour le(s) fluide(s) afin de minimiser les pertes de charge. Il existe de nombreux exemples de tels objets catalytiques structurés (monolithes à canaux, en mousses, réacteurs microstructurés, membranes catalytiques...) [35], avec au moins une application très bien connue : le pot catalytique automobile. Les réacteurs catalytiques structurés sont donc des objets présentant plusieurs caractéristiques telles que des pertes de charge faibles, des capacités importantes de transfert de matière et de chaleur, et bien sûr en offrant des performances catalytiques excellentes, tout en répondant aux contraintes des procédés industriels (attrition mécanique⁽⁴⁾ faible) ! Parmi d'autres exemples, des mousses de carbure de silicium, excellent conducteur thermique très résistant à la corrosion et présentant des diamètres d'ouverture d'environ 300 μm , ont été enduites de catalyseur TiO_2 pour des applications en catalyse liquide-solide [36]. Dans un composant en silicium fabriqué avec les techniques de la microélectronique, chaque pilier de 5 x 60 μm a été recouvert d'un fin dépôt de γ -alumine (1 μm), sans bouchage du composant et sans sédimentation incontrôlée (figure 22). Cette alumine, un solide poreux très utilisé en catalyse, peut ensuite servir de support à des nanoparticules de platine afin de les stabiliser. Ce catalyseur est alors très performant dans des réactions très endothermiques de déshydrogénation en phase gazeuse [37].

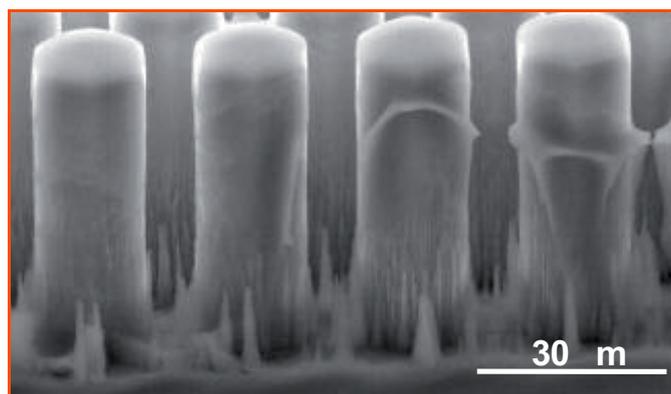


Figure 22 - Photographie TEM d'un microréacteur en silicium avec dépôt de 1 μm d'alumine (plots de 5 x 60 μm espacés de 5 μm).

À ce jour, les réacteurs catalytiques structurés ont surtout trouvé des applications dans des réactions pour des molécules simples et en phase gazeuse. Leur extension à des réactions en phase liquide dans le domaine de la chimie fine paraît très attractive. Les microréacteurs catalytiques en flux continu pourraient permettre une production stable, sûre, éco-compatible, et l'intensification des procédés en synthèse en chimie fine [38]. On peut identifier trois familles de microréacteurs en flux : des microtubes ouverts, des lits fixes et des monolithes. L'utilisation de catalyseurs monolithes structurés permet de s'affranchir de certains problèmes associés aux lits fixes conventionnels : écoulement non-piston, perte de charge, transferts de matière et de chaleur, faible efficacité de contact... Les catalyseurs monolithes structurés sont composés de macropores de convection et de mésopores de diffusion. Pour des applications en chimie fine, la nécessité apparaît de concevoir des macro- et mésopores de tailles micro-

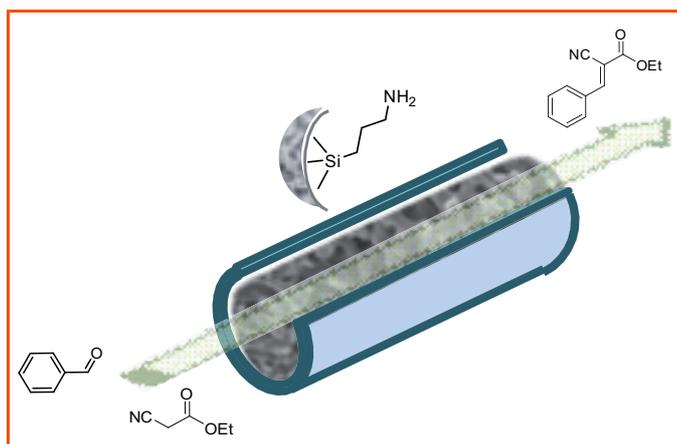


Figure 23 - Vue conceptuelle du réacteur monolithe structuré MonoSil.

et nanométriques respectivement. Les premiers développés furent des monolithes à base de polymères réticulés [39]. Ils présentent certains inconvénients dus à la structure polymère. Une nouvelle classe de tels réacteurs a été conçue récemment : ce sont des monolithes de silice fonctionnalisée composés de macropores de convection (5-20 μm) et de mésopores de diffusion (5-15 nm) situés dans le squelette (1-5 μm) (figure 23) [40]. Ils peuvent présenter : 1) des diamètres de 0,5 à 10 mm pour la micro- et nanosynthèse ; 2) une distribution étroite de tailles à la fois dans les macro- et mésopores ; 3) une faible résistance à l'écoulement ; 4) une résistance thermique (200-300 $^{\circ}\text{C}$) et mécanique (2 GPa) élevée ; et 5) la génération aisée d'une grande variété de fonctions catalytiques à la surface par greffage ou dépôt en procédé continu. Pour la première fois, deux réactions modèles, la condensation baso-catalysée de Knoevenagel et la transestérification acido-catalysée, ont été évaluées sur deux catalyseurs monolithes (MonoSil- NH_2 et MonoSil- SO_3H). Les catalyseurs MonoSil sont dix à vingt fois plus productifs que leur strict équivalent en poudre testé en réacteur fermé agité (figure 24). Ceci est dû à un chemin de diffusion bien plus court dans le squelette du monolithe qu'au travers des grains, et à la non-accumulation de co-produits inhibiteurs sur les sites actifs. Grâce à ces catalyseurs monolithes, un nouveau domaine peut s'ouvrir pour la catalyse hétérogène en chimie fine : la catalyse par des fonctions, nanoparticules, structures zéolithiques obtenues par greffage, dépôt et/ou transformation

	Réacteur		
	Cuve agité	Lit fixe	MonoSil
	Productivité/(mol.min ⁻¹ g ⁻¹) 10 ⁵		
Knoevenagel	24	108	178
Transestérification	2.5	28	82

Figure 24 - Productivité comparée des réacteurs MonoSil, fermé agité et lit empilé dans trois réactions (d'après [40]).

structurale à l'intérieur des mésopores. Ceci laisse espérer de grandes perspectives pour l'utilisation de microréacteurs monolithes inorganiques structurés (SiO₂, TiO₂, ZrO₂...) en catalyse hétérogène.

Conclusion

Cette présentation des activités de recherche en catalyse hétérogène dans les écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac montre un champ d'intérêt très large allant du fondamental jusqu'à des recherches finalisées. Ce dernier point doit demeurer un trait singulier de la recherche dans les écoles d'ingénieurs, tout naturellement sensibles aux préoccupations du monde industriel.

Notes et références

- (1) *Angle T-O-T* : angle formé par les liaisons reliant l'atome d'oxygène, commun à deux tétraèdres, et les éléments Si, Ge ou Al du tétraèdre AlO₄.
- (2) La *réaction de Knoevenagel* est une condensation baso-catalysée entre un aldéhyde ou une cétone et un composé présentant un méthylène actif.
- (3) Les *catalyseurs trois voies classiques* fonctionnent sur les moteurs essence à allumage commandé ; ils permettent d'éliminer CO, NO et les hydrocarbures imbrûlés.
- (4) *Attrition mécanique* : usure de la surface du solide par arrachement de matière au contact du fluide circulant.
- [1] Introduction to zeolite science and practice, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **2007**, vol. 168.
- [2] Paillaud J.-L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N., *Science*, **2004**, 304, p. 990.
- [3] Paillaud J.-L., Harbuzaru B., Patarin J., *Microp. Mesop. Mat.*, **2007**, 105, p. 89.
- [4] Lorgouiloux Y., Dodin M., Paillaud J.-L., Caullet P., Michelin L., Josien L., Ersen O., Bats N., *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, p. 622.
- [5] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710 ; Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, 269, p. 1242.
- [6] Soler-Illia G.J.D., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 4093.
- [7] Baccile N., Reboul J., Blanc B., Coq B., Lacroix-Desmazes P., In M., Gerardin C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 44, p. 8433.
- [8] Philippe R., Morançais A., Corrias M., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, 13, p. 447.
- [9] de Jong K.P., Geus J.W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **2000**, 42, p. 481.
- [10] Serp P., *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, J.L. Figueiredo (eds), Wiley & Sons, Hoboken (NJ), **2009**, p. 309.
- [11] Castillejos E., Deboutière P.J., Roiban L., Solhy A., Martinez V., Kihn Y., Ersen O., Philippot K., Chaudret B., Serp P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 2529.
- [12] Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *Catalysis Today*, **2005**, 102, p. 50.
- [13] Cheetham A.K., Férey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, p. 3268.
- [14] Hwang Y.K., Hong D.-Y., Chang J.-S., Jung S.H., Seo Y.K., Kim J., Vimont A., Daturi M., Serre C., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 4144.
- [15] Roucoux A., Schulz J., Patin H., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 3757.
- [16] Roucoux A., Schulz J., Patin H., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, p. 222.
- [17] Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A., *Dalton Trans.*, **2007**, p. 714.
- [18] Léger B., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Olivier-Bourbigou H., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, p. 9090.
- [19] Nowicki A., Le Boulair V., Roucoux A., *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, p. 2326.
- [20] Lefebvre F., Thivolle-Cazat J., Dufaud V., Nicolai G.P., Basset J.-M., *Applied Catal. A: Gen.*, **1999**, 182, p. 1.
- [21] Rosier C., Nicolai G.P., Basset J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 12408.
- [22] Dufaud V., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 806.
- [23] Basset J.-M., Copéret C., Lefort L., Maunders B.M., Maury O., Saggio G., Soignier S., Souilivong D., Sunley G., Taoufik M., Thivolle-Cazat J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 8604.
- [24] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1692.
- [25] Chu W., Wang L.-N., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 5052.
- [26] Sobukawa H., *R&D Review of Toyota CRDL*, **2003**, 37, p. 1.
- [27] Barbier Jr. J., Duprez D., *Appl. Catal. B: Environmental*, **1994**, 4, p. 105.
- [28] Roger A.C., Petit C., Kiennemann A., *J. Catal.*, **1997**, 167, p. 447.
- [29] Virginie M., Araque M., Roger A.C., Vargas J.C., Kiennemann A., *Catal. Today*, **2008**, 138, p. 21.
- [30] Ambroise E., Courson C., Kiennemann A., Roger A.C., Pajot O., Samson E., Blanchard G., *Topics Catal.*, **2009**, 52, p. 2101.
- [31] Séguin E., Thomas S., Bazin P., Bond G., Henriques C., Thibault-Starzyk F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, p. 1697.
- [32] Thibault-Starzyk F., Séguin E., Thomas S., Daturi M., Arnolds H., King D.A., *Science*, **2009**, 324, p. 1048.
- [33] Granger P., Dacquin J.P., Dhainaut F., Dujardin C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 171, p. 291.
- [34] Dacquin J.P., Dujardin C., Granger P., *J. Catal.*, **2008**, 253, p. 37.
- [35] Cybulski A., Moulijn J.A., *Structured Catalysts and Reactors*, Taylor & Francis (2nd ed.), **2006**.
- [36] Rodriguez P., Meille V., Pallier S., Al Sawah M.A., *Appl. Catal. A: General*, **2009**, 360, p. 154.
- [37] Roumanie M., Delattre C., Mittler F., Marchand G., Meille V., de Bellefon C., Pijolat C., Tournier G., Pouteau P., *Chem. Eng. J.*, **2008**, 135, p. S317.
- [38] Mason M.A., Price K.E., Steinbacher J.L., Bogdan A.R., McQuade D.T., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 2300.
- [39] Svek F., Fréchet J.M.J., *Science*, **1996**, 273, p. 205 ; Kirschning A., Altvicker C., Drager G., Harders J., Hoffmann N., Hoffmann U., Shonfeld H., Sodolenko W., Kunz U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 3995.
- [40] El Kadib A., Chimenton R., Sachse A., Fajula F., Galarneau A., Coq B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 4969.



B. Coq

Bernard Coq (coordinateur) est directeur de recherche CNRS et directeur de l'Institut Carnot « Chimie, Environnement et Développement Durable », **Anne Galarneau** et **Corinne Gérardin** sont directrices de recherche CNRS, à l'ENSC Montpellier¹.

Jean-Marie Basset², **Claude de Bellefon**³ et **Frédéric Lefebvre**² sont directeurs de recherche

CNRS à l'Institut de Chimie de Lyon, CPE Lyon.

Philippe Caultet est professeur et **Jean-Louis Paillaud** chargé de recherche à l'ENSC Mulhouse⁴.

Marco Daturi est professeur et **Frédéric Thibault-Starzyk** directeur de recherche CNRS à l'ENSI Caen⁵.

Audrey Denicourt-Nowicki est maître de conférences et **Alain Roucoux** professeur à l'ENSC Rennes⁶/Université Européenne de Bretagne.

Pascal Granger et **Edmond Payen** sont professeurs, et **Andrei Y. Khodakov** directeur de recherche à l'ENSC Lille⁷.

Cuong Pham Huu est directeur de recherche CNRS, **Anne-Cécile Roger** maître de conférences, et **Eléna Savinova** professeur à l'ECMP Strasbourg⁸.

Philippe Serp est professeur à l'ENSIACET Toulouse⁹.

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, ENSC Montpellier, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Courriel : bernard.coq@enscm.fr

² Institut de Chimie de Lyon, LCOMS, C2P2, UMR 5265 CNRS/CPE Lyon, 69616 Villeurbanne.

³ Institut de Chimie de Lyon, LGPC UMR 2214 CNRS/CPE Lyon, 69616 Villeurbanne.

⁴ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, UHA, ENSC Mulhouse, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.

⁵ Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, CNRS, ENSI Caen, Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.

⁶ UMR 6226 ENSC Rennes/CNRS, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7.

⁷ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, ENSC Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq.

⁸ Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 CNRS/ECMP Strasbourg/UDS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg.

⁹ Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241, ENSIACET Toulouse, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.

L'énergie photovoltaïque : verrous et perspectives

Henri Cramail (*coordinateur*), Georges Hadziioannou, Lionel Hirsch et Daniel Lincot

Résumé Cet article a pour objectif de présenter et de mettre en perspective les différentes technologies envisagées pour la conversion photovoltaïque. À côté des voies « silicium » (mono- et polycristallin, couche mince...) qui sont certainement les plus abouties actuellement, sont discutées de nouvelles approches émergentes basées sur l'utilisation de couches minces inorganiques (de type CdTe et CIS) ou de polymères semi-conducteurs. Toutes ces technologies sont complémentaires et seront nécessaires pour faire face au défi énergétique que le monde devra affronter au cours de ce siècle.

Mots-clés Cellules solaires, silicium, couches minces, polymères conjugués, couche active.

Abstract **Photovoltaic energy: bolts and perspective**
This paper aims to present and compare the technologies used and envisaged to be used in the future for photovoltaic conversion. In addition to devices based on silicon (be they monocrystalline, polycrystalline, thin layer and so on), which have at least reached a certain industrial maturity, other emerging routes based on inorganic thin layer devices (such as CdTe and CIS types) and semi-conducting polymers are discussed. All these technologies are considered to be complementary and will be necessary to effectively confront the energy needs of the 21st century.

Keywords Solar cells, silicon, thin layers, conjugated polymers, active layer.

Le domaine de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît un développement très important avec des taux de croissance annuels de près de 40 % au cours de ces dix dernières années, avec un record à 85 % entre 2007 et 2008 comme le montre le *tableau 1*. La génération directe de courant électrique à partir du soleil requiert l'utilisation de semi-conducteurs. L'absorption de la lumière par un semi-conducteur induit la création de paires électrons-trous ; ces dernières doivent être dissociées pour être collectées aux électrodes et générer un courant au circuit extérieur. À ce jour, le semi-conducteur le plus largement utilisé demeure le silicium dont la technologie est maintenant parfaitement maîtrisée. Cependant, tout autre semi-conducteur dont la largeur de la bande interdite est appropriée ($0,5 \text{ eV} < E_g$

$< 3 \text{ eV}$) peut potentiellement être utilisé pour fabriquer des cellules solaires, même si la largeur de la bande interdite est un paramètre crucial pour l'obtention de rendements élevés.

Si cette évolution en constante progression se maintient, il est possible que l'énergie photovoltaïque passe en quelques années d'une contribution négligeable pour la production électrique à une contribution tout à fait significative. L'EPIA (Association européenne de l'industrie photovoltaïque) prévoit que cette part pourrait atteindre 20 % en Europe en 2020. Ainsi, le photovoltaïque serait à même de contribuer à court terme à la lutte contre le réchauffement climatique et à l'épuisement des énergies fossiles, ce que personne n'aurait imaginé il y a quelques années seulement. Cette croissance repose sur le développement et les progrès de différentes

Tableau 1 - Évolution de la production de modules photovoltaïques et de la répartition des différentes technologies couches minces.

Source : *Photon International*, avril 2009. MWc : mégawatt-crête⁽¹⁾.

Année	Production totale (MWc)	Croissance annuelle (%)	Part des couches minces (%)	Silicium amorphe (%)	CdTe (%)	CIS (%)
1999	202		13,6	12,9	0,3	0,2
2000	287	42	10,1	9,6	0,3	0,2
2001	401	40	9,6	8,9	0,5	0,2
2002	560	39	7,3	6,4	0,7	0,2
2003	750	34	6,1	4,5	1,1	0,5
2004	1200	68	6	4,4	1,1	0,5
2005	1800	45	6,3	4,7	1,4	0,2
2006	2530	40	7,6	4,7	2,7	0,2
2007	4280	69	10	5,2	4,7	0,5
2008	7900	85	12,5	5,1	6,4	1

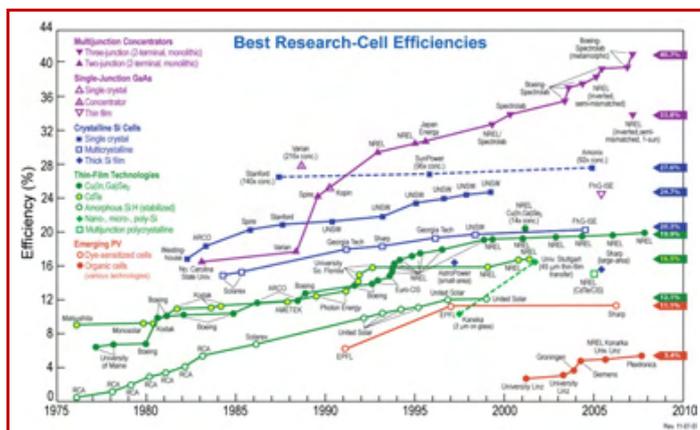


Figure 1 - Évolution des rendements record pour l'ensemble des filières photovoltaïques.

Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL). (NDLR : cette figure est téléchargeable sur le site de L'Actualité Chimique, page liée à l'article, afin de pouvoir l'agrandir à votre guise).

technologies. La *figure 1* montre le positionnement et l'évolution des rendements record obtenus pour l'ensemble des filières. Seules les filières silicium cristallin, majoritaires, et couches minces inorganiques (silicium amorphe, tellure de cadmium CdTe, ou cuivre indium sélénium CIS) contribuent aujourd'hui au marché. Le *tableau I* montre l'évolution de la production totale sur dix ans et de la part des couches minces : alors qu'au début des années 2000, l'augmentation de la production s'accompagnait d'une diminution relative des couches minces, pouvant laisser penser à un processus de marginalisation, on assiste à partir de 2004 à un retournement de tendance spectaculaire, largement porté par l'irruption de la filière CdTe, et qui devrait même s'amplifier d'après les prévisions des capacités de production se situant à 35 % pour les couches minces en 2012 (*tableau II*).

Tableau II - Évolution des capacités de production de l'industrie photovoltaïque et de la part des couches minces.

Source : A. Jäger-Waldau, *PV Status Report 2008: Research, Solar Cell Production and Market Implementation for Photovoltaics*, European Commission, Joint Research Centre, 2008. En italique : chiffres prévisionnels.

Année	Capacité de production (MW)	Couches minces en capacité de production (%)	Part des couches minces en production (%)
2007	8 500	17	10
2008	15 000	20	12,5
2009	25	26	16
2010	35 000	30	18,7
2012	42 800	35	21,7

Plusieurs technologies coexistent et de nouvelles sont encore en plein essor. Parmi celles-ci, on trouve les cellules solaires organiques issues de l'électronique « plastique ». C.W. Tang de la société Kodak a le premier eu l'idée d'utiliser des semi-conducteurs organiques pour la fabrication de cellules solaires en 1986. Ces semi-conducteurs ont cependant des propriétés intrinsèques qui *a priori* ne leur sont pas favorables, comme la faible mobilité des porteurs de charges, la forte énergie de liaison des excitons, leur fragilité aux agressions mécaniques ou thermiques. Malgré ces travers, les semi-conducteurs organiques ont des qualités indéniables comparativement à leurs homologues minéraux : on peut citer leur souplesse et leur facilité de mise

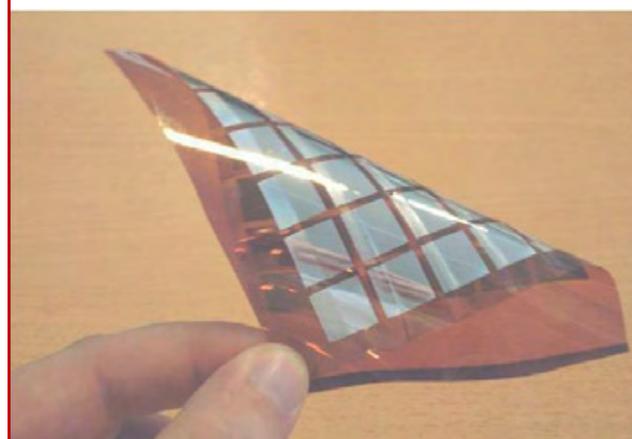
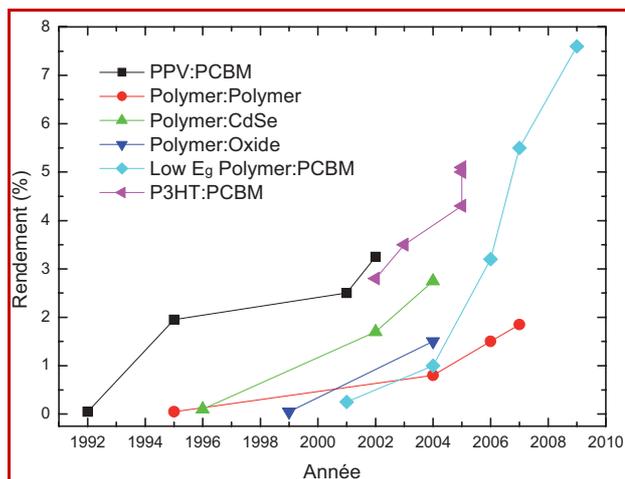


Figure 2 - Évolution des rendements des cellules solaires des différentes filières polymères et exemple de réalisation de cellules solaires organiques sur substrat souple.

Low Eg : faible bande interdite. Pour PPV, PCBM et P3HT, voir note (2) en fin d'article.

en œuvre, particulièrement pour les polymères dont la mise en forme se fait par voie humide (*figure 2*), leur diversité, qui permet de moduler les caractéristiques électroniques en fonction des besoins, et également leur fort coefficient d'absorption (deux ordres de grandeur supérieur à celui du silicium) qui permet de limiter l'épaisseur de la couche active à quelques dixièmes de micromètres.

À ce jour, même si les rendements des cellules augmentent en laboratoire (*figure 2*), cette filière ne propose pas encore de produits commerciaux. Cependant, de nombreux groupes ont pris conscience des potentialités de la filière organique et investissent pour rendre ces cellules viables économiquement. À titre d'exemple, la société Konarka proposera sur le marché différentes gammes de modules souples, pour des applications nomades, dont le poids n'excèdera pas 900 g/m².

L'objet de cet article est de faire le point sur ces différentes filières à partir de leurs principales caractéristiques technologiques et scientifiques respectives.

Les différentes filières couches minces

Les différentes technologies sont schématisées dans la *figure 3* sur la base de la structure des cellules solaires correspondantes. La filière au silicium cristallin (mono- ou polycristallin) est basée sur la réalisation d'homojonctions p-n⁽²⁾ dans des plaquettes de silicium d'environ 200 microns d'épaisseur découpées à partir de lingots. Il s'agit de la filière

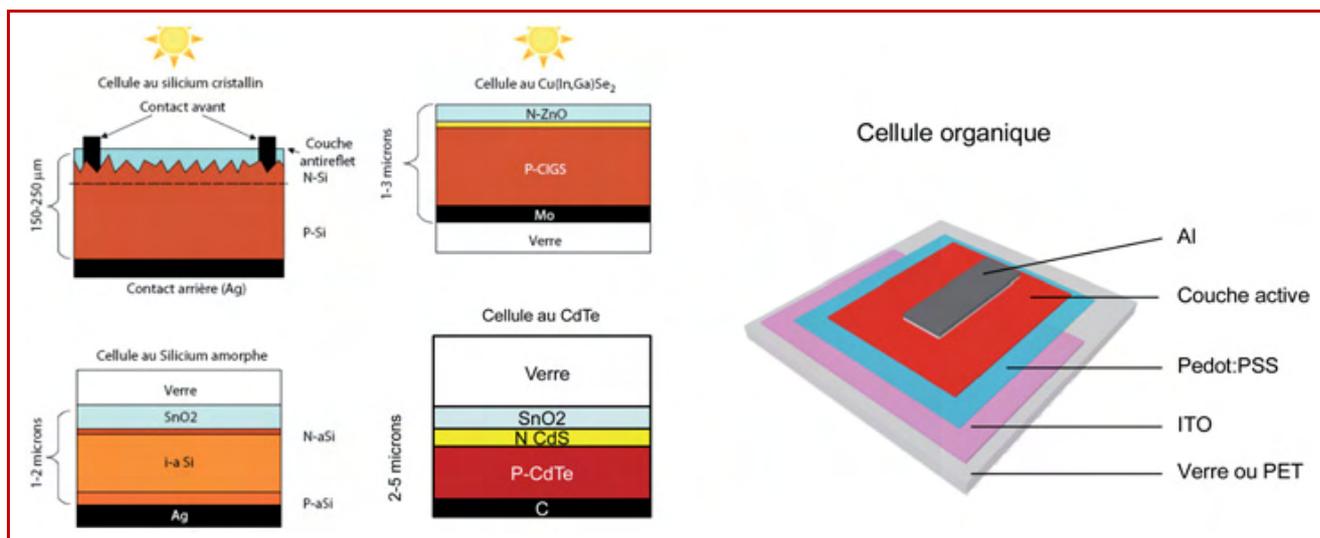


Figure 3 - Structure des différentes cellules solaires.

Al : aluminium, Pedot : poly(éthylène dioxythiophène), PSS : polystyrène sulfonate, ITO : oxyde d'indium et d'étain.

majoritaire actuellement avec près de 88 % du marché. On trouve ensuite trois filières dites couches minces, basées sur des empilements de couches d'épaisseur micrométrique, déposées directement sur verre en phase vapeur ou à partir de solutions.

La filière au silicium amorphe

La filière silicium amorphe, qui commence à intégrer aujourd'hui également du silicium microcristallin ou mixte amorphe/nanocristallin appelé polymorphe, repose sur un empilement de trois couches de silicium amorphe, l'une dopée p avec du bore, la seconde non dopée, dite intrinsèque, et la troisième dopée n avec du phosphore, qui constitue une homojonction de type p-i-n. Cette jonction est complétée par des couches de contact, tout d'abord d'un oxyde transparent et conducteur (appelé TCO) en face avant, déposé directement sur le support de verre (du simple verre de vitre). Cette couche est généralement constituée d'oxyde d'étain rendu conducteur par dopage au fluor et déposée par CVD (« chemical vapor deposition »). Son caractère transparent est nécessaire pour que les photons puissent atteindre la zone p-i-n où ils vont pouvoir créer du photocourant. On utilise également de l'oxyde de zinc dopé au bore, qui résiste mieux au caractère réducteur des plasmas. En effet, les couches suivantes de silicium amorphe sont déposées par CVD assistée par plasma, à basse température (200 °C) à partir de silane (SiH_4), ce qui est un avantage pour le dépôt sur des plastiques. En face arrière, le contact est pris avec une couche d'argent déposée par évaporation sous vide. La couche d'argent joue également un rôle de miroir qui permet de réfléchir le rayonnement et d'augmenter le photocourant de la cellule et donc son rendement. Actuellement, on tend à substituer le silicium amorphe pur (qui présente des phénomènes de pertes initiales de rendement) par du silicium microcristallin ou polymorphe.

Cette filière est également caractérisée par l'utilisation d'empilements plus complexes, où plusieurs jonctions p-i-n sont déposées les unes sur les autres : on parle de structures tandem pour deux ou de triple jonction. Dans ce cas, chaque jonction permet de capter un domaine particulier du spectre solaire et donc d'étendre le domaine spectral utilisé. Pour

cela, on associe à la jonction en silicium amorphe pur, une ou des jonctions utilisant des alliages silicium germanium, où l'ajout de germanium permet d'étendre le spectre d'absorption plus ou moins vers l'infrarouge en fonction du taux de gallium. La complexité plus grande de ces structures, pouvant comporter jusqu'à douze couches, est compensée par des rendements plus élevés (les tensions des jonctions s'additionnent tandis que les photocourants générés dans chaque cellule doivent être les mêmes). Les cellules à triple jonction sont largement commercialisées aujourd'hui, par exemple par la société Unisolar pour les grandes toitures industrielles. Les rendements record de la filière avoisinent 12 %, tandis que les modules ont des rendements de 6-7 %. L'un des enjeux clés de cette filière, dont les avantages sont l'abondance du silicium et les températures de dépôt peu élevées, est d'augmenter ce rendement qui reste faible en regard des autres filières couches minces non silicium.

La filière au tellure de cadmium CdTe

Les cellules au tellure de cadmium (figure 3) représentent la deuxième filière couches minces (leur structure est également représentée). Elle utilise également comme couche initiale une couche d'oxyde d'étain transparent et conducteur déposée sur verre. Une couche de sulfure de cadmium de type n est déposée ensuite, en général par sublimation sous vide à partir d'une source de CdS portée à 600-700 °C, le substrat de verre étant porté à 500 °C environ. Puis la couche de CdTe est déposée de la même façon. La particularité de cette méthode est que la source et le substrat sont placés à courte distance, typiquement de quelques mm, d'où le nom qui lui est donné de « sublimation à courte distance » (CSS pour « close space sublimation »). Le CdS et le CdTe (matériaux II-VI) ont l'avantage de présenter une sublimation congruente, permettant de reformer directement un matériau de composition stœchiométrique sur le substrat. L'avantage de la technique CSS est l'obtention de vitesses de dépôt très élevées, pouvant aller à plusieurs dizaines de μm par minute. Il en résulte la possibilité de traiter de grandes surfaces très rapidement par défilement, ce qui est très important sur le plan industriel. La couche de CdTe est ensuite traitée par un recuit thermique à 400-500 °C

pendant quelques minutes, sous air, en présence de CdCl_2 , qui conduit à une amélioration spectaculaire de sa qualité électronique (durée de vie, luminescence), avec un dopage faible (10^{14} - 10^{15} . cm^{-2}) de type p. La découverte de ce traitement a été le sésame qui a ouvert la voie à cette filière.

L'origine physique et chimique des effets observés est longtemps restée mal expliquée ; elle serait liée à l'existence de phénomènes de compensation associée à la formation de complexes entre le chlore et les lacunes de cadmium, qui contrôlèrent les propriétés électroniques du matériau, un peu comme le pH est contrôlé en solution par un couple acide-base. Contrairement au silicium où le dopage est fait de façon simple par substitution par une impureté, on voit que pour le CdTe, celui-ci résulte de phénomènes plus complexes, proches de ceux observés en chimie du solide (non-stœchiométrie). Durant ce recuit, les couches interdiffusent, rendant l'interface moins abrupte par formation d'alliages ternaires. La conséquence en est également très bénéfique, car elle permet d'accommoder le désaccord de maille important entre ces deux matériaux (de 10 %) et de réduire de façon très importante les défauts structuraux d'interfaces, associés aux dislocations. Il en résulte la formation d'une hétérojonction n-p entre CdS et CdTe. Enfin, le contact arrière est réalisé sur le CdTe par dépôt d'une couche de carbone dopé au cuivre ou d'antimoniure de tellure. L'optimisation de ce contact fut également un véritable casse-tête, qui a pu être résolu en utilisant des traitements chimiques d'oxydation sélective de la zone superficielle de CdTe permettant d'enrichir celle-ci en tellure afin de lui conférer le type p⁺. La structure finale est en fait assez proche de celle utilisée pour le silicium amorphe du type n-i-p où la couche i est finalement la couche de CdTe elle-même.

L'optimisation de l'ensemble de ces étapes a permis d'obtenir un rendement record de 16,5 %, ce qui dépasse largement celui obtenu avec le silicium amorphe. En production, les rendements atteignent maintenant 10,9 %. La combinaison de rendements élevés, de la robustesse de la structure et d'une technologie à haut débit, est à l'origine de l'explosion de cette technologie à laquelle on assiste aujourd'hui. Celle-ci est bien illustrée dans le *tableau 1* où l'on voit la progression spectaculaire de la filière CdTe qui, en cinq ans, a pris la première place des technologies couches minces, en passant devant la filière silicium amorphe dont le pourcentage augmente peu. La progression de la part des couches minces que l'on observe est d'ailleurs uniquement due au CdTe. Il est probable que dès 2009, la première place du secteur, qui a toujours été tenue par la filière au silicium cristallin, soit prise par la société First Solar qui développe la technologie CdTe. Cela constitue un véritable tournant dans le domaine, tout d'abord vers les couches minces et ensuite vers des matériaux non-silicium.

La filière cuivre indium sélénium, dite CIS

La dynamique créée par la filière CdTe est encore renforcée par la technologie couches minces à base de diséléniure de cuivre et d'indium, appelée CIS, dont la montée en puissance sur le plan industriel commence juste à se faire sentir, avec le franchissement de la barre des 1 % en 2008. La *figure 3* montre la structure de base des cellules CIS et la réalité de la structure réalisée grâce à une coupe transverse faite sur une cellule complète permettant de bien visualiser les différentes caractéristiques des couches. Ici, l'empilement de couches commence par la couche arrière, de métal, en l'occurrence du molybdène déposé sur verre,

par pulvérisation cathodique. Elle est constituée d'une structure polycristalline colonnaire avec une forte orientation préférentielle perpendiculairement au substrat. La couche de CIS est déposée ensuite, plus exactement une couche où l'indium a été partiellement remplacé par du gallium, la composition la plus efficace étant $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ (noté CIGS) [1]. Cette substitution permet de faire varier la largeur de bande interdite de 1 eV (pour $x = 0$) à 1,7 eV (pour $x = 1$). Pour $x = 0,3$, elle est de 1,15 eV (on a 1,7 eV pour le silicium amorphe et 1,5 eV pour CdTe), ce qui est fait la filière dont le matériau absorbant est le plus proche du silicium (1 eV). Le dépôt est généralement effectué par co-évaporation sous ultraviolet, à des températures de substrats d'environ 550 °C, à partir de sources élémentaires.

Il s'agit également d'un processus très complexe qui a été découvert au début des années 90 et régulièrement amélioré. La formation du matériau final n'est pas faite en une étape de façon homogène, mais met en œuvre la formation consécutive de composés intermédiaires, riches en indium/gallium, puis en cuivre et enfin en indium, qui se transforment complètement d'une étape à l'autre pour aboutir au composé final. Là encore, les propriétés électroniques sont, comme pour le CdTe, fixées par les écarts à la stœchiométrie et non par un dopage extrinsèque, avec la formation de complexes du type $(2\text{V}_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ qui, en présence d'un excès de sélénium, vont, comme dans le cas des complexes avec le chlore dans CdTe, tamponner les propriétés électroniques au type p et conférer au matériau de très bonnes qualités électroniques. Lors du dépôt de la couche de CIGS, une légère sélénisation du molybdène conduit à la formation d'une fine couche interfaciale de MoSe_2 de quelques nanomètres d'épaisseur, qui permet d'obtenir un contact de bonne qualité. Ensuite est déposée une couche interfaciale (dite couche tampon) d'une cinquantaine de nm d'épaisseur, qui permet d'adapter l'interface entre le CIS et la couche d'oxyde transparente conductrice de ZnO de type n (dopage) que l'on dépose alors par pulvérisation cathodique pour prendre le contact avant et former la jonction p-n. Cela rappelle également l'adaptation de l'interface entre CdS et CdTe pour les cellules au CdTe. Cette couche tampon, constituée principalement de CdS, est déposée chimiquement en milieu ammoniacal par hydrolyse de la thiourée en présence d'un sel de cadmium [2].

Cette méthode, appelée CBD (pour « chemical bath deposition »), a joué un rôle décisif dans la mise au point des cellules au CIS [3]. On peut remarquer le caractère complètement couvrant et nanocristallin de la couche de CdS obtenu par CBD. Les cellules obtenues avec le CIS présentent des rendements exceptionnels, encore largement supérieurs au CdTe, de 20 %, ce qui les met au même niveau que les records obtenus avec le silicium polycristallin. De fait, les modules présentent aujourd'hui des rendements de 11 à 14 % qui se rapprochent également de ceux du silicium polycristallin. La *figure 4* montre le diagramme énergétique d'une cellule au CIS, qui permet de jeter un éclairage un peu plus précis sur les caractéristiques électroniques de ces structures en le mettant également en vis-à-vis avec la réponse spectrale de cette cellule (c'est le nombre d'électrons créés dans le circuit extérieur en fonction de la longueur d'onde des photons incidents). On retrouve l'influence de la largeur de bande interdite des différents matériaux constituant la jonction ; la coupure aux grandes longueurs d'ondes correspond au seuil d'absorption du CIS fixé par son gap, la coupure aux courtes longueurs d'ondes est d'abord due au seuil d'absorption de CdS, puis de ZnO, les photons absorbés dans ces matériaux ne contribuant pas au

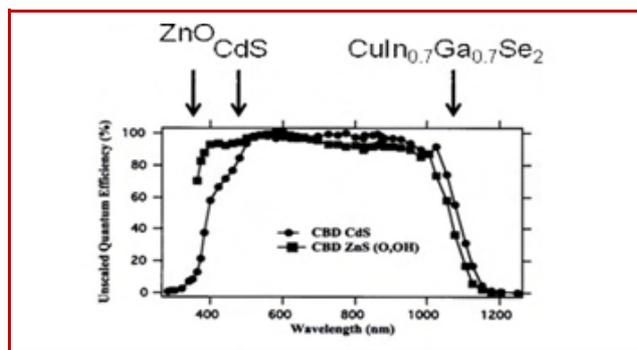


Figure 4 - Réponse spectrale d'une cellule CIS comparant l'utilisation de la couche tampon classique au CdS et d'une couche tampon à base de ZnS.

photocourant. Figure également la réponse spectrale obtenue en remplaçant le CdS par une couche à base de ZnS, également déposée par CBD, qui constitue une voie de recherche très importante actuellement. Compte tenu du gap de ZnS (3,6 eV), on élimine pratiquement complètement les pertes dues au CdS, ce qui augmente le photocourant généré.

La filière polymère

Cette filière émergente représente une voie prometteuse pour la fabrication à grande échelle de cellules solaires. En effet, cette technologie, qui permet l'utilisation de supports souples et de procédés de fabrication basses températures, est compatible avec les systèmes de dépôts de couches minces rapides de type héliographie. Il reste néanmoins des verrous à lever et cette filière devrait émerger commercialement d'ici les prochaines années.

Principe de fonctionnement

Dans les cellules solaires organiques, la première difficulté à résoudre est de casser l'exciton (paire électron-trou) de manière à pouvoir collecter les charges aux électrodes. En effet, si l'énergie de liaison de la paire électron-trou dans le silicium n'est que de 14,7 meV, elle peut atteindre plus de 1 eV dans les semi-conducteurs organiques. Dans ces conditions, seule une hétérojonction entre deux matériaux, l'un accepteur et l'autre donneur d'électrons, peut dissocier la paire électron-trou. En tenant compte de la longueur de diffusion des excitons, la dimension caractéristique de chaque domaine doit être de 10-20 nm pour que la probabilité de dissociation des excitons soit maximale. De plus, pour collecter des charges, il est nécessaire de s'assurer de la continuité électrique des domaines accepteurs et donneurs jusqu'aux électrodes.

Le choix du couple de matériaux donneur et accepteur d'électrons est fondamental. Il conditionne en grande partie la tension de circuit ouvert et finalement le rendement de la cellule. En effet, le spectre d'absorption doit recouvrir au mieux le spectre d'émission du soleil pour une capture optimale des photons. Cependant, la largeur de la bande interdite ne doit pas être trop petite pour éviter la thermalisation des porteurs de charge. Pour finir, les différences entre les affinités électroniques et les potentiels d'ionisation des deux matériaux doivent être suffisantes pour assurer la dissociation des excitons sans pour autant être trop importantes pour ne pas diminuer la tension de circuit ouvert. Par ce biais, il est tout à fait envisageable d'atteindre 10 % de rendement et en jouant sur ces règles de conception, le record actuel d'efficacité de conversion photovoltaïque est de 6 %. Dans la littérature, les

matériaux les plus communément utilisés sont le P3HT⁽³⁾ et le PCPDTBT⁽³⁾ comme donneurs d'électrons et les PCBM⁽³⁾ C60 et C70 (figure 5). Pour des raisons de coûts, le C70 est moins utilisé, mais il offre l'avantage d'avoir un coefficient d'absorption optique un peu plus élevé. De fait, l'accepteur d'électrons participe également au photocourant. Néanmoins, un matériau accepteur d'électrons ayant les propriétés de transport du PCBM avec un spectre d'absorption complémentaire à celui du polymère donneur d'électrons permettrait d'augmenter de façon significative le rendement des cellules solaires organiques.

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. Il s'agit d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser⁽⁴⁾. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements aussi élevés que 40 % [4] dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,4 % [5] pour les cellules solaires organiques. Dans ce dernier cas, la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % [6].

Plusieurs verrous sont encore à lever, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Notamment, la pureté des matériaux et leur régiorégularité jouent un rôle important sur le transport des charges dans les polythiophènes [7]. La stabilisation de la séparation de phase entre donneur et accepteur d'électrons est également un défi à relever pour augmenter la durée de vie des cellules solaires. Plusieurs voies sont à l'étude, comme l'utilisation de groupements réticulables permettant de lier de manière covalente les domaines donneurs et accepteurs. L'utilisation des copolymères à blocs semble également très prometteuse [8-9]. La synthèse de copolymères à blocs contenant au moins un segment conjugué et une ou plusieurs séquences de chaînes polymères « flexibles » à base de polystyrène, polyisoprène, polyacrylate ou poly(oxyde éthylène) est une voie explorée depuis ces dernières années. De tels copolymères de type « rigide-flexible » sont connus pour leur capacité à s'auto-assembler en masse, générant des morphologies originales. Ces composés permettent alors d'accéder à des morphologies dont la structure et la taille sont favorables au processus photovoltaïque [10]. Les copolymères ne sont pas toujours utilisés comme couche active mais aussi comme comptabilisant dans des mélanges donneur/accepteur ; l'objectif étant de diminuer l'énergie interfaciale entre les deux constituants immiscibles du mélange, et de créer et stabiliser ainsi des domaines de taille nanométrique.

Actuellement, toutes les cellules solaires organiques utilisent l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) comme électrode transparente car il s'agit d'une technologie mature qui permet d'obtenir des résultats reproductibles et fiables. Cependant, l'ITO ne rassemble pas toutes les caractéristiques idéales en termes de conductivité et d'élasticité particulièrement. Pour pallier ces problèmes, de nouveaux matériaux présentant des

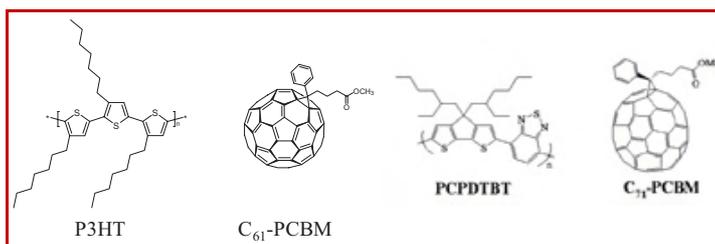


Figure 5 - Matériaux donneurs et accepteurs d'électrons utilisés pour les cellules solaires organiques.

conductivités accrues et des coefficients d'élasticité plus adaptés aux substrats souples sont à développer. Un point clé pour le remplacement de l'ITO serait de pouvoir déposer un oxyde conducteur transparent par voie sol-gel. Cette technique permettrait de pouvoir déposer les électrodes par les procédés d'impression. Il serait ainsi possible d'intégrer cette étape dans les procédés de fabrication en ligne sur des grandes surfaces. Une alternative aux oxydes conducteurs serait de développer des polymères chargés pour obtenir des composites alliant souplesse, transparence, conductivité élevée et bas coût.

Stabilité de la couche active

L'objectif est d'identifier les modifications chimiques et morphologiques qui interviennent au sein de la couche active pendant le vieillissement, puis d'en évaluer l'impact sur les propriétés du dispositif⁽⁵⁾. L'élucidation des mécanismes de phototransformation de la couche active repose sur l'identification et la caractérisation des produits formés par irradiation du polymère, dans des conditions de photovieillissement artificiel accéléré représentatives du vieillissement naturel, ainsi que sur l'analyse des espèces transitoires mises en jeu. Les spectrométries électroniques ou de vibration, infrarouge, UV-visible, XPS et fluorescence sont bien adaptées à cette démarche. Les intermédiaires réactionnels impliqués dans l'étape d'amorçage de la photo-oxydation ont été identifiés et les mécanismes qui rendent compte du photovieillissement du MDMO-PPV⁽³⁾ et du P3HT, en présence et en absence d'oxygène, ont été proposés.

Dans un second temps, c'est la stabilité des structures en termes de morphologie de la couche active qui a été étudiée. Diverses techniques sont mises en jeu pour s'assurer que la structuration de la couche active n'est pas modifiée aux différentes échelles : microscopie optique et microfluorescence, microscopies électroniques (MEB et MET couplée à l'EDX). Il a été mis en évidence que, même en conditions d'encapsulation optimale, on observe des modifications texturales qui peuvent être plus ou moins amplifiées selon les conditions de mise en œuvre des cellules.

Matériau passif d'encapsulation

Il apparaît que les couches actives élaborées à base de P3HT/PCBM sont plus stables que celles mettant en jeu les mélanges MDMO-PPV/PCBM. Moyennant une encapsulation efficace, elles sont susceptibles d'offrir une stabilité chimique de plusieurs années en conditions d'usage. Le deuxième axe est donc la conception et la réalisation de revêtements ultra-barrières qui permettent d'isoler complètement la couche active de l'atmosphère ambiante (oxygène et humidité) pendant toute la durée de vie de la cellule. Les propriétés souhaitées pour ces revêtements sont la transparence dans le visible, la flexibilité, le coût et l'applicabilité à de grandes surfaces. Des propriétés hautement barrières peuvent être obtenues en alternant couches inorganiques denses et couches organiques (éventuellement nanochargées) ou hybrides, dites d'intercalation, leurs épaisseurs respectives étant de l'ordre de la centaine de nanomètres et du micron. Les couches d'intercalation sont un point faible de ces structures du point de vue du photovieillissement. L'effort de la recherche doit donc porter maintenant sur leur durabilité.

Conclusion et perspectives

Cet article présente l'état de l'art concernant les différentes filières pour la conversion photovoltaïque.

Les filières couches minces inorganiques commencent aujourd'hui à s'imposer dans le domaine du photovoltaïque vis-à-vis des filières classiques au silicium cristallin. Leur progression devrait encore s'accroître au cours des prochaines années, avec des capacités de production estimées à 35 % des capacités totales en 2012. Cette progression est actuellement essentiellement portée par le développement très important de la filière CdTe, qui devrait être suivi par la montée en puissance de la filière CIS, qui peut également s'appuyer sur une grande variété de méthodes de production, dont certaines, basées sur l'électrolyse, la sérigraphie et le sol gel, sont susceptibles de créer une nouvelle rupture des coûts de production, après celle créée par le CdTe par rapport au silicium cristallin (facteur 2 à 3). La filière silicium amorphe et ses dérivés microcristallin ou polymorphe devrait également monter en puissance de façon importante. Ce développement de l'industrie photovoltaïque offre aux chimistes un champ d'activités en pleine expansion, de la recherche fondamentale à la mise en œuvre de nouveaux procédés industriels.

Pour amener le photovoltaïque organique à un niveau de viabilité qui lui permettrait de dépasser celui de la marginalité, il est indispensable de relever deux défis majeurs : l'accroissement des performances et l'augmentation de la durée de vie. Pour ce qui concerne le premier point, l'effort de recherche considérable qui a été déployé dans les milieux académiques et industriels permet maintenant d'atteindre des rendements d'environ 6 %, valeur autorisant un essor de la filière, compte tenu du coût relativement faible des cellules organiques. Le second objectif – accroître la durée pendant laquelle les performances sont maintenues à un niveau acceptable – n'a pas fait l'objet d'autant d'attention de la part de la communauté scientifique. La pérennité des propriétés photovoltaïques en conditions d'utilisation reste donc le verrou majeur à lever avant d'envisager une exploitation réelle et une production massive des dispositifs organiques. Il est reconnu qu'en conditions d'usage, l'action combinée de la lumière solaire, de l'oxygène et de la vapeur d'eau entraîne une rapide diminution des performances des cellules. Cette chute des propriétés fait intervenir plusieurs facteurs, dont la dégradation de la couche active de la cellule. Les recherches menées au cours des toutes dernières années se sont donc concentrées sur l'étude des processus réactionnels mis en jeu au cours du vieillissement de la couche active et des conséquences qui en découlent. L'élucidation des mécanismes de vieillissement des polymères potentiellement utilisables, la prédiction de leur durée de vie et le développement de stratégies aptes à augmenter la durabilité sont les points essentiels sur lesquels doit maintenant se concentrer l'attention des chercheurs. Pour développer une filière industrielle pour le solaire organique, il est donc indispensable de mettre en œuvre une approche scientifique du comportement photochimique de toute nouvelle couche intégrée dans les cellules, que ce soit le matériau actif ou le matériau passif d'encapsulation. Une réflexion en termes d'ingénierie moléculaire doit permettre de sélectionner *a priori* de bons candidats.

Notes et références

- (1) 1 MWc, un mégawatt crête : unité utilisée pour mesurer la puissance maximale d'un équipement de production ; 1 MW, un mégawatt : unité de puissance, généralement utilisée en lieu et place du MWc lorsque la crête est atteinte presque tout le temps ; 1 MWh, un mégawattheure : unité d'énergie correspondant à l'énergie délivrée ou consommée par un équipement dont la puissance est de 1 MW, pendant une heure.

- (2) *Homojonction p-n* : jonction Si-Si, un dopé p et l'autre dopé n.
 (3) *P3HT* : poly(3-hexylthiophène), voire poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) ; *PCPDTBT* : poly[4,4-bis(2-éthylhexyl)cyclopenta[2,1-b;3,4-b]dithiophène-alt-2,1,3-benzothiadiazole] ; *PCBM C60* : [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle ; *MOMO-PPV* : poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].
 (4) *Limite de Shockley-Queisser* : limite théorique du rendement de conversion photovoltaïque.
 (5) Les auteurs remercient le professeur Jean-Luc Gardette (Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505) pour son aide précieuse dans la rédaction de la partie décrivant la stabilité de la couche active des cellules solaires organiques.
- [1] Naghavi N., Spiering S., Powalla M., Cavana B., Lincot D., High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2003**, *11*(7), p. 437.
 [2] Lincot D., Matériaux pour la conversion photovoltaïque, *L'Act. Chim.*, mars **2002**, p. 144.
 [3] Lincot D., Guillemoles J.F., Taunier S., Guimard D., Sixc-Kurdi J., Chaumont A., Roussel O., Ramdani O., Hubert C., Fauvarque J.-P., Bodereau N., Parissi L., Panheleux P., Fanouillere P., Naghavi N., Grand P.P., Benfarah M., Mogensen P., Kerrec O., Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition, *Solar Energy*, **2004**, *77*(6), p. 725.
 [4] King R.R., Law D.C., Edmondson K.M., Fetzer C.M., Kinsey G.S., Yoon H., Sherif R.A., Karam N.H., 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, p. 183516.
 [5] Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.Q., Dante M., Heeger A.J., Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all solution processing, *Science*, **2007**, *317*, p. 222.
 [6] Dennler G., Scharber M.C., Ameri T., Denk P., Forberich K., Waldauf C., Brabec C.J., Design rules for donors in bulk-heterojunction tandem solar cells-towards 15% energy-conversion efficiency, *Advanced Materials*, **2008**, *20*(3), p. 579.
 [7] Urien M., Wantz G., Cloutet E., Hirsch L., Tardy P., Vignau L., Cramail H., Parneix J.P., Field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene): effect of impurities, *Organic Electronics*, **2007**, *8*, p. 727 ; Urien M., Bailly L., Vignau L., Cloutet E., de Cuendias A., Wantz G., Cramail H., Hirsch L., Parneix J.P., Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices, *Polymer International*, **2008**, *57*, p. 764.
 [8] Urien M., Thèse, Université de Bordeaux, **2008** ; Richard F., Thèse, Université Strasbourg 1, **2008**.
 [9] Richard F., Brochon C., Leclerc N., Eckhardt X., Heiser T., Hadziioannou G., Design of a linear poly(3-hexylthiophene)/fullerene-based donor-acceptor rod-coil mock copolymer, *Macromol. Rapid Comm.*, **2008**, *29*(11), p. 885.
 [10] Sary N., Brochon C., Hadziioannou G., Mezzenga R., Self-assembly of rod-coil block copolymers from weakly to moderately segregated regimes, *European Physical Journal E*, **2007**, *24*(4), p. 379.



H. Cramail

Henri Cramail (*coordinateur*) est professeur à l'Université Bordeaux 1 et dirige le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (UMR 5629), ENSCBP Bordeaux*.

Georges Hadziioannou est professeur à l'Université Bordeaux 1. Il appartient à l'UMR 5629 et bénéficie d'une chaire d'excellence Arkema/Conseil régional d'Aquitaine/Université Bordeaux 1, ENSCBP Bordeaux*.

Lionel Hirsch est chargé de recherche CNRS (UMR 5218), à l'ENSCBP Bordeaux*.

Daniel Lincot est directeur de recherche CNRS à l'IRDEP**.

* IPB-ENSCBP/Université Bordeaux 1/CNRS, UMR 5629 et UMR 5218, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex.
 Courriel : cramail@enscbp.fr

** Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), Unité mixte de recherche EDF-CNRS-Chimie ParisTech, EDF R & D, 6 quai Watier, 78401 Chatou.

**L'Union des professeurs de physique et de chimie
 et la Société Chimique de France**
Un pont entre l'enseignement et la recherche

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
 Le site de l'UdPPC (adhésion et abonnement à partir du site) :
<http://www.udppc.asso.fr/>
 Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :
 Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

ADHÉREZ

**ABONNEZ-VOUS
 AU BULLETIN**

**PARTICIPEZ
 AU CONGRÈS**
 Reims
 23-26 octobre 2010

**ENVOYEZ
 DES
 ARTICLES**
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Pour connaître nos activités,
 le bulletin, le forum...
<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

**CONSULTEZ
 BUPDOC
 SUR LA TOILE**
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

Procédés de conversion d'énergie : batteries, piles à combustible et procédés non électriques

François Lopicque (*coordinateur*), Michel Cassir, Thierry Chartier, Laurence Croguennec, Michel Dirand, Pierre-Marie Geffroy, Alain Levasseur et Rose-Noëlle Vannier

Résumé Le monde de l'énergie et de sa conversion est un domaine qui intéresse fortement les ingénieurs chimistes, notamment quand cette conversion s'accompagne d'une transformation de la matière. Pour les exemples de technologies concernées – batteries, piles à combustible et procédés de récupération de l'énergie, hydrogène et biomasse –, deux approches des travaux entrepris dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac sont décrites : les avancées en sciences chimiques et des matériaux, et la contribution des sciences de l'ingénieur.

Mots-clés Conversion d'énergie, batteries, piles à combustible, hydrogène, biomasse, récupération d'énergie.

Abstract **Processes for energy conversion: batteries, fuel cells and non-electrical processes**

The domain of energy and of its conversion is of a tremendous interest to chemical engineers, in particular when this conversion is accompanied by the transformation of matter. For the examples of the concerned technologies – namely batteries, fuel cells, processes for energy recovery, hydrogen and biomass –, two complementary investigation approaches are described: advances in chemistry and material sciences, and contribution of engineering sciences.

Keywords Energy conversion, batteries, fuel cells, hydrogen, biomass, energy recovery.

Le thème de l'énergie, à travers la lorgnette des ingénieurs chimistes, passe systématiquement par sa conversion, de manière liée à la transformation chimique de la matière : c'est le cas notamment des piles, des accumulateurs et des piles à combustible dans lesquelles, selon les besoins de l'utilisateur, on passe de l'énergie chimique à l'énergie électrique, avec le quasi inévitable dégagement de chaleur. D'autres procédés et techniques ne sont pas liés à l'électricité, mais reposent sur la conversion de la chaleur en énergies chimique ou mécanique. Cette différence sera utilisée dans le plan de cet article. Comme nous le décrivons par la suite, deux approches complémentaires sont menées dans les travaux de recherche :

- la mise au point de nouveaux matériaux, de nouveaux systèmes, ainsi que leurs caractérisations physiques ou physico-chimiques ;
- des études de procédés à proprement parler, selon des méthodes qui relèvent davantage des sciences de l'ingénieur.

Les équipes de recherche impliquées émergent à différents programmes du CNRS, de l'ANR ou de l'Ademe par exemple, en parallèle à des travaux plus finalisés en partenariat avec le milieu industriel. De plus, leur adhésion à différents groupes de recherche du CNRS (GdR) à travers la mise en commun, l'échange d'expériences et de connaissances technologiques ou plus conceptuelles lors de réunions de travail, leur permet de progresser et de mieux se situer dans le contexte national ou international. Les documents disponibles de certains GdR se sont avérés être une mine d'informations dans la rédaction de cet article. Toutefois, il faut

reconnaître que la synthèse entreprise ici est loin d'être exhaustive. Pour chaque thématique décrite, le principe de la méthode ou de l'objet est rappelé, ainsi que les verrous scientifiques et technologiques qui en freinent le développement, avant la présentation de quelques travaux actuels des écoles de la Fédération Gay-Lussac. D'avance, que des collègues actifs et bien reconnus dans leur domaine, mais non cités dans ce bref panorama, veuillent bien nous excuser.

Procédés de conversion électrique de l'énergie

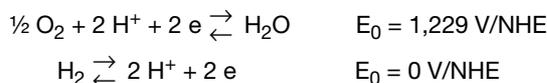
Dans cette rubrique interviennent piles et accumulateurs, ainsi que les procédés continus tels que les électrolyseurs de l'eau et les piles à combustible. Les travaux relatifs aux premiers convertisseurs seront décrits dans un paragraphe spécifique auquel nous ajoutons quelques éléments relatifs au stockage et à la gestion de l'énergie électrique que sont les condensateurs. Pour tous les procédés de conversion électrique de l'énergie, deux variables sont d'importance dans ces systèmes : la tension entre les électrodes, et le courant consommé ou délivré, directement proportionnel au flux de matière selon la loi de Faraday. De plus, les pertes inévitables de rendement dans ces opérations de conversion d'énergie (électricité ↔ chimie) correspondent à un dégagement de chaleur qu'il sera possible de valoriser dans certains cas.

Piles et électrolyseurs peuvent être considérés comme des procédés réalisant des opérations inverses l'un de l'autre : la pile est une source d'électricité, l'électrolyseur produisant des gaz, ici l'hydrogène et l'oxygène.

Bien que d'autres systèmes redox puissent être considérés, prenons ici l'exemple du système suivant :



L'eau est décomposée en hydrogène et oxygène avec un potentiel standard de 1,229 V, valeur calculée sur la base de la variation d'enthalpie libre dans les conditions suivantes :



Cette tension réversible diminue légèrement avec la température, atteignant environ 1,17 V à 100 °C et inférieure à 1,00 V à 800 °C. Dans les faits, en raison des irréversibilités liées aux réactions aux électrodes et de la chute ohmique entre anode et cathode, la tension à appliquer à un électrolyseur est largement supérieure au minimum thermodynamique, atteignant 1,4 V à 800 °C et excédant nettement 1,5 V dans les systèmes à des températures pas trop éloignées de l'ambiante, alors que des piles à combustible à hydrogène délivrent des tensions généralement inférieures à 0,8 V.

Cas des électrolyseurs : l'électrolyse, procédé électrochimique de référence, est pour la conversion d'énergie centrée sur la production d'hydrogène et d'oxygène. En dépit de l'importance grandissante de ce domaine avec la technologie classique fonctionnant en solution concentrée d'hydroxyde de potassium, à 70 °C et sous pression, ou des systèmes plus récents dérivés de technologies piles à combustible, nous avons préféré dans le second paragraphe nous focaliser sur les piles à combustible. Il est probable qu'à court ou moyen terme, il sera nécessaire d'ajouter un important paragraphe sur ce convertisseur d'énergie électrique, probablement couplé avec des réacteurs nucléaires et/ou des piles à combustible.

Piles, accumulateurs et supercapacités

Rappelons qu'une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique de façon irréversible, alors que cette conversion est réversible pour un accumulateur. La batterie associe des piles ou des accumulateurs, le plus souvent en série pour avoir une tension plus élevée. Enfin, bien que les condensateurs et supercapacités n'assurent pas la conversion d'énergie, ils sont fréquemment mis en jeu dans les systèmes de conversion d'énergie électrique et un paragraphe leur est consacré à ce titre.

Piles et accumulateurs

Les travaux de recherche entrepris dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac consistent principalement en la synthèse, la caractérisation des matériaux et des mécanismes susceptibles d'intervenir dans le fonctionnement des batteries et microbatteries à intercalation. Ces systèmes électrochimiques mettent en jeu deux électrodes et un électrolyte (solide ou liquide) qui doivent présenter un ensemble de propriétés spécifiques. Les matériaux étudiés dans le groupe sont des matériaux d'intercalation (électrodes), des conducteurs ioniques (électrolytes solides) ou des conducteurs électroniques (additifs conducteurs à l'électrode). Ces recherches, réalisées sur des matériaux modèles et/ou sur des matériaux proches des utilisations, visent à comprendre l'ensemble des mécanismes intervenant lors du fonctionnement d'une batterie, mais aussi à proposer de nouveaux matériaux et à optimiser les matériaux existants (substitution et modification de surface). Pour mener à bien l'ensemble de

ces travaux, l'électrochimie des solides doit être complétée par tout l'éventail des techniques de la chimie du solide. Ainsi, en vingt ans, un domaine qui était dominé par les électrochimistes est devenu l'apanage des chimistes du solide. Une part importante des activités concerne la recherche de voies de synthèse, notamment pour la préparation de couches minces. Une autre partie, elle aussi essentielle, est la caractérisation des produits obtenus au moyen de la diffraction (rayons X, neutrons et électrons), l'électrochimie des solides, la détermination des propriétés de transport électronique et ionique, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide et la modélisation par des méthodes *ab initio*.

Les matériaux mis au point se présentent sous forme de poudres (pour les applications en batteries alcalines ou lithium-ion) ou sous forme de couches minces (pour les applications en microbatteries tout solide). Les caractérisations sont réalisées sur les matériaux directement issus de la synthèse ou ayant subi un cyclage électrochimique⁽¹⁾ en (micro)batterie. Dans le cas de matériaux proches de l'application, la caractérisation de matériaux ayant fonctionné dans des batteries prototypes peut aussi être réalisée en collaboration avec des partenaires industriels. Ces travaux ne se limitent pas exclusivement aux propriétés intrinsèques des matériaux, mais concernent également leur évolution dans les systèmes électrochimiques (interaction avec l'électrolyte, stabilité chimique et thermique...). La stabilité chimique et thermique est essentielle du point de vue appliqué car elle conditionne la durée de vie et la sécurité des systèmes.

Quatre sujets principaux sont étudiés en particulier :

- la synthèse et la caractérisation de matériaux d'électrode et d'électrolytes solides pour microbatteries ;
- la synthèse et la caractérisation d'oxydes lamellaires de type $A_x\text{MO}_2$ (A : ion alcalin et M : métal de transition), certains d'entre eux étant des matériaux d'électrode positive ou des additifs conducteurs de choix pour les accumulateurs lithium-ion et Ni-MH, mais également des matériaux thermoélectriques étudiés dans de nombreux laboratoires ;
- la caractérisation par spectroscopie RMN du solide de matériaux pour batteries (RMN des noyaux Li, Co, H, P, F...), avec la compréhension des interactions mises en jeu, notamment grâce à l'appui de calculs théoriques ;
- l'étude fine des mécanismes d'intercalation : couplage à l'échelle locale des transferts ioniques et électroniques.

• Les matériaux pour microbatteries

Une microbatterie est une batterie tout solide préparée par dépôts successifs de différentes couches minces dont l'épaisseur varie de quelques nm à quelques μm . L'empilement complet qui inclut les couches actives et l'encapsulation ne dépasse pas 15 μm . La première spécificité d'une microbatterie par rapport à une batterie massive provient donc de l'utilisation de techniques d'élaboration spécifiques : principalement la pulvérisation cathodique ou l'évaporation. La seconde spécificité concerne le choix des matériaux « actifs », et en particulier de l'électrolyte solide qui est inorganique et généralement amorphe. Les recherches actuelles consistent à concevoir, préparer et caractériser de nouveaux matériaux actifs (matériaux d'électrodes et électrolytes) utilisables dans ces systèmes, en prenant en compte leur complémentarité et leur compatibilité avec les autres couches en contact. Ces recherches sont menées en étroite collaboration avec des industriels tels que STMicroelectronics ou HEF, et des centres de recherche (CEA-LITEN Grenoble). Les travaux résultent d'une expertise acquise depuis trente ans et connaissent

aujourd'hui un fort regain d'intérêt dans la communauté internationale du fait de leur intégration dans les systèmes microélectroniques.

Les oxysulfures de titane, matériaux qui ne peuvent pas être obtenus sous forme massive, sont actuellement utilisés à l'électrode positive de microbatteries en cours de développement industriel. Une stœchiométrie proche de « TiX_3 » ($X = O + S$) peut être obtenue avec la présence simultanée de soufre sous la forme S^{2-} et de paires disulfures S_2^{2-} . L'intercalation du lithium dans ce type de matériau s'accompagne dans un premier temps de la réduction de S_2^{2-} en S^{2-} puis, dans un second temps, de la réduction des ions Ti^{4+} , confirmant ainsi la participation des anions aux phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu [1]. Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) présente également de nombreux avantages comme matériau d'électrode positive; le vanadium ayant plusieurs degrés d'oxydation accessibles (V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}), ce matériau peut insérer jusqu'à trois ions lithium par V_2O_5 et peut être facilement déposé sous la forme de couches minces par pulvérisation cathodique. Une excellente tenue en cyclage est observée pour les couches amorphes, quelles que soient les conditions de cyclage. Des couches dopées $M_xV_2O_5$ ont également été préparées par co-pulvérisation cathodique; cette évolution de la composition a permis une augmentation de capacité de l'ordre de 30 %. Ces excellents résultats ont conduit à un dépôt de brevet.

Des électrolytes solides amorphes conducteurs des ions lithium, dérivant de verres oxydes conducteurs ioniques ($B_2O_3-Li_2O$) et préparés sous la forme de couches minces, ont également été étudiés. La nitruration partielle des couches d'oxydes, réalisée durant la synthèse par pulvérisation cathodique sous azote, a permis d'accroître leur conductivité ionique.

• Les matériaux pour batteries

Une batterie peut être considérée comme un réacteur chimique fonctionnant à température ambiante, au sein duquel les réactions sont loin de l'équilibre thermodynamique (matériaux métastables). Si la réaction de base, associée à la charge/décharge, a une cinétique rapide (de quelques minutes à quelques heures), des réactions parasites (réorganisations structurales, réactions aux interfaces) relativement lentes peuvent prendre une importance considérable tout au long de la vie du système. Il est donc impératif d'avoir une connaissance détaillée de tous les processus susceptibles d'intervenir tout au long du fonctionnement d'une batterie. Ceci impose de réaliser des études électrochimiques, structurales et physiques extrêmement « pointues » sur les matériaux. Cette approche, réalisée à la fois sur des matériaux modèles et sur des matériaux réellement utilisés dans les batteries, a permis des avancées significatives dans le domaine. Quelques exemples des résultats les plus récents, obtenus sur des oxydes de métaux de transition de structure lamellaire ou spinelle et sur des phosphates de métaux de transition, sont donnés ci-après.

Le système Li_xCoO_2 reste le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les batteries lithium-ion. Il présente le plus souvent des défauts structuraux résultant d'une surstœchiométrie en lithium ($Li_{1+\delta}Co_{1-\delta}O_{2-\delta}$). Ces défauts ont été mis en évidence pour la première fois par une étude par spectroscopie RMN du solide du noyau Li [2]. $LiCoO_2$ « parfaitement » stœchiométrique existe mais il est délicat à préparer; l'absence quasi totale de défauts

structuraux entraîne une transition isolant-métal dès le tout début de l'oxydation par désintercalation du lithium. La phase métallique ainsi formée joue alors le rôle de drain électronique et accroît la cinétique de réaction. Une nouvelle génération d'oxydes de métaux de transition a été récemment proposée comme une alternative à $LiCoO_2$: les phases $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ riches en Ni^{2+} et Mn^{4+} présentent en effet une grande stabilité thermique à l'état désintercalé (*i.e.* à l'état chargé de la batterie) qui, associée à de bonnes performances en batteries lithium-ion, permet de les utiliser dans les grosses batteries des véhicules électriques et hybrides [3]. Deux voies sont explorées pour tenter d'accroître encore la stabilité chimique et thermique de ces matériaux à l'état chargé de la batterie ainsi que leurs performances en puissance (*i.e.* à des régimes de cyclage très élevés): une modification de composition *via* une substitution partielle, et la modification de surface des matériaux actifs. Ces travaux sur les oxydes lamellaires ont été réalisés en étroite collaboration avec les industriels Saft et Umicore, ainsi qu'avec le CNES. Les recherches sur les matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion s'orientent aujourd'hui vers des matériaux polyanioniques de type phosphates de métaux de transition. $LiFePO_4$ présente par exemple une structure particulièrement stable, même à l'état chargé de la batterie. La désintercalation du lithium de $LiFePO_4$ se produit *via* une réaction biphasée; alors que les deux phases limites sont isolantes ionique et électronique, la cinétique de réaction est paradoxalement élevée. Lorsque la réaction est initiée, elle se propage très rapidement. La forte concentration de porteurs de charges (électrons et lacunes de lithium) au niveau de l'interface entre les deux phases, leur transfert couplé et les fortes distorsions locales dues aux différences de volume entre $LiFePO_4$ et $FePO_4$ conduisent à une cinétique d'intercalation très rapide au niveau de l'interface; celle-ci se déplace alors très rapidement dans le cristal. Ce mécanisme original, dénommé « domino-cascade », a permis de comprendre comment un tel matériau peut présenter d'aussi bonnes performances en batterie, même à des régimes très élevés [4].

La recherche d'additifs conducteurs électroniques à l'électrode positive de batteries Ni-MH, pouvant amener les électrons sur chaque grain de l'hydroxyde de nickel et stables en milieu alcalin dans tout le domaine de potentiel, est un challenge essentiel pour accroître la durée de vie des batteries nickel-hydrure métallique. En collaboration avec le milieu industriel, les travaux entrepris sur divers oxydes de cobalt ont donné lieu à un dépôt de brevet, permettant ainsi la valorisation de phases de type spinelle Co_3O_4 conductrices déposées chimiquement sur des particules d'hydroxyde de nickel électroactif. Ces phases originales sont lithiées et protonées et contiennent des ions cobalt tétravalents dans le sous-réseau octaédrique de la structure spinelle, ceux-ci étant à l'origine de la conductivité électronique élevée de ces oxydes (10^{-1} à 10^{-2} S.cm⁻¹ à température ambiante). Le cobaltite de sodium $Na_{0,60}CoO_2$ est également très prometteur, notamment dans des conditions extrêmes de décharge profonde, conditions qui constituent un défi important pour les fabricants de batteries. Ce matériau est en effet converti lors du cyclage en une phase permettant de conserver l'intégrité du réseau conducteur même à bas potentiel [5].

Les batteries au lithium ou lithium-ion fonctionnent suivant les principes décrits *figure 1*. La *figure 2* montre, quant à elle, que la technologie des batteries a largement évolué depuis la classique batterie au plomb!

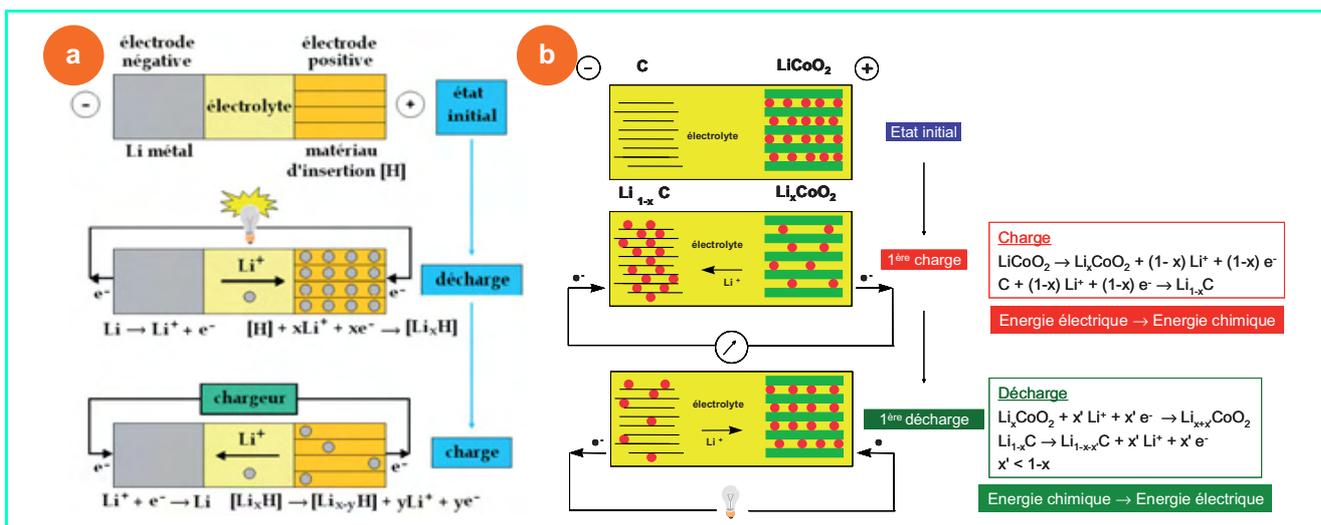


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium (a), et d'une batterie lithium-ion (b).

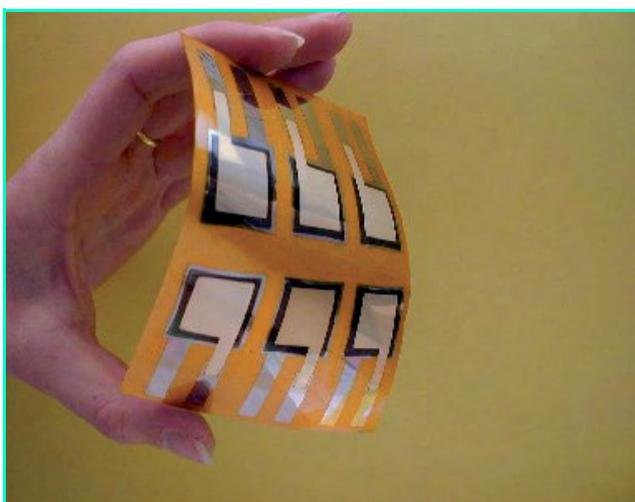


Figure 2 - Microbatteries déposées sur support souple (document HEF).

Condensateurs et supercapacités

Les condensateurs hybrides à haute densité d'énergie sont des systèmes originaux de stockage de l'énergie. Ils consistent à associer deux électrodes de grande surface spécifique, à base de matériaux carbonés divisés possédant des surfaces spécifiques comprises entre 500 et 2 000 m²/g, entre lesquelles sera placé un matériau diélectrique. L'objectif est de tirer profit de la surface développée par une électrode constituée de ces matériaux divisés pour augmenter les valeurs de capacités traditionnellement rencontrées dans les condensateurs classiques ou électrochimiques.

Ce type de système fait appel à des technologies utilisées à la fois dans le domaine des condensateurs traditionnels et celui des supercondensateurs carbone-carbone. Les systèmes existants aujourd'hui restent proches des condensateurs électrolytiques plus classiques : ils associent en effet une électrode de charbon actif à une électrode d'oxyde de tantale en milieu acide sulfurique. Le principal verrou technologique à dépasser est la maîtrise de l'interface de contact entre le diélectrique et la surface développée par des électrodes poreuses [6]. Le diélectrique doit présenter une surface de contact la plus élevée possible

avec l'électrode, de façon à tirer profit de la grande surface spécifique des électrodes carbonées. Pour cela, la mise en œuvre du diélectrique est une étape cruciale ; plusieurs voies de synthèse peuvent être testées, afin d'obtenir les contacts les plus intimes possibles à l'interface matériau carboné/diélectrique.

Les matériaux utilisés sont des mélanges de charbon actif et de nanotubes de carbone [7] dans un système électrode poreuse/polyéthylène dont la capacité surfacique est doublée par rapport à celle d'un condensateur plan utilisant le même film de polyéthylène métallisé des deux côtés : 100 µF/cm² au lieu de 45 µF/cm². Par ailleurs, les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme additifs dans les électrodes pour les supercondensateurs en diminuant leur résistance ohmique. Hormis les nanotubes, il existe d'autres matériaux de synthèse préparés par pyrolyse de dérivés organiques et possédant une structure poreuse ordonnée [8] : les matériaux micro- et nanoporeux préparés possèdent une capacité de l'ordre de 100 F/g (correspondant à une surface spécifique offerte à la double couche nettement supérieure à 100 m²/g).

Piles à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie, tout comme une pile, une batterie ou un électrolyseur. Par rapport à ce qui se passe dans les batteries conventionnelles, les réactions mises en jeu s'apparentent davantage à une combustion, avec un combustible – souvent l'hydrogène – et un comburant – qui est généralement l'oxygène. De plus, il s'agit d'un système continu avec des flux d'alimentation en combustible et comburant.

Plusieurs types de piles à combustible existent selon la réaction mise en jeu, la température de fonctionnement, et les natures de l'électrolyte et des ions assurant le passage du courant entre anode et cathode (conduction ionique). Dans tous les cas de figure, une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes séparées par une mince couche de matériau électrolytique, les gaz étant distribués par l'intermédiaire de plaques de distribution, appelées plaques bipolaires pour les systèmes à basse température (20-120 °C) ou interconnecteurs (ou encore plaques d'interconnexion) pour les piles à plus hautes températures. De plus, puisque chaque cellule délivre une tension comprise entre 0,5 et 1 V, les cellules sont généralement montées en empilements

(« stacks ») de cellules en série, pour obtenir un niveau de tension plus proche du niveau d'utilisation souhaitée. Enfin, en termes d'efficacité énergétique, une cible à atteindre est de 1 kWe par kg de stack, soit environ 2 kWe par litre.

Piles à combustible à basse température

Il existe plusieurs types de piles à combustible à « basse température ». La pile à acide phosphorique ne fait plus l'objet d'études scientifiques ou technologiques, du moins pas en France. Les autres piles à combustible sont à électrolyte membrane polymère (PEMFC). Pour la plupart, la membrane électrolyte, d'une épaisseur actuellement de l'ordre de 15 à 50 μm , est un échangeur cationique : l'hydrogène est oxydé en protons H^+ qui migrent vers la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau. Les électrodes sont de fines couches de matériau carboné poreux (10-20 μm) dans lequel est dispersé le catalyseur sous forme de clusters nanométriques. Une couche d'un matériau carboné inerte mais conducteur, appelée « couche de diffusion », permet la répartition des gaz réactifs vers la structure des électrodes. La réduction de l'oxygène en milieu acide est une réaction lente, pour laquelle on estime communément que le coûteux et rare platine est le catalyseur le moins mauvais. Une vue schématique d'une pile de type PEM à hydrogène est donnée figure 3.

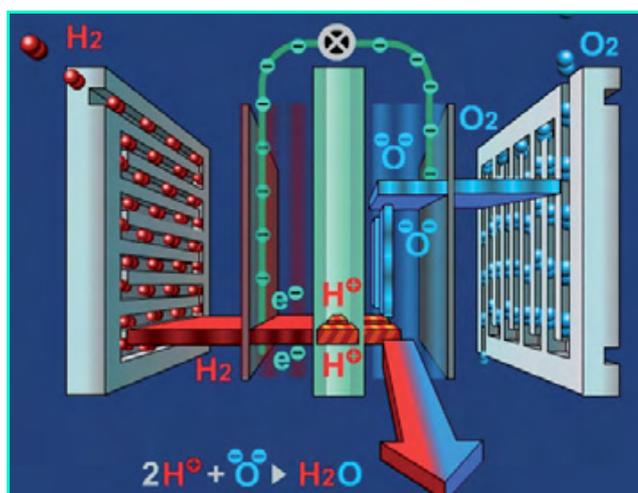


Figure 3 - Principe de fonctionnement d'une pile de type PEM.

D'autres piles à combustible à basse température sont également étudiées :

- les piles alcalines, dans lesquelles le courant résulte de la migration d'ions hydroxydes à travers la membrane anionique ;
- les piles directes à méthanol ou à éthanol : l'alcool est le combustible et se trouve oxydé en CO_2 et en H^+ ; cette solution permet d'éviter la production d'hydrogène en amont. D'autres équipes travaillent également sur l'utilisation de borohydrures à la place d'hydrogène ;
- les biopiles.

Quelques tendances actuelles de recherches menées dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac sont décrites ci-après.

• Nouveaux matériaux membranaires

Dans la plupart des PEMFC, le matériau membranaire est un polymère fluoré sulfoné (comme le fameux NafionTM ou d'autres polymères relativement comparables), qui joue le rôle d'un échangeur ionique, grâce aux groupements sulfonates.

Fortement hydrophiles, ils peuvent prendre jusqu'à 40 % en poids d'eau, selon l'activité en eau du gaz en présence. De nombreuses études sont entreprises en vue de trouver de nouveaux matériaux membranaires de conductivité équivalente (entre 0,05 et 0,1 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), plus résistants et supportant des températures de fonctionnement nettement supérieures à 100 °C – c'est l'objectif d'un réseau européen [9]. Ainsi par exemple, des dérivés de polybenzimidazole dopés à l'acide phosphorique peuvent être utilisés à plus de 120 °C (température plus adaptée aux applications transport des PEMFC) [10]. On travaille également sur la mise au point de polymères fluorés phosphonés. La caractérisation des nouveaux matériaux fait appel à des techniques spectroscopiques (Raman, RMN), physiques (mesure du point de transition vitreuse, analyse thermogravimétrique) et électrochimiques, notamment par spectroscopie d'impédance pour la détermination de la conductivité.

• Amélioration des catalyseurs

L'un des objectifs à atteindre pour les catalyseurs de PEMFC est la diminution de la quantité de platine par kW (un des objectifs serait de 0,1 g/kW selon le Department of Energy – DOE, Ministère de l'Énergie américain) ainsi que la tenue dans le temps des catalyseurs. L'activité des catalyseurs est assurée par le matériau lui-même (nature, structure, morphologie) mais aussi par son support : il est par exemple possible de disperser les clusters de platine sur des nanotubes de carbone ou des tissus de carbone [11] en remplacement des matériaux classiques de type VulcanTM. Par ailleurs, l'utilisation de techniques plasmas permet le dépôt de fines électrodes particulièrement actives, même à faible charge de platine [12]. Une vue de l'électrode produite par cette technologie est donnée figure 4.

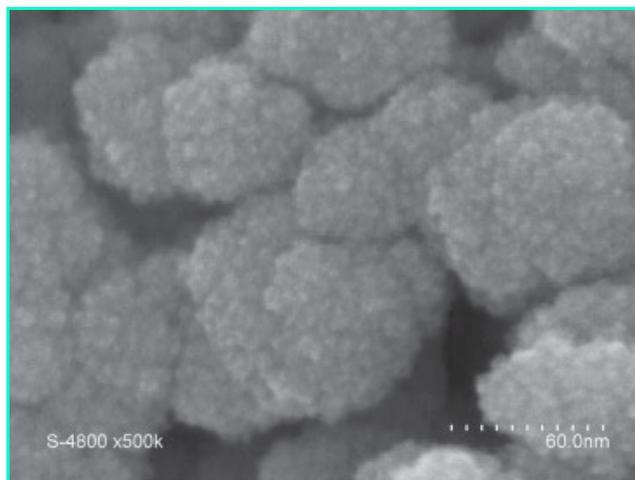


Figure 4 - Vue au microscope électronique à transmission (TEM) du support carboné chargé à 0,01 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de platine par pulvérisation plasma [12].

• Vieillesse des piles à combustible

En vue de l'utilisation des piles à combustible à grande échelle, il est nécessaire d'en réduire le coût, en diminuant le prix de revient des différents constituants (électrodes, membranes, plaques bipolaires etc.). Par ailleurs, il est crucial d'augmenter la durée de vie des piles afin de rendre la technologie plus fiable : par exemple, une cible à atteindre dans un avenir proche serait de 5 000 heures pour un stack, durée à comparer aux 8 000 heures/an d'un procédé continu. À cette fin, les équipes des écoles de la fédération

travaillent à mieux comprendre les phénomènes de vieillissement dans une pile, vieillissement occasionné par le cyclage de puissance, une humidification des gaz insuffisante, la présence de polluants dans l'air injecté à la cathode (émulsion de l'air urbain pour application embarquée) [13], ou de monoxyde de carbone dans l'hydrogène, comme c'est le cas dans le procédé industriel de vaporeformage de gaz naturel.

- *La pile à combustible en tant que procédé*

La pile à combustible fait aussi l'objet de travaux dans le domaine des sciences de l'ingénieur, en combinant des approches de mécanique des fluides, de thermique (puisque la pile produit de la chaleur), de génie électrique – afin de gérer au mieux le courant continu produit – et d'automatique. Les activités de type « diagnostic » sont également menées, notamment pour la mise en évidence du phénomène indésirable de formation de l'eau liquide dans la structure de la PEMFC : des chercheurs ont ainsi implanté dans la pile un capteur conductimétrique pour le suivi local et en ligne de la formation d'eau liquide dans la pile en fonctionnement, en vue à moyen terme d'améliorer le design des plaques bipolaires pour éviter ce phénomène. En effet, la géométrie de la plaque conditionne l'écoulement des gaz réactifs et leur accès au site catalytique : la pile à combustible peut être considérée et modélisée comme un réacteur en prenant en compte la distribution de temps de séjour dans les plaques bipolaires [14]. Enfin, l'intégration du stack dans le procédé pile à combustible en lui-même, avec reformeur de gaz naturel, boucles de récupération thermique et gestion de l'électricité, fait l'objet d'études dans plusieurs équipes.

- *Biopiles*

Les biofilms, formés à la surface de solides plongés dans l'eau, ont la capacité de catalyser la réduction de l'oxygène. Ce phénomène, observé par des spécialistes de corrosion, est appliqué à une pile à combustible microbienne [15] (figure 5). Les performances du procédé sont encore modestes (environ $0,1 \text{ W/m}^2$) mais ouvrent la voie de la production d'électricité à partir de résidus organiques ou de biomasse.

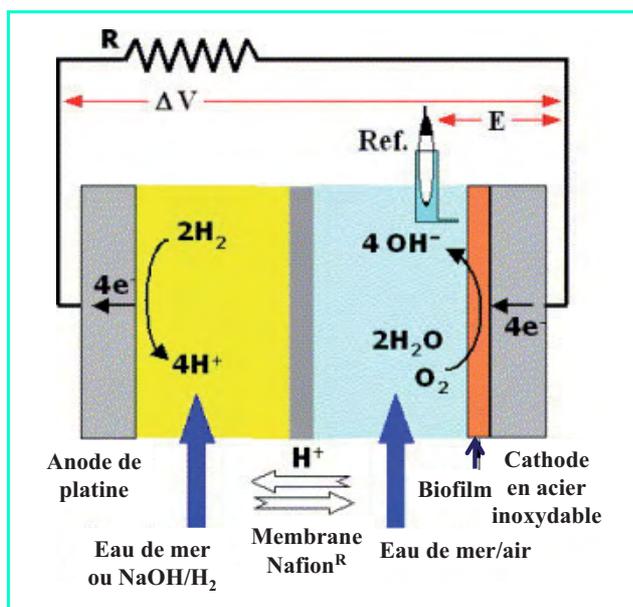


Figure 5 - Principe d'une pile à combustible PEM microbienne (d'après [15]).

- *Piles à combustible à haute température*

Les piles à combustible à haute température regroupent deux grandes familles : celles à carbonates fondus, dites MCFC (« molten carbonate fuel cell ») et celles à oxydes solides, dites SOFC (« solid oxide fuel cell »). Les températures de fonctionnement sont de $600\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les premières et de $650\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les secondes. Par rapport aux autres piles à combustible à basse température, elles présentent plusieurs avantages : des catalyseurs coûteux tels que Pt, Pt-Rh etc. sont remplacés par des matériaux plus accessibles (divers oxydes, Ni etc.), CO n'est plus un poison mais un combustible, le rendement électrique est plus élevé (au-dessus de 50 % dans la pratique) et le rendement total de la cogénération (c'est-à-dire la production combinée d'électricité et de chaleur) peut dépasser 80 %. Ces systèmes sont essentiellement envisagés dans le domaine stationnaire, le transport lourd (bateaux, sous-marins, trains...).

- *Piles à combustible à carbonates fondus*

Cette filière technologique, qui repose sur la migration des ions carbonates pour le transport du courant, est également étudiée en France. Le principe est donné en figure 6.

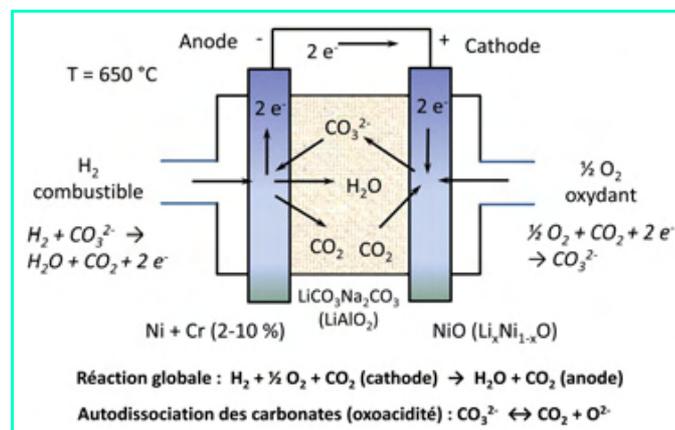


Figure 6 - Cellule unitaire de pile à combustible à carbonates fondus : principe de fonctionnement et matériaux usuels.

Les matériaux d'électrodes sont peu coûteux : nickel renforcé mécaniquement par de faibles ajouts de chrome, voire d'aluminium à l'anode, et nickel généralement oxydé et lithié *in situ* à la cathode. L'électrolyte est un eutectique de carbonates alcalins fondus, à base de carbonate de lithium et de carbonate de potassium (ou de sodium) [16]. L'électrolyte est supporté par de l'aluminate de lithium. On peut observer que la réduction d'oxygène se fait en présence de dioxyde de carbone, lequel est produit à l'anode et réinjecté à la cathode. Il faut souligner que les carbonates fondus se comportent comme n'importe quel solvant et, de la même façon que l'eau, subissent en tant qu'oxobase une autodissociation en dioxyde de carbone (oxoacide selon le concept de Lewis). Parmi les problèmes posés par ces systèmes, le plus virulent est le pouvoir corrosif de l'électrolyte qui conduit à la dissolution partielle de la cathode en Ni^{2+} (et par la suite à sa réduction par H_2 pour former Ni au sein de l'électrolyte et provoquer un court-circuit) et des plaques d'interconnexion en acier inoxydable. Ce phénomène est d'autant plus accentué que l'électrolyte fondu est oxoacide (pression partielle de CO_2 élevée, ce qui correspond aux conditions opératoires inhérentes au

compartiment cathodique). Un autre souci consiste à maîtriser l'évaporation du milieu carbonates fondus et la ségrégation des cations alcalins dans le milieu électrolytique. Avec des partenaires français, européens ou japonais, les chercheurs travaillent à protéger ou substituer la cathode usuelle des MCFC, protéger les plaques d'interconnexion et substituer l'anode classique. Les études sont focalisées sur l'élaboration de couches ultra-minces fonctionnelles nanostructurées (protectrices de la cathode usuelle ou des plaques d'interconnexion, ou jouant le rôle de catalyseurs ou de couches tampons) et de nouveaux matériaux plus efficaces (figure 7).

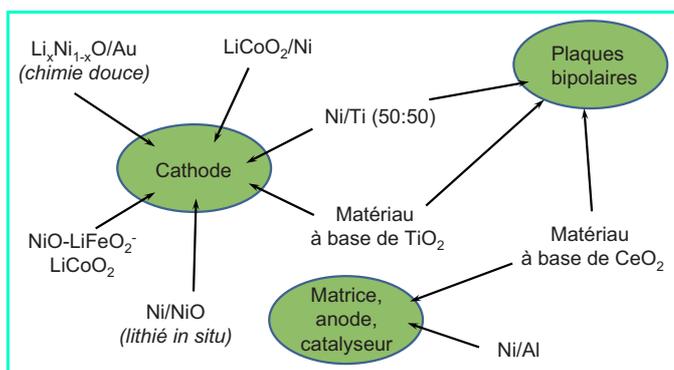
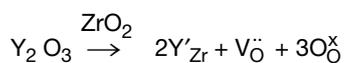


Figure 7 - Principaux matériaux et couches minces utilisés pour améliorer le fonctionnement des MCFC.

• Piles à combustible à oxydes solides

À l'inverse de la MCFC, la SOFC est un générateur dit « tout solide » puisque l'électrolyte est une céramique conductrice par ions oxyde. Son principe de fonctionnement est donné figure 8. Comme pour toute pile à combustible, il s'agit d'oxyder un combustible susceptible de se transformer en hydrogène par une opération de reformage. Les combustibles les plus courants sont le gaz naturel, la biomasse etc. Mais rien n'empêche d'utiliser directement de l'hydrogène produit par exemple par électrolyse de l'eau, par énergie éolienne ou par du photovoltaïque. L'électrolyte le plus classique est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ (« yttria-doped zirconia »), qui possède une bonne conduction électrique par déplacement des ions oxyde à travers des lacunes d'oxygène. Selon la notation de Kröger et Vink, la réaction de dopage s'écrit de la façon suivante :



La structure cristalline de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) dérive de celle de la fluorine ; la zircone pure, non

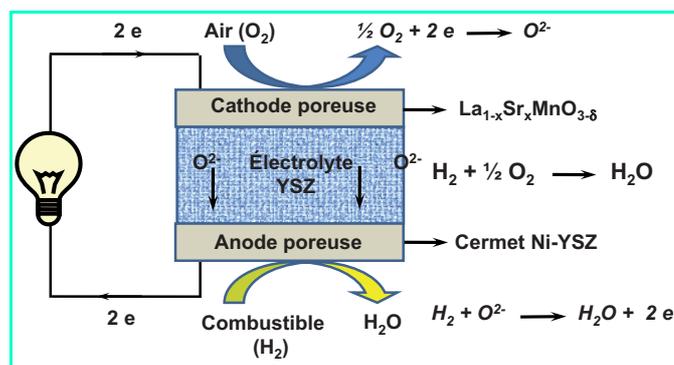


Figure 8 - Cellule unitaire de pile à combustible à oxyde solide.

lacunaire en ions oxyde, n'étant pas conductrice, c'est la substitution partielle du zirconium au degré IV par de l'yttrium au degré III qui permet l'introduction de lacune d'oxygène dans le solide et donc la mobilité des ions. Cependant, la conductivité de YSZ n'est suffisante qu'à hautes températures (> 800 °C), ce qui limite le fonctionnement des SOFC à des températures élevées, vers 800-900 °C. Les matériaux d'électrodes les plus courants sont le manganite de lanthane dopé au strontium, La_{1-x}Sr_xMnO_3, en tant que cathode et un mélange « cermet » Ni-YSZ en tant qu'anode.

À noter une variante prometteuse de ces piles : la « proton conducting fuel cell » (PCFC) dans laquelle c'est l'ion H⁺ qui transporte le courant dans la céramique électrolytique contenant des groupes OH, lesquels se comportent comme des lacunes de protons. Par exemple, des pérovskites yttriées de sels de baryum possèdent des conductivités cationiques intéressantes vers 600 °C [17].

L'un des principaux enjeux actuels des SOFC-PCFC est d'abaisser la température de fonctionnement de ces piles afin de permettre l'utilisation de matériaux d'assemblage moins coûteux et des durées de vie plus longues, mais deux problèmes se posent alors pour les SOFC fonctionnant à plus basse température, IT-SOFC (« intermediate temperature ») ou LT-SOFC (« low temperature ») : l'augmentation de la chute ohmique et la diminution des vitesses réactionnelles aux électrodes. Pour y remédier, plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre :

- diminuer l'épaisseur de l'électrolyte usuel ou élaborer de nouveaux électrolytes meilleurs conducteurs ioniques,
- améliorer la qualité des interfaces électrodes/électrolyte en y incorporant des couches minces atténuant mécaniquement et électrochimiquement les transitions,
- optimiser les matériaux d'électrodes en y incluant des couches interfaciales de catalyseurs.

Le champ d'investigations de piles de type SOFC et PCFC est en plein essor et nous avons choisi de décrire ci-après quelques tendances par thème.

- Techniques de réalisation de couches minces

Ces couches ont une épaisseur comprise entre 100 nm et 30 μm selon le cas et la nature de la couche (support d'électrode, électrolyte, électrodes etc.). Plusieurs techniques sont couramment utilisées :

- le dépôt par couches atomiques, ALD (« atomic layer deposition ») ou CVD (« chemical vapour deposition ») séquentielle, qui permet d'obtenir des couches conformes, homogènes et denses d'électrolytes tels que la zircone dopée à l'yttrium ou à l'indium, la cériine dopée à l'yttrium [18-19] ;
- l'électrodépôt, technique économique permettant un contrôle précis du milieu chimique (essentiellement de la cériine et de la cériine dopée) ;
- le dépôt chimique ou CBD (« chemical bath deposition »), ou encore « dipping », technique rapide et peu coûteuse ;
- les méthodes sol-gel qui consistent en la préparation d'une solution ou de phases liquides complexes mais fluides, pouvant associer des sels métalliques et des composés organiques ou des polymères (comme dans le procédé Pechini), le séchage conduisant à la formation du gel, la calcination à des niveaux de températures de l'ordre de 800 °C, éventuellement un recuit sous atmosphère inerte ou réductrice (« annealing »), puis la granulation. Les poudres de granulométrie parfaitement contrôlée peuvent subir un frittage (« sintering ») à 1 300-1 500 °C, sous pression, pour l'obtention de couches denses, à porosité et tailles de pores parfaitement contrôlées. Cette technique a été mise au point

pour la réalisation de nouveaux supports d'anode [20] ou la synthèse de nouvelles poudres d'oxyapatite dense.

- Caractérisation et moyens d'étude des composants

Les couches produites ou les composants de pile font l'objet de caractérisations indispensables, tout d'abord par microscopie à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X pour identifier la structure cristalline. Parmi les mesures électrochimiques, la spectroscopie d'impédance permet d'estimer la conductivité ionique du milieu électrolytique et, dans une moindre mesure, les cinétiques de processus aux électrodes. Le matériau de référence comme électrolyte solide est YSZ qui présente une conductivité d'environ $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ vers 800-850 °C.

À l'échelle internationale, les chimistes du solide français sont moteurs dans la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrode susceptibles de remplacer les matériaux classiquement développés. Afin de comprendre les propriétés des phases obtenues, dans le but de les améliorer, la caractérisation de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique est nécessaire. Il est fait appel à d'autres techniques, telles que la diffraction des neutrons, la diffusion Raman, l'absorption des rayons X (XANES/EXAFS), l'échange isotopique [21].

- Évolution technologique des piles SOFC

Deux principales géométries de piles SOFC ont été étudiées : une technologie planaire, selon un schéma classique des autres piles à combustible et des réacteurs électrochimiques, et une technologie tubulaire, comme Siemens-Westinghouse l'avait proposé il y a plus de quinze ans. La première configuration est actuellement préférée.

La première génération de SOFC fonctionnait à plus de 900 °C afin de limiter les chutes ohmiques dans la couche de YSZ de plusieurs centaines de micromètres à un niveau raisonnable. Par la suite, l'amélioration des techniques de préparation des poudres et du frittage a permis de réduire l'épaisseur de la couche d'électrolyte à 10-50 μm : ces piles peuvent fonctionner à 800 °C environ, ce qui réduit les contraintes technologiques liées à la corrosion des différents matériaux. La troisième technologie fait appel à des couches électrodes et électrolyte encore plus fines, pour lesquelles il est cependant nécessaire d'apporter un support mécanique. La tendance actuelle consiste à supporter l'anode par une structure métallique très fortement poreuse (cf. [20] par exemple), avant l'assemblage avec l'interconnecteur anodique d'un côté et l'assemblage électrolyte-cathode de l'autre.

Enfin, les joints d'étanchéité constituent un domaine technologique capital pour les SOFC, de par les hautes températures et les milieux complexes/corrosifs utilisés. La technologie classique du joint verre présente l'inconvénient de permettre la diffusion de silice dans les couches de la cellule, ce qui peut empoisonner les catalyseurs et l'électrolyte. Toutefois, des équipes de chimie du solide travaillent actuellement sur le développement de verres de scellement pouvant opérer à plus basse température, typiquement 700 °C. Des recherches sur les joints métalliques, technologie délicate mais prometteuse, sont également en cours.

- Nouveaux matériaux pour la SOFC

Une description exhaustive des nouveaux matériaux envisagés dans les SOFC, tant pour les électrodes que pour l'électrolyte – sans oublier des couches intermédiaires

envisagées entre interconnects et électrode, comme certaines pérovskites [22] – n'est pas envisageable dans le cadre de cet article. C'est la diminution de la température de travail, afin notamment de réduire l'importance des phénomènes de corrosion et donc dans un souci d'augmenter la durée de vie des piles et de diminuer les coûts d'alliages métalliques des interconnecteurs, qui guide les recherches actuelles. Ainsi, YSZ peut être remplacée par d'autres électrolytes de type pérovskites ou de structures dérivées de la fluorine aux stœchiométries complexes pour le non-spécialiste, mais dont la conductivité pourrait atteindre $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ autour de 700 °C : on peut citer par exemple la cérine dopée au gadolinium, ou encore des dérivés de pérovskites, ou des oxydes bimétalliques tels que $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Des conducteurs mixtes ionique et électronique (MIEC) sont recherchés pour les électrodes puisqu'ils offrent une transition de mécanisme de conduction plus souple avec l'électrolyte. Dans le cas d'une cathode à air, l'oxygène est réduit en ions O^{2-} à la cathode ; sa diffusion au sein de la pile, en direction de l'anode, sera favorisée si la cathode possède également une conductivité ionique suffisante : c'est le cas par exemple du nickelate de néodyme $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ [23]. Pour les électrolytes, la substitution partielle de la zircone par de l'indium par exemple permet de leur conférer des propriétés de conduction électronique, ce qui permet de délocaliser le siège de la réaction électrochimique.

Enfin, de plus en plus, la cellule élémentaire de pile SOFC (et PCFC) n'est plus simplement constituée des deux électrodes entourant la couche d'électrolyte solide, mais possède une structure plus complexe, « multilayered », avec parfois des couches intermédiaires entre électrodes et interconnecteurs (comme vu plus haut) ou bien entre électrode et électrolyte ; ceci dans l'objectif de pouvoir disposer de structures plus légères, plus minces (réduction de la chute ohmique), plus performantes, notamment pour le transfert des ions oxygène formés, et possédant de meilleures stabilités mécanique et chimique.

Énergie et procédés de conversion non électriques

Cette partie se décompose en deux paragraphes complémentaires : les aspects énergie dans les procédés (récupération, valorisation, stockage, valorisation de la biomasse), et les procédés de production d'hydrogène ne faisant pas intervenir l'électricité.

Énergie et procédés

Récupération, valorisation et conversion d'énergie

La récupération d'énergie par différents transformateurs d'énergie chimique, thermique, mécanique est étudiée, recherchée et appliquée depuis des décennies. En particulier, pour les systèmes fonctionnant à différents niveaux de température, le concept d'exergie⁽²⁾ introduit est employé avec succès au laboratoire comme dans l'industrie, comme un indicateur quantitatif de la valeur de l'énergie selon sa température d'utilisation. Au fil des années, les différentes combinaisons de ces thermo-transformateurs ont été abordées théoriquement afin d'en sélectionner les plus prometteuses avant de les tester expérimentalement. Plus récemment, ces travaux ont été poursuivis notamment avec les pompes à chaleur à absorption-démixtion qui permettent la revalorisation des chaleurs résiduelles bas niveau. La principale limitation pour cette machine est de trouver

un mélange de composés chimiques permettant un saut thermique suffisant : le couple n-heptane/DMF possédant un saut thermique de 13 °C est étudié. Les travaux comportent bien sûr des éléments de dimensionnement du procédé, mais une part importante de calcul d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur du système considéré, au moyen de modèles thermodynamiques précis tels que NRTL (« non random two liquids »).

La conversion d'énergie thermique en énergie mécanique peut également être effectuée par des systèmes comme les moteurs Stirling ou Ericsson : là aussi, la modélisation systémique est appliquée et l'analyse économique du procédé est intégrée à l'approche globale dans de nombreux systèmes énergétiques, comme pour l'exemple d'un système de microgénération [24].

Par ailleurs, l'équipe de Nancy travaille sur des évaporateurs multiples effets (par cycles successifs évaporation/condensation en récupérant au mieux l'énergie échangée lors du changement d'état), applicables au dessalement de l'eau de mer avec des industriels français et européens. Après une longue phase d'essais sur des panneaux d'évaporation de 2 m² par écoulement d'un film d'eau saumâtre qui se recondense sur le panneau suivant, l'installation pilote a été testée en Italie pour la production d'eau douce (conductivité inférieure à 20 µS.cm⁻¹) à partir d'eau de mer [25] (figure 9). Enfin, ce thème de l'énergie peut également être abordé dans des systèmes microstructurés au moyen de l'approche constructale⁽³⁾ [26].

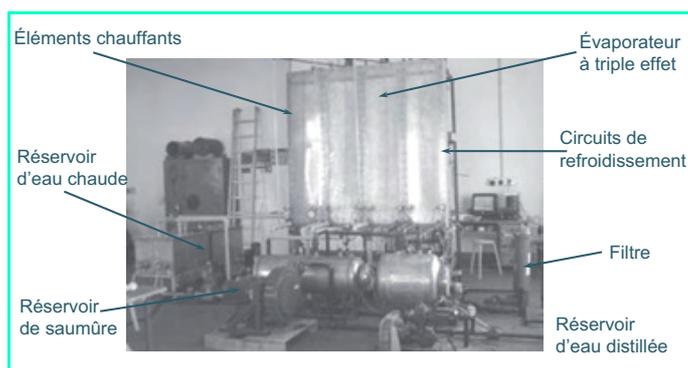


Figure 9 - Évaporateur triple effet pour le dessalement d'eau de mer (d'après [25]).

Valorisation de coupes pétrolières lourdes non exploitées jusqu'à présent

Les fluides hydrocarbonés naturels présentent des équilibres de phases liquide-vapeur délicats à mesurer et à modéliser, qui impliquent également une ou plusieurs phases solides. Ces dépôts sont potentiellement très dangereux car ils peuvent diminuer la perméabilité des roches réservoirs, boucher les conduites, obstruer les installations industrielles de production ou augmenter la viscosité apparente du brut. Pour les opérateurs industriels confrontés à ces problèmes, il est donc important de disposer de méthodes fiables pour caractériser expérimentalement les équilibres de phases impliqués, et de modèles thermodynamiques adaptés [27] pour identifier les conditions d'apparition des dépôts solides.

Pour vérifier la validité de ces modèles existants, la stratégie, adoptée par exemple dans le cas des dépôts paraffiniques, utilise dans un premier temps une démarche

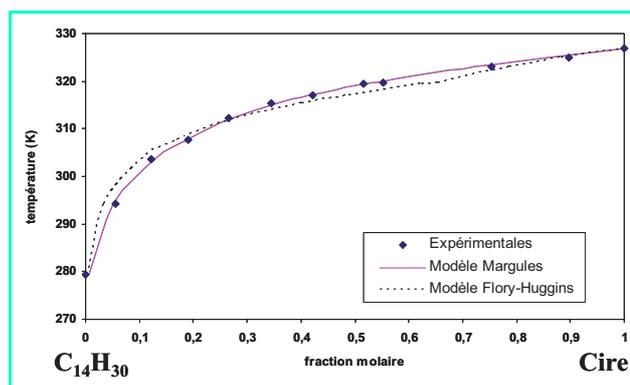


Figure 10 - Comparaison des points expérimentaux et de la modélisation de la cristallisation d'une cire de pétrole dans le tétradécane [27].

analytique avec la détermination expérimentale des grandeurs physico-chimiques dans les cas suivants :

- normal-alcane purs ($4 \leq n \leq 60$) : caractérisations structurales, grandeurs thermodynamiques (T_{fus} , $\Delta_{\text{fus}}H$, $\Delta_{\text{fus}}S$, $\Delta_{\text{eb}}H$, $\Delta_{\text{sub}}H$, C_p , masses volumiques) ;
- mélanges synthétiques binaires, ternaires : diagramme de phase, grandeurs thermodynamiques associées, comme l'illustre la figure 10 ;
- mélanges complexes modèles et réels multiparaffiniques.

Les données thermodynamiques, déterminées expérimentalement sur les mélanges, et les enthalpies de formation de leurs phases solides, comparées aux grandeurs thermodynamiques des mélanges idéaux, obtenues à partir des caractéristiques physico-chimiques relatives aux n-alcane purs, permettent d'atteindre les valeurs d'excès et de préciser les modèles les mieux adaptés pour prévoir la formation des dépôts solides paraffiniques, et d'optimiser ainsi les conditions d'extraction, de transport et de traitement des bruts paraffiniques.

Valorisation thermochimique de la biomasse

La pyrolyse et la gazéification de la biomasse sont des voies alternatives de production de produits gazeux bruts tels qu'hydrogène et monoxyde de carbone (syngas), tout en étant un procédé de valorisation d'énergie renouvelable. Ces voies sont étudiées en intégrant des aspects procédés à la chimie de la transformation de la biomasse selon les conditions de flux de chaleur et d'atmosphère.

- Aspects chimie : il s'agit de mieux comprendre la transformation de la biomasse lors des procédés de pyrolyse (sans ajout de vapeur d'eau ou d'oxydant) ou de gazéification, en gaz primaire puis en goudrons et en huiles [28], avant la production de syngas (mélange H₂/CO en équiproportion).
- L'approche procédés consiste essentiellement à modéliser, simuler et extrapoler les réacteurs thermochimiques en étudiant expérimentalement les différents phénomènes *découplés* grâce à des bancs d'essais dédiés incluant réacteurs (tels que le cyclone), concentrateurs d'énergie, bancs de mesures de flux d'énergie : pyrolyse primaire de solide, gazéification du charbon ; conversion thermique homogène et hétérogène des goudrons et du méthane ; transferts de chaleur et de matière dans les réacteurs ; hydrodynamique des réacteurs (par approche systémique basée sur les distributions de temps de séjour gaz et solide et/ou par approche mécanique des fluides numériques) ; étude en maquettes froide, tiède et chaude.

Il est possible de combiner la gazéification de la biomasse à l'air dans un lit fluidisé avec mise en suspension de particules de pérovskite au La-Ni-Fe pour l'obtention de gaz avec un taux faible de goudrons [28]. Les goudrons résiduels sont éliminés par circulation des produits dans un lit fixe constitué des mêmes particules de catalyseurs.

Production d'hydrogène et stockage

Vaporemformage et oxydation partielle d'hydrocarbures

Le reformage d'hydrocarbures est généralement conduit à plus de 600 °C et permet la production d'hydrogène : c'est la voie actuellement la plus employée à grande échelle. De plus, les systèmes piles à combustible pour applications stationnaires comportent eux aussi une unité de reformage et de purification d'hydrogène en amont du stack. Par ailleurs, l'oxydation partielle d'hydrocarbures permet de produire le syngas qui possède un intérêt croissant pour la production de carburants de synthèse *via* le procédé Fischer-Tropsch. Les hydrocarbures en C₂ et plus peuvent être pré-reformés vers 500-550 °C en méthane et un peu d'oxyde de carbone. La conversion du méthane par pyrolyse ou sous l'action de la vapeur d'eau ou de l'oxygène comporte une étape limitante qui est la formation de radicaux CH₃. Cette étape est rendue possible par le catalyseur, tel le nickel supporté pur de l'alumine. Toutefois, les espèces formées peuvent conduire à la formation indésirable de coke solide par des réactions en phase gaz. La mise au point de synthèses de catalyseurs et leur caractérisation par diffraction X, mesure de surface BET, microscopies électroniques et réduction programmée en température (TPR) est d'une importance capitale dans le domaine. L'utilisation de catalyseurs particuliers permet de limiter la formation de solide [29]. Par exemple, il a été démontré que le couple Ce(III)/Ce(IV) des oxydes mixtes produit dans le mécanisme réactionnel permet d'éviter la formation de carbone, pour des flux de vapeur suffisants bien sûr. Par ailleurs, le couplage des réactions en phases homogène et hétérogène peut être étudié dans un réacteur continu agité par des jets gazeux et comportant une quantité variable de catalyseur fixe [30] (figure 11).

L'évolution de la composition du gaz en fonction de la température et des flux de gaz réactifs constitue une base

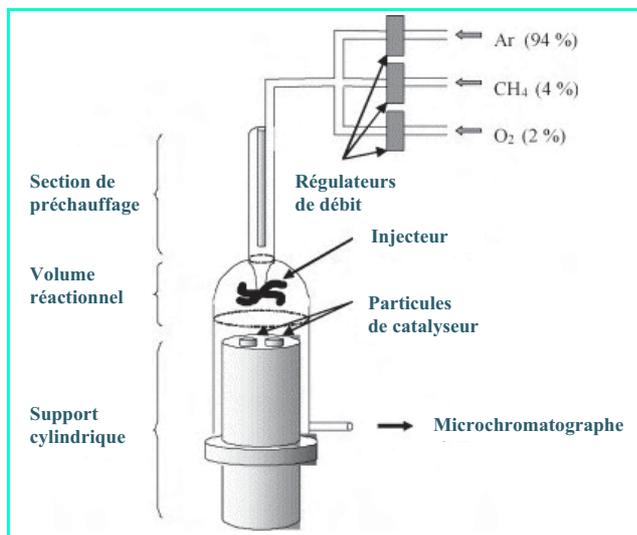


Figure 11 - Vue schématique d'un réacteur catalytique à jets gazeux (d'après [30]).

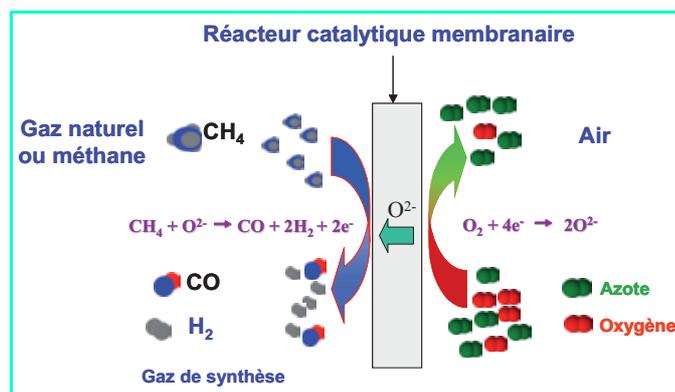


Figure 12 - Principe de fonctionnement d'un réacteur catalytique membranaire.

expérimentale qui, à l'aide d'une simulation des processus chimiques, donne accès aux constantes cinétiques : il est nécessaire de pouvoir réduire le schéma réactionnel comportant souvent plus de mille processus élémentaires en un ensemble plus réduit des réactions les plus importantes (20-30 environ) et dont la prise en compte par simulation permet de rendre compte du procédé global avec précision.

Réacteurs catalytiques membranaires pour la production du gaz de synthèse à partir de méthane

Le réacteur catalytique membranaire (figure 12) permet d'accroître le rendement énergétique global du procédé de reformage du méthane en gaz de synthèse ou en hydrogène. Ce procédé repose sur l'oxydation partielle du méthane et la séparation de l'oxygène de l'air en une seule étape. Les matériaux retenus pour la réalisation du réacteur sont des oxydes de structure pérovskite présentant une conduction mixte électronique et ionique. Cette conduction mixte se traduit par une perméation à l'oxygène du matériau qui permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie sans circuit électrique extérieur. La membrane céramique poreuse est généralement recouverte d'une couche catalytique dense qui favorise l'oxydation partielle du méthane en hydrogène et monoxyde de carbone à haute température (> 700 °C).

Il s'agit de mettre des matériaux membranaires adaptés, puis d'élaborer et de caractériser des réacteurs catalytiques membranaires présentant des performances et des durées de vie élevées [31]. L'ensemble de ces travaux de recherche permet aujourd'hui d'entrevoir de nouvelles perspectives technologiques pour la production de gaz de synthèse *via* les réacteurs catalytiques membranaires, et les premières réalisations au niveau industriel pourraient voir le jour dans quelques années.

Stockage d'hydrogène

Le stockage d'hydrogène est un problème d'importance dans le contexte énergétique, notamment en relation avec les piles à combustible. Outre le stockage dans des containers appropriés à l'état liquide ou bien gazeux à des niveaux de pression de l'ordre de 700 °C, on envisage depuis des décennies de stocker l'hydrogène de manière chimique par insertion dans la maille cristalline de métaux de transition, ou bien par adsorption sur des matériaux carbonés, ou encore sur du magnésium. Pour ces dernières techniques, il convient d'examiner certes la capacité de sorption ou de stockage des composés, mais aussi les conditions physiques de sorption et de désorption.

Le stockage doit être réversible et dans des conditions de température et de pression compatibles avec l'utilisation du gaz combustible ; un grand nombre de cycles sorption-désorption doivent pouvoir être effectués sans perte significative de la capacité. Parmi les différentes voies explorées en France, on peut citer la mise au point d'une matrice de magnésium dopée à l'oxyde de fer(III) préparée par broyage réactif et possédant une capacité massique de 4,2 %, chiffre qui est de l'ordre de grandeur de la recommandation du DOE pour des véhicules à hydrogène (6,5 % en masse).

Notes et références

- (1) *Cyclage électrochimique* : balayage continu en potentiel ou en courant dans le sens croissant puis décroissant, et ce de manière répétée.
 - (2) *Exergie* : grandeur permettant de calculer le travail maximal que peut fournir un système à l'extérieur lorsqu'il se met à l'équilibre thermodynamique avec son environnement.
 - (3) *L'approche structurale* permet d'optimiser les propriétés ou des processus de transfert d'énergie ou de matière indépendamment de l'échelle considérée.
- [1] Lindic M.-H., Pecquenard B., Vinatier P., Levasseur A., Martinez H., Gonbeau D., Petit P.E., Ouvrard G., Electrochemical mechanisms during lithium insertion into $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{2.8}$ thin film positive electrode in lithium microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152(1)*, p. A141.
 - [2] Levasseur S., Ménétrier M., Shao-Horn Y., Gautier L., Audemer A., Demazeau G., Largeteau A., Delmas C., Oxygen vacancies and intermediates spin trivalent cobalt ions in lithium overstoichiometric LiCoO_2 , *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 348.
 - [3] Tran N., Croguennec L., Labrugère C., Jordy C., Biensan P., Delmas C., Layered $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153(2)*, p. A261.
 - [4] Delmas C., Maccario M., Croguennec L., Le Cras F., Weill F., Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model, *Nat. Mater.*, **2008**, *7(8)*, p. 665.
 - [5] Douin M., Guerlou-Demourgues L., Goubault L., Bernard P., Delmas C., Evolution mechanism of the $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ conductive additive during cycling in the alkaline electrolyte of Ni-MH batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156(6)*, p. A459.
 - [6] http://energie.cnrs.ensma.fr/rapport_AC_2003-2006/PR6-1.pdf
 - [7] Diashuk V., Landois P., Fitremann J., Peigney A., Galibert A.M., Soula B., Flahaut E., Double walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 2729.
 - [8] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, **2005**, *43*, p. 1293.
 - [9] www.carisma-network.eu, voir également www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/htmwg_carisma.pdf
 - [10] Peron J., Ruiz E., Jones D.J., Roziere J., Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: a proton electrolyte for fuel cell applications, *J. Membrane Sci.*, **2008**, *314*, p. 247.
 - [11] Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Electrocatalytic performances of nanostructures platinum-carbon materials, *Catalysis Today*, **2005**, *102-103*, p. 50.
 - [12] Cavarroc M., Ennadjaoui A., Mougnot M., Brault P., Escalier R., Tessier Y., Durand J., Roualdes S., Sauvage T., Coutanceau C., Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings, *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*, p. 859.
 - [13] Franck-Lacaze L., Bonnet C., Besse S., Lopicque F., Effects of ozone on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Fuel Cells*, **2009**, *9*, p. 562.
 - [14] Boillot M., Didierjean S., Lopicque F., Residence time distributions of gases in lab-scale polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, p. 1187.
 - [15] Bergel A., Féron D., Mollica A., Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, p. 900.
 - [16] Cassir M., Belhomme C., Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell, *Plasmas and Ions*, **1999**, *1*, p. 3.
 - [17] Khani Z., Taillades-Jacquin M., Taillades G., Marrony M., Jones D.J., Roziere J., New synthesis of nanowires of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics, *J. Sol. State Chem.*, **2009**, *182*, p. 790.
 - [18] Brahim C., Chauveau F., Ringuède A., Cassir M., Putkonen M., Niinistö L., $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ thin layers with gradual ionic to electronic composition synthesized by atomic layer deposition for SOFC applications, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 760.

- [19] Ballée E., Ringuède A., Cassir M., Putkonen M., Niinistö L., Synthesis of a thin layered ionic conductor $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ by atomic layer deposition in view of solid oxide fuel cell applications, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, p. 4614.
- [20] Panteix P.J., Baco-Carles V., Tailhades P., Rieu M., Lenormand P., Ansart F., Fontaine M.L., Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC, *Sol. State Sci.*, **2009**, *11*, p. 444.
- [21] Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F., Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells, *Sol. State Ion.*, **2005**, *176*, p. 2095.
- [22] Montero X., Tietz F., Stöver D., Cassir M., Villareal I., Comparative study of perovskites as cathode contact materials between a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ cathode and a Crofer22APU interconnect in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, **2009**, *188*, p. 148.
- [23] Lalanne C., Mauvy F., Siebert E., Fontaine M.L., Bassat J.M., Ansart F., Stevens P., Grenier J.C., Intermediate temperature SOFC single cell test using $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, *27*, p. 4195.
- [24] Bonnet S., Alaphilippe M., Stouffs P., Energy, exergy and cost analysis of a micro-cogeneration system based on an Ericsson engine, *Int. J. Thermal Sci.*, **2005**, *44*, p. 1161.
- [25] Kafi F., Renaudin V., Alonso D., Hornut J.M., Weber M., Experimental study of a three-effect plate evaporator: seawater tests in La Spezia, *Desalination*, **2005**, *182*, p. 175.
- [26] Luo L.A., Tondeur D., Optimal distribution of viscous dissipation in a multi-scaled branched fluid distributor, *Int. J. Thermal Sci.*, **2005**, *44*, p. 1131.
- [27] Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V., Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization, *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, p. 115.
- [28] Lédé J., Broust F., Ndiaye F.T., Ferrer M., Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, *Fuel*, **2007**, *86*, p. 1800.
- [29] Sahli N., Petit C., Roger A.C., Kienemann A., Libs S., Bettahar M.M., Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane, *Catalysis Today*, **2006**, *113*, p. 187.
- [30] Fleys M., Simon Y., Marquaire P.M., Discussion of the oxidative and the pyrolysis routes of the CH_3 radicals in the partial oxidation of methane over La_2O_3 , *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, *79*, p. 259.
- [31] Juste E., Julian A., Etchegoyen G., Geffroy P.M., Chartier T., Richet N., Del Gallo P., Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La, Sr)(Fe, Ga)O_{3-δ} perovskite membranes, *J. Membr. Sci.*, **2008**, *319*, p. 185.



F. Lopicque

François Lopicque (coordinateur) est directeur de recherche CNRS, et **Michel Dirand**, professeur d'université, à l'ENSIC Nancy¹.

Michel Cassir est professeur d'université à Chimie ParisTech².

Thierry Chartier est directeur de recherche CNRS, et **Pierre-Marie Geffroy**, chargé de recherche CNRS, à l'ENSCI Limoges³.

Laurence Croguennec est chargée de recherche CNRS, et **Alain Levasseur**, directeur de recherche CNRS, à l'ENSCBP Bordeaux⁴.

Rose-Noëlle Vannier est professeur d'université, à l'ENSC Lille⁵.

¹ ENSIC Nancy, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS/Nancy Université, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

Courriel : francois.lopicque@ensic.inpl-nancy.fr

² Chimie ParisTech, Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie, UMR 7575 CNRS/Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

³ ENSCI Limoges, Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR 6638 CNRS/Université de Limoges, 47 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex.

⁴ ENSCBP (École interne de l'Institut Polytechnique de Bordeaux), Groupe « Énergie : matériaux pour batteries » de l'ICMCB, UPR 9048 CNRS, 87 avenue du Dr. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

⁵ ENSC Lille, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Bât. C7a, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq.

Le génie des procédés au service de l'environnement

Pierre Le Cloirec (*coordinateur*), Claire Albasi, Mohammed Benali, Pierre Guigon, Frédéric Marias, Isabelle Pezron, Khashayar Saleh, Michel Sardin, Marie-Odile Simonnot, Jean Vaxelaire et Dominique Wolbert

- Résumé** Les concepts et les méthodes du génie des procédés peuvent être utilisés et mis en œuvre pour la préservation de l'environnement et le développement durable. Au lieu de dresser un panorama exhaustif des systèmes de traitement et d'épuration, cet article illustre le propos par des exemples dans les domaines des traitements de l'eau, de l'air, des déchets et des sols.
- Mots-clés** **Génie des procédés, génie environnemental, dépollution, modélisation, étude de cas.**
- Abstract** **Process engineering for environment protection**
The concepts and methodologies of the process engineering are useful and carry out for environment protection and sustainable development. Instead of an exhaustive presentation of the purification and treatment systems, this paper illustrates this approach by examples in the fields of water, air, wastes and sols.
- Keywords** **Chemical engineering, environmental engineering, depollution, modeling, case study.**

Pour des raisons d'équilibres naturels, de santé, d'économie, de confort, de loisir..., la nécessité de préserver notre environnement est devenue une évidence. L'environnement est un des grands domaines pluridisciplinaires d'application des sciences. En intégrant les notions de développement durable, il peut être abordé de différentes manières : d'un point de vue sociétal, en termes d'impact sur le milieu naturel, de constat, ou encore de procédés et de technologies à mettre en œuvre. C'est dans cette dernière approche que le génie des procédés trouve toute sa place. En effet, il développe des concepts et des méthodes dans la définition, le dimensionnement, la réalisation, la mise en œuvre, l'optimisation et la modélisation de solutions existantes ou innovantes, des traitements préventifs ou curatifs des pollutions. Il convient cependant de souligner le caractère spécifique du génie de l'environnement, du fait de l'importance des débits ou des volumes, de la nature et de la complexité des mélanges, ainsi que des très faibles concentrations rencontrées dans les flux à traiter.

Pour montrer l'apport du génie des procédés dans la préservation de l'environnement, il aurait été possible de dresser un panorama le plus exhaustif possible des systèmes de traitement et d'épuration disponibles. Il est apparu plus intéressant d'illustrer l'utilisation des concepts et les méthodes du génie des procédés pour la préservation de l'environnement, par des exemples dans les domaines des traitements de l'eau, de l'air et des déchets.

La désinfection et l'oxydation dans le traitement d'eau à potabiliser

Dans les filières de traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine, les étapes de désinfection et d'oxydation sont omniprésentes, avec pour principal objectif la destruction des micro-organismes présents initialement dans l'eau

brute. Elles peuvent également avoir pour objectif ou contribuer à la dégradation des matières organiques solubles résiduelles, en particulier les composés anthropiques [1] ou les toxines naturelles. Parmi les différents oxydants classiquement utilisés, on peut citer principalement le chlore, sous la forme de dioxyde de chlore ou d'eau de Javel, et l'ozone. L'utilisation d'oxydants aussi puissants n'est pas sans conséquence : la formation de sous-produits est inévitable et la teneur de certains d'entre eux dans l'eau produite, qui présente une toxicité propre, doit être maîtrisée, parfois à l'échelle du ppb. Les critères de potabilité portent également sur ces composés. Le chlore induit ainsi la formation de composés organochlorés tels que les tri-halométhanes (valeur seuil à ne pas dépasser : 100 µg/L). L'ozone peut conduire à la formation de bromates (valeur seuil à ne pas dépasser : 10 µg/L). La recherche d'un compromis entre efficacité de la désinfection et formation de sous-produits requiert une connaissance approfondie du procédé.

La mise en œuvre de ces traitements s'effectue dans des réacteurs mono- ou multiphasiques continus de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de m³ pour les usines les plus importantes. L'optimisation des performances de ces réacteurs passe par :

- la compréhension des phénomènes physiques et chimiques : cinétique de réaction, diffusion des réactifs, mécanismes de réaction des espèces en présence, formation éventuelle de sous-produits d'oxydation... ;
- la connaissance ou la représentation des écoulements de l'eau dans les contacteurs, du mélange des réactifs, des transferts gaz-liquide...

Cette approche globale est schématisée sur la *figure 1*.

Cette démarche est illustrée ci-après par l'exemple de la formation des bromates. Ces micropolluants se forment lors d'une étape d'oxydation par l'ozone en présence de bromure. Le mécanisme comporte de nombreuses réactions, dont une

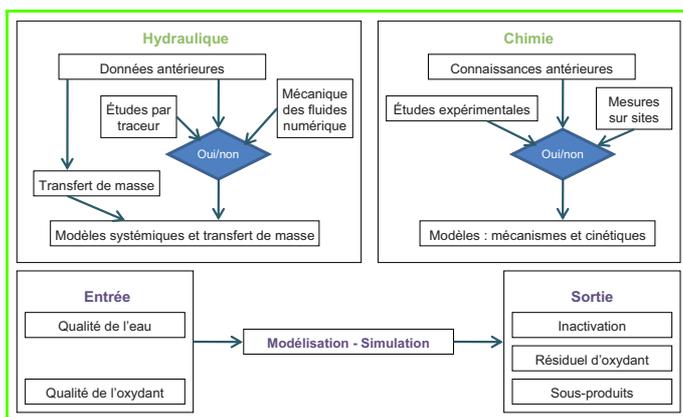


Figure 1 - Approche générale de la modélisation-simulation de l'étape de désinfection-oxydation dans une filière de traitement d'eau à potabiliser.

partie faisant intervenir des radicaux (figure 2). Il convient ici de coupler les réactions chimiques de production des bromates à la fois avec la consommation de l'oxydant par les autres espèces présentes dans l'eau, en particulier la matière organique naturellement présente dans les eaux et sa capacité à former des radicaux, et avec les écoulements dans le contacteur, les transferts gaz-liquide puisque l'ozone est introduite sous forme gazeuse, mélangé à de l'air ou de l'oxygène. Si les réactions fondamentales ont été étudiées pour partie dans la littérature – certaines réactions radicalaires sont toujours en discussion –, une phase quasi incontournable est de définir le mécanisme puis de déterminer les constantes de réaction concernant les matières organiques naturelles, dont la composition est extrêmement complexe et variable géographiquement et dans le temps (saisons...).

D'autre part, les outils de simulation de mécanique des fluides ne permettent pas encore, avec un effort de calcul raisonnable au niveau d'un exploitant, d'intégrer le transport réactionnel d'autant d'espèces chimiques différentes ayant de plus un spectre de constantes cinétiques aussi large (10^{-1} à 10^{+9} L.mol⁻¹.s⁻¹). La solution consiste alors à réduire les dimensions du problème en assimilant le réacteur réel en un agencement de réacteurs idéaux, à écoulement piston ou parfaitement agités, pour lesquels il est plus aisé d'obtenir les performances chimiques et de désinfection. Afin de reproduire relativement fidèlement l'écoulement réel, ces agencements sont construits sur la base des champs de vitesse et de turbulence ainsi que sur les distributions de

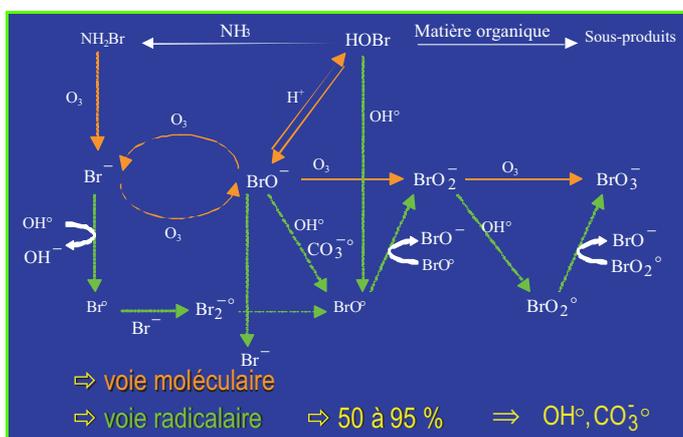


Figure 2 - Schéma réactionnel de la formation des bromates dans l'eau.

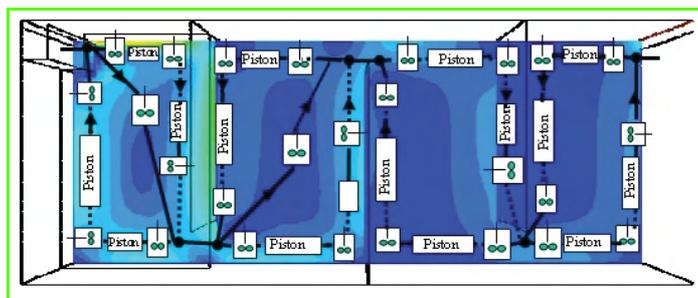


Figure 3 - Agencement du modèle systémique en relation avec les champs de vitesse et de turbulence déduits de la simulation des écoulements des fluides réacteur réel par la mécanique des fluides numérique.

temps de séjour expérimentales ou simulées, dans le réacteur ou par compartiment (figure 3). Cette approche permet de reproduire les recirculations internes du réacteur ainsi que les phénomènes de dispersion et de mélange localisés.

Mécanismes, cinétiques adaptées aux conditions locales, modèles hydrauliques systémiques correspondant aux réacteurs industriels sont ensuite associés pour des simulations permettant de prévoir la qualité d'eau produite – taux d'inactivation des micro-organismes, teneurs en sous-produits formés et teneur résiduelle en oxydant... – et ainsi rechercher des conditions de fonctionnement optimales (dose d'oxydant, temps de séjour...) compte tenu de la qualité de l'eau prélevée ce jour-là dans le milieu naturel [2]. La validation du modèle se fait soit en laboratoire, soit en accumulant des informations sur une période plus ou moins longue de fonctionnement de l'installation en fonction de la période d'échantillonnage (figure 4). Plus la période est longue, plus la variabilité des paramètres de l'eau est importante ; le modèle doit alors soit être adapté pour tenir compte de ces variations, soit être recalibré.

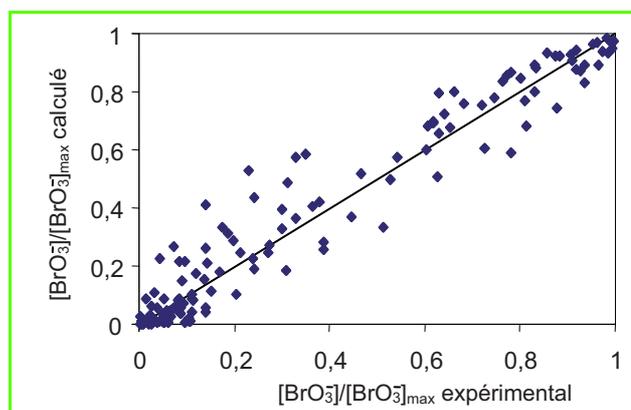


Figure 4 - Comparaison entre les taux de conversion en bromates expérimentaux et calculés intégrant la simulation des écoulements, le transfert et les réactions chimiques.

L'élimination des COV par des charbons actifs

Du fait des traités internationaux et des directives européennes retranscrites en droit français qui en découlent, les rejets à l'atmosphère de gaz pollués se doivent d'être purifiés. Parmi ceux-ci, les émissions de composés organiques volatils (COV) ont été réglementées pour tendre vers l'objectif en France d'un rejet annuel inférieur à 1 050 kt. Parmi les technologies disponibles, l'adsorption sur charbon actif et la

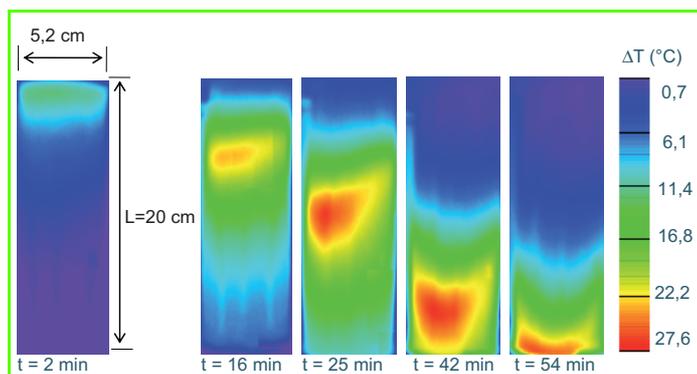


Figure 5 - Visualisation par caméra infrarouge de la progression axiale du front de chaleur.

Adsorption d'acétone sur Picactif NC 60 ($C_0 = 50 \text{ g.m}^{-3}$, $U_0 = 500 \text{ m.h}^{-1}$).

régénération *in situ* avec récupération des solvants désorbés sont classiquement mises en œuvre. Pour une meilleure utilisation, il convient donc d'optimiser et de sécuriser ce type de procédé. Une approche de modélisation et de simulation est proposée ici avec un double objectif : sécuriser les systèmes d'adsorption-désorption, et dimensionner et optimiser les adsorbeurs.

L'adsorption est une réaction exothermique qui implique donc un dégagement local de chaleur au sein du lit granulaire. Dans le cas de l'élimination de COV par du charbon actif, ce dégagement de chaleur peut être visualisé par caméra infrarouge, comme le montre la *figure 5* où l'on voit clairement l'évolution de la vague de chaleur (couleurs chaudes) liée au front d'adsorption du COV sur le charbon actif [3].

Ce dégagement de chaleur et la courbe de percée associée peuvent être modélisés par des bilans de masse, de chaleur, des équations de transfert et d'adsorption à l'équilibre (voir *encadré 1*) [4]. Il est possible d'affiner les modèles en intégrant de la dispersion dans le lit ainsi que des équations d'adsorption-désorption d'humidité. Utilisant des solveurs classiques, une simulation du fonctionnement du système est réalisée. Un exemple comparatif (valeurs expérimentales et calculées) est présenté sur la *figure 6* ; une bonne représentation du comportement de l'adsorbent est obtenue [5]. Ceci permet de réaliser des études paramétriques donnant accès à un dimensionnement plus juste, à la définition des conditions opératoires pour l'obtention de bonnes performances, ainsi qu'à la température locale lors

Encadré 1

Système d'équations simplifiées de simulation d'un adsorbent pour l'élimination de composés organiques volatils dans une phase gazeuse

Bilan massique dans la phase gaz

{flux massique} + {accumulation dans la phase gazeuse} + {masse adsorbée dans le solide} = 0

$$U_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

Équation de transfert

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q_e - q)$$

Bilan de chaleur

{flux de chaleur} + {accumulation de chaleur dans le lit} -

{chaleur due à l'adsorption} + pertes = 0

$$U_0 \rho_g C_g \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b (C_s + qC_a) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_b [-\Delta H_d] \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{4h_0}{D} (T - T_0) = 0$$

Équation d'équilibre d'adsorption intégrant l'influence de la température

$$q_e = \frac{q_m b_0 \exp\left(\frac{A}{RT}\right) C}{1 + b_0 \exp\left(\frac{A}{RT}\right) C}$$

Conditions initiales : $C(z,0) = 0$ $q(z,0) = 0$ $T(z,0) = T_0$

Conditions aux limites pour $t > 0$: $C(0,t) = C_0$ $T(0,t) = T_0$

$\partial q(L,t)/\partial z = 0$

de l'interaction solide-solvant pour une meilleure sécurité de fonctionnement.

Traitement de déchets hospitaliers aqueux par bioréacteurs à membrane

Dans les effluents hospitaliers ou de l'industrie pharmaceutique, mais aussi dans les stations d'épuration et plus généralement dans les eaux, diverses sources de pollutions toxiques ont pu être identifiées. Les conséquences de la présence de ces molécules dans l'environnement se déclinent autour de cancers, allergies, maladies thyroïdiennes, baisse de la fertilité, effet tératogène. Ces molécules dans l'environnement aquatique sous forme initiale ou métabolisée posent le double problème de la quantification de leur toxicité et des voies possibles de leur élimination. L'objectif de ce programme est d'aborder ce problème en couplant les

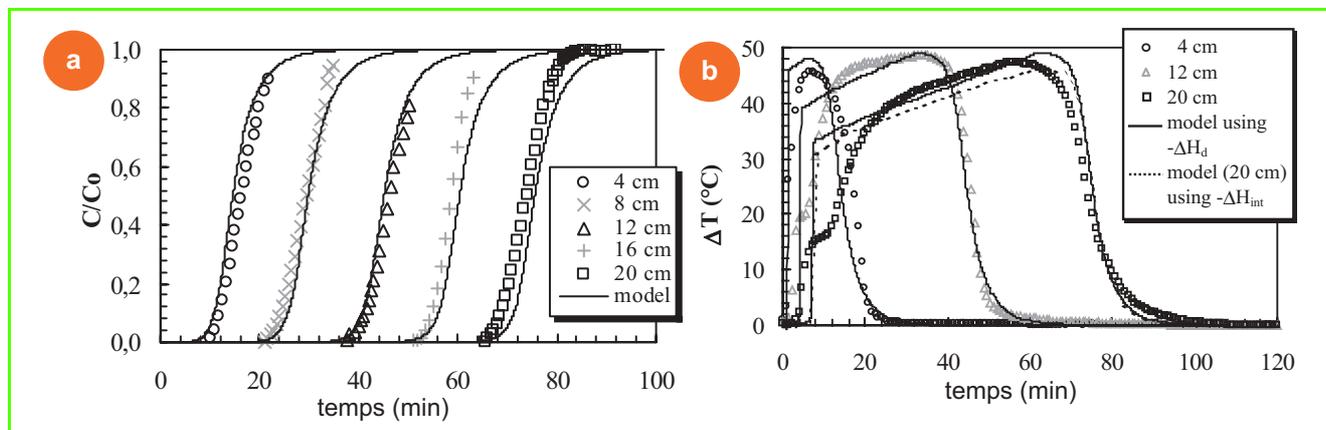


Figure 6 - Courbes de percée (a) et évolution des températures (b) (expérimentales et simulées) lors de l'adsorption de l'alcool éthylique sur charbon actif NC 60 ($C_0 = 47 \text{ g.m}^{-3}$, $U_0 = 0,139 \text{ m.s}^{-1}$).



Figure 7 - Bioréacteur à membrane boucle externe.

compétences de pharmaciens, de toxicologues et de scientifiques en génie des procédés, spécialisés dans les traitements par membrane et bioréacteur à membrane (BaM) (figure 7).

Le BaM résulte du couplage entre un traitement biologique et une séparation par membrane. Le développement de ce procédé permet, par l'allongement possible du temps de contact entre le polluant et la biomasse épuratrice, l'élimination de contaminants ayant des caractéristiques particulières telles que leur résistance biologique ou chimique, ou leur faible concentration [6]. La molécule cible choisie dans cet exemple est majoritairement employée dans les thérapies anticancéreuses et possède des propriétés génotoxiques pour tout individu ou organisme vivant. L'accent est mis sur le paramètre temps de séjour du BaM (50 et 70 jours) qui se présente comme le verrou d'une épuration avancée. Des essais ont été menés sur deux réacteurs parallèles alimentés par de l'eau usée domestique. Un des réacteurs sert de témoin tandis que l'autre est « dopé » avec un cocktail toxique contenant la molécule cible et ses cinq métabolites principaux. La toxicité est évaluée (après mise au point de la méthode de quantification par des biomarqueurs) en trois points du procédé : dans la phase liquide des boues, dans le perméat⁽¹⁾ du bioréacteur, ainsi que dans le perméat de l'unité de nanofiltration [7]. Cette étude conduit à apprécier l'aptitude des boues épuratrices à dégrader la molécule thérapeutique et ses dérivés issus du métabolisme humain, et à évaluer leur influence sur l'activité de boues activées.

Les principales conclusions des essais réalisés sont les suivantes :

- La toxicité du cocktail des composés pharmaceutiques sur la boue activée modifie les caractéristiques de la matrice biologique et présente en particulier des capacités d'adaptation aux stress mécaniques moins robustes.
- La présence du cyclophosphamide et ses principaux métabolites stimule les mécanismes de survie et de production des exopolysaccharides (EPS) (une masse molaire de 18 000 g.mol⁻¹ pour les protéines et de 6 000 g.mol⁻¹ pour les polysaccharides), avec une production légèrement plus forte des polysaccharides que des protéines. L'approche infrarouge a montré que la réponse globale IR des EPS peut être décrite comme la combinaison de trois espèces chimiques majoritaires : polysaccharides, amides ou amines et nitrates.
- L'accumulation des EPS (production de polysaccharides) et la formation de petites particules sont à l'origine de l'augmentation de la résistance à la filtration. Le pouvoir colmatant

semble être lié plus étroitement aux polysaccharides qui influencent autant les propriétés de filtrabilité des boues et du surnageant. La qualité des boues, leur résistance au stress mécanique (qui a été affaiblie par les cytotostatiques) et la surproduction des polysaccharides régissent les phénomènes de colmatage.

- Les analyses des agrégats par des observations au microscope et par granulométrie réalisées sur la matrice biologique montrent des colonies plus denses dans le bioréacteur après l'ajout du cocktail.
- La production des EPS liés comme mécanisme de protection aux composés pharmaceutiques étudiés est associée à l'augmentation du diamètre moyen de floccs, diminuant donc la population des particules de petites tailles. L'adjonction du cocktail contenant des composés pharmaceutiques diminue le pouvoir colmatant de suspension filtrante.

Le traitement des boues résiduaires

Du fait de politiques environnementales (nécessaires) visant à traiter de façon massive les eaux usées urbaines et industrielles, de nombreux pays se trouvent confrontés au problème de la gestion de quantités considérables de boues résiduaires. En France, une valeur proche de 1,3 millions de tonnes de matières sèches par an était couramment mentionnée pour l'année 2005. Ceci représente des tonnages énormes quand on sait qu'une boue est constituée avant traitement de plus de 95 % d'eau (moins de 5 % de matière sèche). Or depuis 2002, la réglementation française en termes de gestion des boues résiduaires a évolué, en supprimant notamment la possibilité de mise en décharge. Cette voie reste actuellement réservée aux déchets ultimes issus de l'incinération (c'est-à-dire à une très faible proportion de la matière sèche produite) et la gestion des boues s'oriente progressivement vers 70 % de la production utilisée en agriculture et 30 % incinérée.

Le traitement de ces sous-produits générés par la dépollution des eaux usées passe souvent par une étape de déshydratation. Cette dernière conditionne généralement le bon déroulement de la suite du traitement (valorisation agricole ou élimination par un procédé thermique tel que l'incinération) et nécessite de ce fait un fonctionnement bien maîtrisé des procédés mis en œuvre. Cependant, bien que les techniques de déshydratation couramment employées, telles que la filtration ou le séchage, aient été abondamment étudiées par le passé, leur application dans le cas particulier des boues résiduaires suscite encore beaucoup de questions scientifiques et techniques. De façon parallèle et complémentaire, des études relatives au procédé d'incinération et de gazéification des boues sont également menées au sein du laboratoire. Ainsi toute la filière de traitement par la voie thermique la plus commune est appréhendée, en partant du prétraitement (déshydratation mécanique et séchage thermique) jusqu'à la valorisation matière et/ou énergie.

Procédés de déshydratation

L'étude de la déshydratation des boues est abordée en essayant de mettre en avant les relations majeures entre les propriétés des produits boueux, les processus de déshydratation et les procédés industriels.

Étude au niveau du produit

Un choix technique sérieux des procédés à mettre en place dans une filière de déshydratation nécessite une bonne

connaissance de l'aptitude du solide à pouvoir être séparé du liquide. Cette information est généralement très difficile à obtenir pour les boues résiduaires et tout particulièrement pour les boues activées. Ces suspensions biologiques représentent une large proportion des volumes à traiter, mais surtout sont souvent considérées comme les boues les plus difficiles à déshydrater et à étudier, du fait notamment de leur nature très complexe. Ainsi des mesures thermodynamiques (DSC, isothermes de sorption) sont réalisées sur différents types de boues biologiques afin de mieux comprendre et expliquer les mécanismes de la rétention d'eau dans ce type de matériaux. Ces études sont couplées avec des analyses chimiques et physico-chimiques (dosages d'exopolysaccharides, mesure d'hydrophobicité...) qui doivent permettre de mieux identifier les critères responsables d'une plus ou moins forte aptitude à libérer de l'eau.

Étude au niveau des processus de déshydratation

Malgré un nombre important d'articles scientifiques et techniques dédiés aux séparations mécaniques, il subsiste encore beaucoup d'interrogations quant à une description précise et fiable du comportement des boues biologiques lors de leur filtration et/ou leur compression mécanique. Les études passées et actuelles tendent à montrer que ce type de matériau possède un comportement à la déshydratation qui se situe entre celui d'une suspension et celui d'un gel (figure 8). La nature très compressible des boues biologiques et leur comportement viscoélastique doivent donc être pris en compte dans l'analyse des processus de séparation mécanique [8] ; ces aspects n'étant que rarement abordés par les théories classiques de la filtration-compression qui s'attachent essentiellement à des suspensions formant des gâteaux élastiques et assez peu compressibles.



Figure 8 - Unité pilote de filtre à bandes pour la déshydratation des boues de station d'épuration.

Face à l'efficacité relativement moyenne en termes de siccité⁽²⁾ (matière sèche) finale des boues des procédés de déshydratation mécanique, l'alternative du séchage thermique peut être envisagée pour déshydrater davantage. Sachant que peu d'études spécifiques au séchage des boues résiduaires avaient été publiées dans le milieu des années 90, des travaux ont été initiés ; la question de départ étant de savoir dans quelles mesures les conditions de fonctionnement des filtres pouvaient perturber l'étape de séchage. À l'issue de nombreux essais expérimentaux réalisés sur des boues de nature très différentes, il a été montré qu'il n'y avait pas de

couplage notoire entre ces processus. Fort de cette constatation, des études spécifiques au séchage des gâteaux de boues ont été entreprises. Ces travaux ont permis dans un premier temps de fournir un certain nombre de données de base telles que des cinétiques de séchage ou des caractérisations thermiques des différentes boues. Ils ont par ailleurs confirmé un comportement particulier des boues biologiques vis-à-vis des autres types de boues, avec notamment la formation d'une croûte peu perméable à la surface des échantillons lors du séchage.

Étude au niveau des procédés industriels

Face aux meilleures performances, en termes de siccité, généralement obtenues avec les centrifugeuses, les fabricants de filtres à bandes doivent réagir pour améliorer les performances de leurs procédés et rester compétitifs sur le marché de la déshydratation des boues résiduaires. Le but final de ces études était d'orienter la conception de nouvelles machines, conception qui reste actuellement encore largement empirique et attachée à des pratiques propres à chaque équipementier. Pour mener à bien ce travail, l'approche expérimentale semblait la mieux adaptée. Ainsi un pilote spécifique conçu avec une vision industrielle du problème a été mis en place et instrumenté au laboratoire, et de nombreux aspects tels que la montée progressive en pression, l'impact du cisaillement, le fluage des boues sur les toiles, etc. ont pu être étudiés.

Procédés de traitement thermique

L'analyse des procédés de traitement thermique se fait principalement selon deux axes. Le premier est dédié à l'étude expérimentale de la dégradation thermique des boues, à l'échelle du produit, afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que la vitesse à laquelle ils se déroulent. Le deuxième axe revêt un caractère plus numérique ; l'analyse des procédés de dégradation thermique est effectuée par le biais de la création de simulateurs d'unités industrielles (figures 9 et 10).

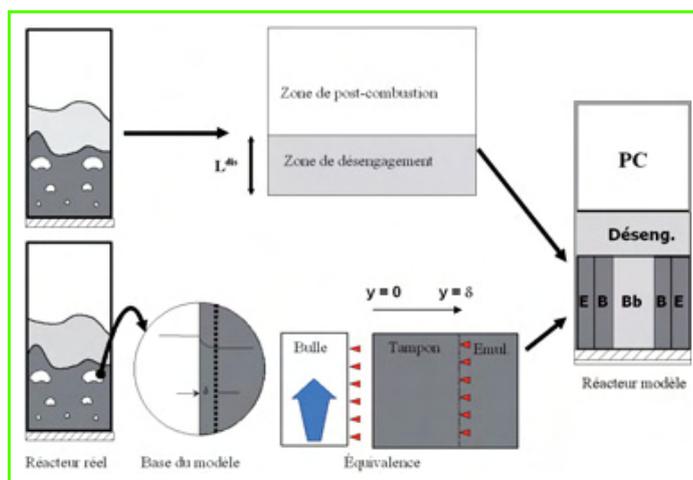


Figure 9 - Illustration du découpage en cinq zones de l'hydrodynamique du réacteur.

PC : post-combustion ; Déseng. : désengagement (zone intermédiaire de séparation des phases) ; Bb : cœur de la bulle ; E = Emul. : émulsion (mélange d'air et de particules) ; L^{dis} : épaisseur de la couche de désengagement (« disengagement ») ; y : coordonnée spatiale d'épaisseur de la couche limite gazeuse, d'épaisseur delta, qui sépare le cœur de la bulle du cœur de l'émulsion.

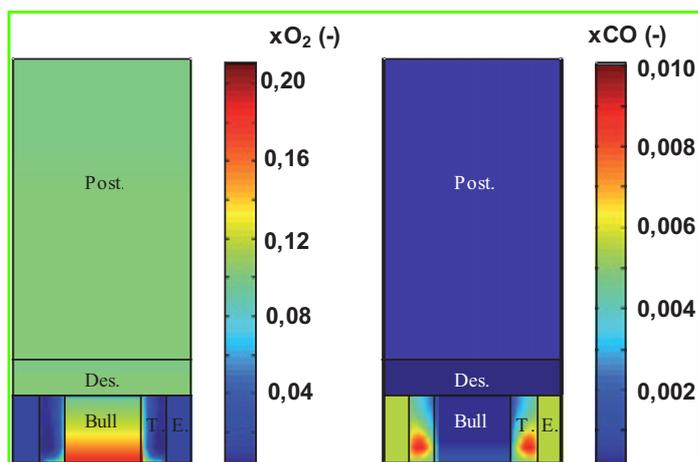


Figure 10 - Profils de fraction molaire en oxygène et monoxyde de carbone le long du réacteur.

Post. : post-combustion ; Des. : désengagement (zone intermédiaire de séparation des phases) ; Bull. : cœur de la bulle ; T. E. : émulsion (mélange d'air et de particules).

Étude au niveau du produit

La connaissance du comportement intime du produit, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, est une donnée indispensable à la maîtrise des procédés de valorisation matière et/ou énergie des boues. Il est nécessaire de connaître les différentes molécules chimiques (gaz légers, goudrons, résidu carboné...) produites lorsque la température des boues augmente, tout comme la vitesse à laquelle ces différentes productions s'organisent et les quantités d'énergie qu'elles induisent. Ce type de résultat est obtenu par l'analyse de petits échantillons, quantités pour lesquelles les processus de transfert de chaleur et de matière peuvent être négligés devant les processus réactionnels purs. Par ailleurs, des outils numériques permettent de proposer des modèles mathématiques décrivant ces processus réactionnels purs.

Étude au niveau des procédés industriels

La création de simulateurs dynamiques dédiés à la formation des personnels opérant les unités industrielles est une thématique qui avait été abordée dans le cadre de l'incinération des ordures ménagères. Par ailleurs, la création d'un simulateur dédié au traitement thermique des boues en lit fluidisé est réalisée. De façon très schématique, ce simulateur repose sur l'écriture des équations mathématiques traduisant la conservation de la matière, des espèces chimiques et de l'énergie dans un milieu dont l'aérodynamique est imposée par le milieu fluidisé [9] ; ces équations étant ensuite résolues par des algorithmes numériques adaptés. Il permet aujourd'hui de qualifier et quantifier le comportement de lits fluidisés chauds dédiés au traitement des boues à la fois dans le cadre de l'incinération (utilisation d'un gaz totalement oxydant, production d'énergie) et de la gazéification (utilisation d'un gaz partiellement oxydant, production d'un gaz de synthèse).

Exemple de développement des procédés propres : greffage moléculaire de solides divisés

Le greffage moléculaire de solides joue un rôle important dans de nombreux domaines technologiques, environnementaux et biologiques. Ainsi, cette opération est recherchée lors des procédés de mise en œuvre des poudres

pour de nombreuses applications industrielles. Par exemple, l'hydrophobisation totale et/ou partielle de certaines poudres hydrophiles, par le greffage des organosilanes sur les groupements hydroxyles présents à la surface de solides, permet de lutter contre la dégradation de leurs propriétés lors de stockage dans une atmosphère humide. Pour d'autres applications, lorsque l'extrémité de la chaîne alkyle de réactifs (organosilanes) est fonctionnalisée, elle peut également former des liens avec des molécules organiques permettant d'obtenir des espèces plus actives pour réaliser des réactions catalytiques hétérogènes.

Les procédés traditionnels de mise en œuvre de la réaction de greffage sont effectués en milieu liquide. En effet, dans les procédés conventionnels, il est nécessaire d'utiliser un solvant permettant la mise en contact homogène du solide avec les quantités infimes de réactif utilisé. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique génère formellement le problème de sa séparation et de sa purification, et par conséquent la consommation élevée d'énergie et les risques industriels associés.

Afin de développer des procédés propres de greffage respectant les principes de la « chimie verte », en particulier des procédés générant le minimum d'effluent et économes en énergie, un nouveau procédé de greffage moléculaire a été mis en point et breveté [10]. Il consiste à traiter les particules solides siliciques en les mélangeant, dans un lit fluidisé alimenté par du gaz chaud, avec une quantité adéquate de particules préalablement imbibées dans le réactif de greffage (organosilanes) [11]. La quantité de réactif ainsi capturée par les particules porteuses va être progressivement libérée par évaporation, entraînée par le courant gazeux et mise en contact avec les fonctions hydrophiles accessibles au gaz du matériau solide. De plus, cette technique permet de moduler facilement la quantité de réactif appliqué en jouant sur plusieurs paramètres, à savoir la porosité des particules porteuses, leur teneur en réactif et leur quantité présente dans le lit. Outre l'originalité de ce procédé, des approches théoriques de la chimie et de la thermodynamique sont en cours de développement et visent à modéliser le mode de greffage afin d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre et de minimiser les matières premières mises en jeu.

La dépollution des sols

Pollution des sols et des sites

Dans les pays industrialisés, on dénombre d'immenses surfaces de sols contaminées suite à des activités industrielles, minières, de transport, urbaines etc. En France, des milliers d'hectares de sols pollués ont été recensés. Pendant des siècles, les sols ont servi d'exutoire à tous types de pollution et ce n'est que depuis une vingtaine d'années que l'on a pris conscience de l'existence de cette pollution. Depuis, les pratiques ont évolué et la plupart des situations de pollutions, hormis les pollutions accidentelles, proviennent des activités passées, qui ont parfois été menées pendant des décennies ; c'est le cas par exemple des anciens sites sidérurgiques en Lorraine (figure 11).

Les sols pollués sont caractérisés par la présence de pollutions multiples, parfois séparées, parfois en mélange. Les sols de friches sidérurgiques et de cokerie par exemple contiennent des contaminants organiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de la cokéfaction, ainsi que des métaux « lourds » (plomb, zinc, nickel etc.).



Figure 11 - L'ancien site sidérurgique d'Homécourt (Meurthe et Moselle) et son démantèlement dans les années 1980 (photos : Association Mémoire des Pays de l'Orne).

On rencontre des sols et des nappes contaminés par des solvants chlorés, des hydrocarbures pétroliers, des métaux, de l'arsenic etc.

En plus de la présence de polluants, ces sols sont caractérisés par une forte hétérogénéité, pouvant affecter la structuration du sol (e.g. le profil de sol, c'est-à-dire sa structuration en strates ou horizons), sa texture etc. Ces sols renferment souvent des matériaux technogéniques, comme des morceaux de béton, d'acier etc. Ne répondant plus aux critères de classification des sols naturels, ils appartiennent à une nouvelle classe, introduite en 2006 : les « technosols ». La figure 12 montre le profil d'un sol d'un ancien bassin de décantation d'usine sidérurgique sur lequel on voit nettement des strates différenciées. Ce sol est pollué par des métaux (fer, plomb, cadmium...).



Figure 12 - Profil de sol observé sur un ancien bassin de décantation de la région Lorraine (2 m de profondeur).

Tableau I - Principaux procédés de traitement des sols et des nappes.

Procédé	<i>in situ</i>	sur site	hors site
Physique	Confinement Stabilisation Pompage et traitement Écrémage Venting ⁽³⁾	Désorption thermique Stabilisation Lavage à l'eau	Mise en décharge Stabilisation Désorption thermique Lavage à l'eau
Chimique	Barrière réactive Oxydation Réduction	Lavage aux tensioactifs Oxydation	Lavage au solvant Lavage au tensioactif
Biologique	Atténuation naturelle Bioventing ⁽³⁾ Biosparging ⁽⁴⁾ Barrière réactive Phytoremédiation	Bioterre ⁽⁵⁾ Andain ⁽⁶⁾ Épandage	Bioterre Andain

La dépollution, pourquoi et comment ?

Les sols pollués peuvent représenter un danger vis-à-vis des écosystèmes et de la santé humaine. Les polluants risquent de migrer et d'être transmis à l'homme *via* la ressource en eau et la chaîne alimentaire, voire par inhalation, ingestion et toucher. La décision de dépolluer ou non un site repose non seulement sur le risque sanitaire, mais surtout sur la localisation du site et l'usage ultérieur prévu.

La dépollution requiert un diagnostic préliminaire, comprenant l'étude de l'historique du site, des sondages et des analyses. Il existe un certain nombre de techniques de traitement des sols et des nappes (tableau I). Ces traitements sont pratiqués soit *in situ*, c'est-à-dire sans excavation, soit *ex situ*, après excavation sur site (installation mobile par exemple) ou hors site, après transport de la terre vers une usine de traitement. Ces procédés reposent sur des principes d'ordres physiques, chimiques ou biologiques [12]. Par exemple, la désorption thermique est un procédé physique qui consiste à chauffer la terre à des températures comprises entre 450 et 600 °C pour désorber des hydrocarbures. L'oxydation est un procédé chimique qui consiste à injecter un réactif oxydant (comme le peroxyde d'hydrogène en présence de fer(II) pour la réaction de Fenton, le permanganate ou le persulfate de sodium) pour dégrader des hydrocarbures (notamment solvants chlorés, HAP) (figure 13). Un procédé biologique va consister à stimuler la microflore du sol par apport d'oxygène et/ou de nutriments pour dégrader les polluants carbonés. On notera que la plupart de ces techniques s'appliquent aux

hydrocarbures ; il existe très peu de moyens de traiter les sols pollués par des métaux.

L'apport du génie des procédés

La dépollution des sols et des nappes demande une approche pluridisciplinaire dans laquelle le génie des procédés a toute sa place. Les méthodes du génie des procédés vont permettre d'apporter des éléments de connaissance à la fois pour la compréhension et la prévision de la migration des polluants vers des cibles sensibles, ainsi que pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés de traitement. Parmi les paradigmes du génie des procédés, on relèvera plus particulièrement les points suivants. L'approche systémique, qui consiste à adopter une vision macroscopique du système à traiter, s'applique, même si elle ne dispense pas d'une connaissance précise de l'objet « sol à traiter ». Le sol, la nappe, le site à dépolluer peuvent être vus comme des réacteurs bio-physico-chimiques ouverts multiphasiques, délimités par des frontières, comportant des entrées et des sorties de matière et d'énergie. Ces réacteurs fonctionnent généralement en régime transitoire. Sur ces systèmes, on peut établir des bilans de matière et d'énergie, comme sur toute portion d'espace mettant en jeu des réactions, même s'il n'est pas possible de dresser l'inventaire exhaustif des constituants et des réactions. On cherche par ailleurs à découpler les contributions relevant de l'hydrodynamique, des équilibres thermodynamiques, des cinétiques chimiques, biologiques et de transfert. Les méthodes habituelles dédiées à l'étude des transferts de masse, chaleur et quantité de mouvement sont appliquées. Ainsi, l'étude de la migration des polluants dans le sol ou la nappe mettent en jeu les systèmes expérimentaux utilisés en génie des séparations et particulièrement en chromatographie, comme les colonnes, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'au lysimètre⁽⁷⁾ ou pilote de terrain (figure 14). Elle implique un aller-retour entre l'expérimentation et la modélisation, avec des codes de calcul couplant le transport en milieu poreux et les interactions bio-physico-chimiques.

Le dimensionnement, l'optimisation et la mise en œuvre de procédés de traitement reposent sur un certain nombre d'opérations unitaires bien connues en génie des procédés, relevant du génie des séparations, comme l'extraction liquide-liquide, ou du génie de la réaction chimique, comme



Figure 13 - Procédé de traitement d'une nappe polluée par des hydrocarbures sous un bâtiment par injection de permanganate de sodium.

le traitement par oxydation. En premier lieu, comme pour les procédés chimiques, des expérimentations sont mises en œuvre à l'échelle du laboratoire pour mesurer des paramètres, par exemple des cinétiques réactionnelles. Puis le traitement est effectué à l'échelle du pilote, avant de passer à celle du procédé.

Enfin, les approches quantitatives et bilans sont utilisés pour quantifier les impacts environnementaux des procédés par des méthodes comme l'analyse de cycle de vie, qui se développe de plus en plus dans le domaine des procédés.

Conclusion et perspectives

Les quelques exemples présentés ici montrent la forte implication de l'approche du génie des procédés dans le cadre de la production d'eau potable et de systèmes industriels de protection du milieu récepteur. Un véritable challenge scientifique et technologique s'offre dans les domaines de l'eau, de l'air, des déchets et des sols. Quelques pistes de développement dont certaines sont déjà engagées, peuvent être proposées :

- La modélisation globale des filières de traitement et d'épuration des eaux : la mise au point de systèmes intégrés de dimensionnement, de simulation, d'aide à la décision dans la conduite opératoire des unités, en privilégiant à la fois la qualité du produit, les performances économiques et l'environnement.
- Dans le cas de l'air, même si quelques avancées sont notables, un effort certain doit être mené dans la compréhension des phénomènes, la mise en place de véritables filières de traitement et leur modélisation.
- Une approche similaire de meilleurs savoirs des mécanismes et de leur simulation doit être menée pour le traitement des déchets et des sols.
- De façon générale, des procédés innovants doivent voir le jour, permettant de satisfaire des besoins légitimes de santé, de confort et de préservation de l'environnement.
- Une approche pluridisciplinaire incluant la physique chimie, la biologie, le génie des procédés, la science des sols, l'écotoxicologie, la géologie..., sans oublier les sciences humaines comme l'économie et la sociologie est requise.

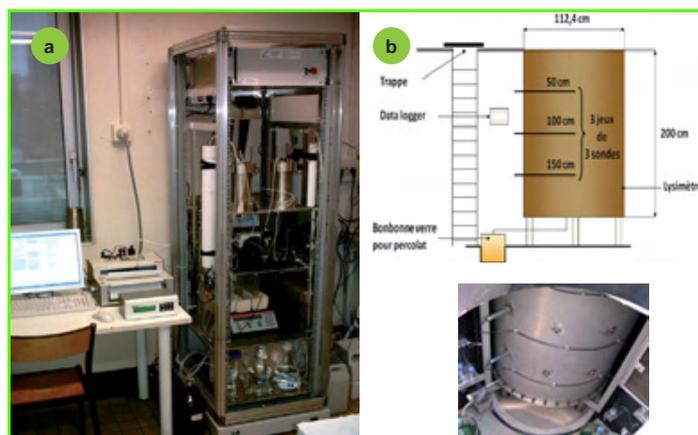


Figure 14 - (a) Banc expérimental à l'échelle du laboratoire comportant une colonne (hauteur 20 cm) alimentée par une pompe, avec un collecteur de fractions ; une pompe à vide permet de réaliser une succion pour un fonctionnement en régime d'écoulement non saturé ; (b) lysimètre ou pilote de terrain (hauteur 2 m) instrumenté à trois hauteurs par des capteurs (sondes TDR – « time domain reflectometry » –, tensiomètres, bougies poreuses) (www.gisfi.fr). Data logger : centre d'acquisition des données.

Notes et références

- (1) **Perméat** : phase traversant la membrane lors de la filtration, appelé aussi filtrat.
- (2) **Siccité** : les boues sont constituées d'eau et de matières sèches ; la siccité est le pourcentage massique de matière sèche.
- (3) **Venting** : ventilation forcée du sol qui va entraîner les composés volatiles, avec (mais parfois aussi sans) traitement du gaz en sortie. Le *bioventing* suppose qu'à contre courant est injecté, dans le sol, une solution apportant les nutriments nécessaires pour permettre aux bactéries du sol de se développer et de s'attaquer aux composés désorbés par le « venting » : le sol est transformé en biofiltre.
- (4) **Biosparging** : terme utilisé pour désigner l'injection d'oxygène ou d'air pour faciliter la dépollution par la biologie des nappes phréatiques et/ou sols saturés (alors que « venting » est utilisé pour les sols insaturés).
- (5) **Biotierre** : technique qui consiste en la mise en tas du sol puis en son traitement biologique par bio-augmentation ou biostimulation, appelé aussi biopile (source : www.dictionnaire-environnement.com).
- (6) **Andain** : bande continue d'herbe, foin... laissée sur le sol après le passage d'une faucheuse ou d'une andaineuse. La différence entre les traitements « biotierre » et « andain » est essentiellement le mode de gestion de l'oxygénation : par simple retournement mécanique dans le cas de l'andain, par un réseau d'aération forcée, parfois associé à un réseau d'extraction d'air, dans le cas du biotierre. Dans les deux cas, il y a une excavation, mise en tas et ajout de nutriments.
- (7) **Lysimètre** : dispositif permettant d'étudier et de mesurer l'évolution de l'eau dans un sol. On peut également faire des prélèvements de la phase gaz dans les sols insaturés.
- [1] Brosillon S., Wolbert D., Lemasle M., Roche P., Mehrsheikh A., Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: modeling approach, *Water Res.*, **2006**, *40*, p. 2113.
- [2] Mandel P., Wolbert D., Roche P., Pham H.-H., Breant P., Modelling procedure for on-site ozonation steps in potable water treatment, *IOA and IWA joint international conference*, 30 mars-1^{er} avril **2009**, Berlin.
- [3] Delage F., Pré P., Le Cloirec P., Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, p. 4816.
- [4] Pré P., Delage F., Le Cloirec P., A model to predict the adsorber thermal behavior during treatment of volatile organic compounds onto wet activated carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*(21), p. 4681.
- [5] Giraudet S., Pré P., Le Cloirec P., Modeling the heat and mass transfers in temperature-swing adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*(4), p. 1173.
- [6] Delgado L.F., Dorandeu C., Marion B., Gonzalez C., Faucet-Marquis V., Schetrite S., Albasi C., Removal of a cytostatic drug by a membrane bioreactor, *Desalination and Water Treatment*, **2009**, *9*, p. 1.
- [7] Wang L., Albasi C., Causserand C., Faucet-Marquis V., Pfohl-Leszowicz A., Dorandeu C., Marion B., Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Water Research*, **2009**, *43*(17), p. 4093.
- [8] Vaxelaire J., Olivier J., Conditioning for municipal sludge dewatering. From filtration compression cell tests to belt press, *Drying Technology*, **2006**, *24*(10), p. 1225.
- [9] Khiari B., Marias F., Zagrouba F., Vaxelaire J., Use of a transient model to simulate fluidized bed incineration of sewage sludge, *J. of Hazardous Material*, **2006**, *135*(1-3), p. 200.
- [10] Lazghab M., Saleh K., Guigon P., A new solventless process to hydrophobize silica powders in fluidized beds, *AIChE Journal*, **2008**, *54*(4), p. 897.

- [11] Saleh K., Lazghab M., Guigon P., Chemical hydrophobisation of silica-based porous particles with n-octadecyltrichlorosilane (ODTCS) by a solventless process in a fluidised-bed reactor, *Powder Technology*, **2009**, *190*(1-2, 5), p. 192.
- [12] Simonnot M.-O., Croze V., Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués, *Techniques de l'Ingénieur*, Traité J 3981, **2008**.



P. Le Cloirec

Pierre Le Cloirec (*coordinateur*), ingénieur chimiste de l'ENSCR, docteur ingénieur en chimie et docteur d'état ès sciences physiques, il est professeur et directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes¹/Université européenne de Bretagne.

Claire Albasi est chargée de recherche au Laboratoire de chimie agro-industrielle, École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Art Chimiques et Technologiques (ENSIACET), Toulouse².

Mohammed Benali et **Khashayar Saleh** sont enseignants chercheurs, **Pierre Guigon**, professeur, et **Isabelle Pezron**, maître de conférences, à l'École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), Université de Technologie de Compiègne³.

Frédéric Marias est maître de conférences et **Jean Vaxelaire** professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles (ENSGTI Pau), Laboratoire de Thermique énergétique et procédés⁴.

Michel Sardin est professeur et directeur du Laboratoire des sciences du génie chimique (LSGC), **Marie-Odile Simonnot** y est professeur, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Nancy⁵.

Dominique Wolbert est professeur à l'ENSC Rennes, responsable de l'équipe « Chimie et ingénierie des procédés de l'environnement », UMR 6226¹/Université européenne de Bretagne.

¹ École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), UMR 6226 CNRS, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7. Courriel : pierre.le-cloirec@ensc-rennes.fr

² École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET), Laboratoire de Chimie agro-industrielle, UMR 1010, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.

³ École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), Université de Technologie de Compiègne, BP 20529, 60205 Compiègne Cedex.

⁴ École Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles (ENSGTI), Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (EA 1932), Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau Cedex.

⁵ École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy Université INPL-CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

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

CNRS Formation Entreprises

du 3 au 5 mai 2010 à LE MANS (72)	Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module écoulement
du 27 au 28 mai 2010 à POTIERS (86)	Optimisation de la séparation en analyse HPLC : utilisation d'un logiciel prédictif <i>Nouveau</i>
du 7 au 11 juin 2010 à VILLEURBANNE (69)	Catalyse et environnement : mise en œuvre des matériaux catalytiques
du 14 au 18 juin 2010 à MONTPELLIER (34)	Synthèse, caractérisation et purification de chimiothèques
du 21 au 23 juin 2010 à LE MANS (72)	Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module viscoélasticité linéaire
du 23 au 25 juin 2010 à GIF SUR YVETTE (91)	Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II
Stage à la carte. Nous consulter. à SOLAIZE (69)	Techniques chromatographiques HPLC et couplages LC-MS <i>Nouveau</i>
Stage à la carte. Nous consulter. à SOLAIZE (69)	Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et couplages TGA-IR, microscopie/IR

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

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

Intensification des procédés

Laurent Falk (*coordinateur*), Claude de Bellefon, Christophe Gourdon et Christophe Serra

Résumé	Après avoir présenté les enjeux et les grands principes de l'intensification des procédés, cet article décrit un certain nombre d'exemples de recherches et de développements réalisés dans les principaux laboratoires impliqués dans le domaine de l'intensification et associés aux écoles de la Fédération Gay-Lussac. Ces travaux concernent plus spécifiquement : l'étude, la caractérisation et la mise en œuvre des écoulements et des transferts dans les microstructures et systèmes multi-échelles ; la microfluidique pour l'acquisition de données et la synthèse maîtrisée des produits ; le développement de réacteurs-échangeurs pour la maîtrise des réactions exothermiques catalysées ou non ; et le développement de contacteurs et de séparateurs performants.
Mots-clés	Intensification des procédés, développement durable, microfluidique, acquisition de données, nouveaux produits.
Abstract	Process intensification The paper presents the main stakes and features of process intensification, illustrated with several examples of studies carried out in the main research laboratories of the "Fédération Gay-Lussac" engineering schools involved in this topic. These works concern more specifically: the study and characterization of flows and transfers in micro- and multiscales structures; the microfluidic for data acquisition and control synthesis of products; and the development of heat exchanger-reactors for the control of exothermic reactions with or without catalyst.
Keywords	Process intensification, microfluidic, sustainable processes, data acquisition, new products.

L'intensification des procédés consiste, par le développement de méthodes, techniques et appareils adaptés, à concevoir des procédés plus compacts et plus économiques, dont la capacité de production est de plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel. Cette définition se résume de manière très synthétique par « faire plus avec moins ». L'intensification s'inscrit dans un contexte de développement durable et répond donc aux enjeux suivants :

- *environnementaux*, par la mise au point de procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants, et moins polluants ;
- *économiques*, grâce essentiellement à la miniaturisation qui permet de réduire l'intensité capitalistique des procédés (volume des installations et des bâtiments), de diminuer la durée et donc le coût des phases de conception (tests à haut débit) et d'extrapolation (par la technique d'extrapolation en nombre ou « numbering-up »). L'intensification est génératrice de nouveaux modèles de coûts (production sur place et à la demande, diminution des stocks, flexibilité par l'assemblage de modules) ;
- *sociétaux*, provenant des avantages techniques et économiques qui contribuent à la compétitivité de l'industrie chimique. La diminution des étapes de conception et d'industrialisation accélère la mise sur le marché de nouvelles molécules et de nouveaux produits. Les technologies intensifiées permettent de réaliser des produits de meilleure qualité ou même de nouveaux produits plus techniques.

Les objectifs applicatifs ci-dessus ne sont pas fondamentalement différents de ceux du génie des procédés en général, mais ils se présentent dans un contexte qui a évolué. Ainsi ces objectifs répondent à des enjeux sociétaux *nouveaux* et *intégratifs* liés au développement durable. Le chercheur et l'ingénieur de génie des procédés ne peuvent plus dissocier les performances techniques des impacts environnementaux,

ni oublier les aspects économiques des procédés. Ces travaux s'inscrivent également dans un contexte sociologique nouveau où les notions de rapidité et de flexibilité sont synonymes de performance (traiter plus d'information, développer plus rapidement un procédé, produire plus, accéder plus vite au marché). Le développement des microréacteurs catalytiques pour effectuer des *tests à haut débit* (rapides et en systèmes parallèles) de formulation et de conditions opératoires constitue un secteur phare dans ce domaine. L'idée d'intensification des procédés est également fortement liée à la technologie de systèmes microstructurés qui ouvre parallèlement de nombreuses perspectives pour l'élaboration de *nouveaux produits* (en particulier particules, capsules, etc.), dont la taille et la morphologie peuvent être contrôlées grâce à la microfluidique.

Principes

Les *moyens d'action* de l'intensification portent tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique :

- *L'intensification par miniaturisation* constitue l'une des voies qui connaît le plus fort développement. Les procédés de transformation de la matière et de l'énergie font intervenir de multiples phénomènes couplés à différentes échelles spatiales et temporelles. Les processus les plus lents ont les temps caractéristiques les plus élevés, ce qui traduit l'influence des phénomènes limitants. En pratique, ces limitations peuvent être partiellement levées par une intensification des transferts obtenue en dégradant un surplus d'énergie mécanique, mais cette forme d'intensification reste toutefois limitée. Ainsi pour augmenter d'un facteur 2 le transfert thermique dans une cuve agitée, il faut dépenser une puissance mécanique environ quinze fois plus importante. Une autre solution consiste à augmenter considérablement

les surfaces spécifiques de transfert en diminuant la taille caractéristique de l'écoulement. Grâce au développement considérable des microtechniques, on peut réaliser des microréacteurs de très faibles dimensions de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de millimètres. Les transferts de chaleur et de matière ainsi que les processus de mélange entre fluides réactifs sont particulièrement accélérés du fait de la très faible dimension des canaux [1]. En contrôlant mieux les conditions d'écoulement et de transfert, les réactions secondaires parasites peuvent être supprimées, permettant ainsi d'obtenir des produits de très grande pureté avec une grande sélectivité. Ces objets offrent de nouvelles possibilités pour les procédés de transformation en permettant une intensification sélective des processus physiques et chimiques : nouvelles voies de synthèse produisant moins d'effluents non valorisables, sécurisation d'installations à risque [2-3], diminution des taux de solvant, etc.

- *L'intensification par action sur les régimes spatio-temporels de fonctionnement* afin de modifier les couplages réaction/transfert [4], qui conduit aux réacteurs appelés « multifonctionnels », où dans une zone unique ou dans une zone différente du même équipement, on opère simultanément ou séquentiellement des opérations de réaction et de séparation.

- *L'intensification par apport d'énergie au système* dans laquelle on joue sur les modes d'apport, la localisation, la nature de l'énergie ou de la dissipation.

Dans l'ensemble de ces moyens d'action, la structure géométrique interne et externe de l'appareil joue un grand rôle, puisqu'elle permet un meilleur pilotage local des phénomènes par le contrôle des conditions d'écoulement, de transfert de chaleur (d'énergie) et de matière. C'est là une problématique importante de l'intensification qui conditionne la possibilité d'extrapolation à des procédés de grandes capacités.

L'intensification étant étroitement liée à la miniaturisation, il y a là une *innovation* potentielle très importante : celle d'extrapoler par multiplication et parallélisation, et non plus par augmentation d'échelle. Cette notion de parallélisation idéale, qui requiert une équidistribution parfaite des débits entre les échelles élémentaires [5], induit que si les conditions optimales de fonctionnement sur un élément peuvent être déterminées en laboratoire, alors les conditions de fonctionnement du réacteur industriel sont identiques. Cela sous-tend la révision complète de la méthodologie classique du génie des procédés (« voie royale »), où l'on procède par étapes (détermination des cinétiques intrinsèques chimiques et physiques, qualification des transferts couplés, etc.), de manière à construire un modèle permettant l'extrapolation par calcul. En réalité, l'imbrication d'échelles multiples dans des structures de grandes tailles crée de nouveaux couplages fonction de la dimension du système.

Les études menées par les laboratoires de recherche en relation avec les écoles de la Fédération Gay-Lussac dans le domaine de l'intensification concernent donc plusieurs points suivant les domaines auxquels ils se rattachent :

• **Microfluidique et caractérisation des phénomènes de transport et de transfert dans les microstructures**

Le but est d'étudier et de comprendre les écoulements (microfluidique) et les processus locaux de transport, de transfert, de mélange et de réaction dans les systèmes micro- et millimétriques. La maîtrise des forces capillaires à ces échelles est également un élément important qui conditionne l'amélioration des contacts gaz-liquide. Les

travaux associent études expérimentales et études de simulation fine des processus couplés.

• **Mise en œuvre des principes physiques pour la conception d'équipements microstructurés**

À partir des processus identifiés dans l'étape précédente, il s'agit ici de mettre en œuvre des processus couplés (hydrodynamique, de transfert de chaleur et de matière) dans des équipements dont l'échelle géométrique de structuration choisie confère des propriétés spécifiques pour diverses applications. La structuration du volume réactionnel offre ainsi :

- la conduite de réactions potentiellement explosives dans des conditions de pression et de température dangereuses en réacteur traditionnel. Le rapport surface/volume élevé offert par la microstructuration permet en effet le piégeage des radicaux « excédentaires » à la paroi, évitant ainsi le développement incontrôlé des réactions en chaînes ;
- des tests de catalyseurs ou des études de réactions ou de cinétiques, avec une quantité de matière très faible, ce qui est intéressant à la fois pour des raisons de sécurité, d'environnement et de coût. Ces « lab tools » seraient à la réaction ce que les μ -TAS (« micro total analysis systems ») sont à l'analyse chimique ;
- l'étude d'un procédé sur un élément structuré, l'unité étant construite par « empilement » de structure unitaire ;
- la conduite de procédés nécessitant des dynamiques très rapides (piégeage de réaction, changement de température rapide...), grâce à la très faible inertie des microréacteurs ;
- la construction d'unités de production très compactes et/ou miniaturisées pour la génération d'énergie (systèmes embarqués) ou pour la production délocalisée plus proche de l'utilisateur final ;
- la conduite de réactions et d'opérations physico-chimiques permettant de produire des produits présentant des propriétés d'usage spécifiques (synthèse de particules par précipitation, émulsification, encapsulation dont on contrôle précisément la distribution granulométrique ou d'autres propriétés spécifiques).

• **Multi-échelles et extrapolation**

Le principe de la parallélisation connu sous le terme de « numbering-up » reste pertinent, pourvu qu'il ne conduise pas à un nombre prohibitif de plaques ou de canaux à disposer en parallèle. Une fois un dessin optimisé à l'échelle pilote de quelques kg/h (diamètre hydraulique millimétrique), il convient donc, avant parallélisation, de procéder à une montée en échelle (centimétrique) qui permette d'atteindre un facteur 10 ou 100 sur les débits sans trop dégrader les performances, le facteur 1 000 n'étant ensuite accessible que par la parallélisation.

• **Méthodologie de l'intensification**

Microfluidique

Conception et caractérisation d'échangeur-réacteur à structure multi-échelles

Pour de nombreuses applications dans des canaux microstructurés, l'utilisation de systèmes de distribution de fluide devient indispensable pour assurer des temps de passage identiques dans tous les canaux du réacteur (principe du numbering-up).

Si un nombre N de canaux est nécessaire pour traiter un débit global donné, il est possible de mettre en parallèle ces canaux de multiples façons suivant au moins quatre échelles, la première étant le canal élémentaire. On

considère ainsi un nombre n_i de canaux parallèles sur une plaque (2^e échelle), un nombre n_j de plaques empilées constituant ainsi un module (3^e échelle), puis un nombre n_k de modules mis en parallèles (4^e échelle). Pour un tel agencement, il est nécessaire de concevoir des distributeurs et des collecteurs avec une géométrie adaptée pour assurer l'équipartition des débits dans chaque élément. L'étude théorique et les validations expérimentales associées [6] ont montré que cette égalité de débit dépend du mode d'arrangement des canaux entre eux et de la géométrie des distributeurs-collecteurs (figure 1). Le modèle théorique est basé sur un modèle hydrodynamique résistif simple qui permet d'identifier les règles de base de bon dimensionnement d'un système de canaux parallèles. Au-delà du problème de dimensionnement, cet outil a été exploité pour étudier la robustesse d'une telle structure multi-échelles face à des problèmes de bouchage partiel des microcanaux. La répartition du fluide au sein de la structure, suite à un bouchage, semble répondre à un « principe de solidarité » qui redistribue uniformément le fluide sur l'ensemble des échelles. La quantification de ces effets permet d'identifier des outils de diagnostic d'un tel bouchage ainsi que des stratégies pour y répondre sans détériorer la performance du système. Les résultats les plus récents, liés à l'étude des temps de passage dans la structure, montrent la complexité que peuvent représenter les structures multi-échelle dès lors que les transferts de matière et de chaleur sont pris en compte. Il apparaît que les règles de dimensionnement optimal sont totalement bouleversées lorsque ces phénomènes sont couplés à des réactions.



Figure 1 - Visualisation de l'écoulement dans un réseau de canaux parallèles en vue de la détection des effets de maldistribution.

Conception, modélisation, optimisation et fabrication de composants structurés multi-échelles

Un nouveau concept de contacteur possédant des propriétés intéressantes pour le mélange de fluides (y compris des poudres coulantes), et pour l'échange thermique entre fluides a été proposé. De ce fait, il est particulièrement adapté pour des réacteurs chimiques dans lesquels le contrôle de la température ainsi que la façon dont les réactifs sont mis en contact jouent un rôle important, mais aussi pour le mélange ou le pré-mélange ou l'homogénéisation de fluides ou poudres difficiles à mélanger. La caractéristique principale est d'ordre géométrique. Le principe de base est l'*entrelacement*, l'enchevêtrement de réseaux de canaux dans lesquels circulent les fluides (figure 2). Chaque fluide circule dans un réseau arborescent formé par *divisions successives* de la canalisation d'entrée de ce fluide, jusqu'à atteindre des canaux d'environ 1 mm de diamètre.

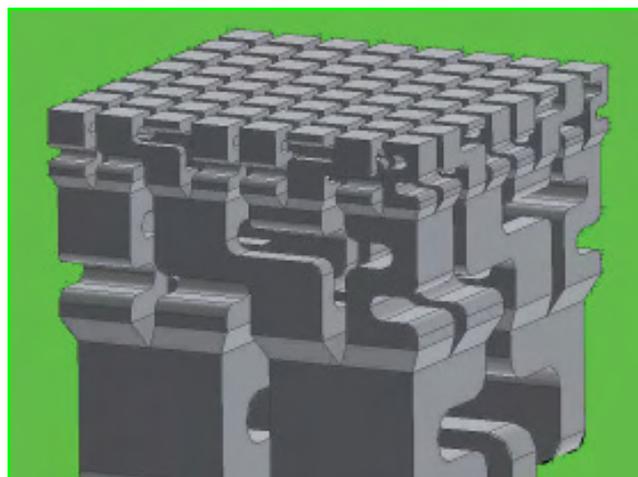


Figure 2 - Vue 3D d'un mélangeur basé sur le concept de canaux divisés et entrelacés.

Les branches des réseaux correspondant aux différents fluides sont entrelacées de telle sorte que chaque filet de fluide partage avec les filets voisins des autres fluides une paroi solide de grande surface spécifique (surface par unité de volume). Cette paroi permet un échange thermique intensifié à la fois du fait de la surface spécifique importante, mais aussi du fait des effets de promoteur de turbulence provoqués par la tortuosité des canaux. Le mélange de deux ou plusieurs fluides est réalisé par simple suppression des parois séparatrices entre les canaux appropriés, une fois atteint un niveau de division élevé. À partir de l'entrelacs le plus finement divisé, les canaux des différents fluides s'écoulent vers la sortie du dispositif subissent une « recombinaison » et un « délaçage » qui sont des opérations géométriquement inverses de celles décrites précédemment, et qui ont pour but de rassembler les filets de fluide de même nature et d'aboutir à une seule canalisation de sortie pour chacun des fluides. Une méthodologie de conception et de dessin CAO (« conception assistée par ordinateur ») de cette géométrie a été développée. La fabrication de prototypes de ces composants de géométrie 3D est effectuée par stéréolithographie qui permet de fabriquer des objets de géométrie complexe en polymère, métal ou céramique.

La microfluidique pour l'acquisition de données

La révision des conditions opératoires impose d'acquérir de nouvelles données thermocinétiques dans des conditions inaccessibles par batch et donc selon des modes en rupture également avec les outils traditionnels. L'outil microfluidique en continu s'impose désormais comme l'un des outils d'intensification de l'acquisition des données les plus pertinents et a l'avantage de préfigurer dès la paillasse les conditions opératoires du procédé final, accélérant ainsi le passage à l'industrialisation.

Outre l'aspect acquisition de données, les outils microfluidiques ouvrent des voies d'accès à de nouveaux produits.

Les microréacteurs sont devenus un outil clé pour l'acquisition de l'information pertinente avant le passage à l'échelle pilote car ils offrent la possibilité de réaliser un grand nombre d'expériences à partir d'une quantité très faible de produit, et une très bonne maîtrise des écoulements et des transferts (matière et chaleur).

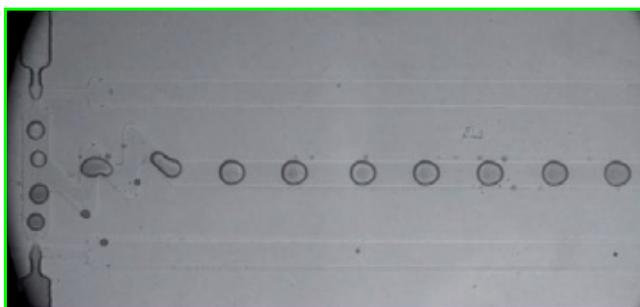


Figure 3 - Suivi du mélange interne après la coalescence de deux gouttes de concentrations différentes.

Dans de tels systèmes, il est alors possible de mettre en place des systèmes de mesures chimiques optiques (Raman, UV, proche infrarouge – NIR) ou thermiques (microcalorimétrie, caméra thermique), couplés à de la microscopie. En régime permanent, l'information est obtenue en intégrant le signal à une position donnée (donc à un temps donné, car la variable spatiale se substitue à la variable temporelle).

Ces technologies permettent ainsi la mise en place d'expériences préliminaires, sur de petites quantités de produits [7-9] (figure 3). Ces expériences préliminaires servent alors de guide (« go/nogo ») sur l'information nécessaire à obtenir pour dimensionner l'appareil final. Il est ainsi possible de déterminer quel est le niveau de dégagement de chaleur obtenu, les ordres de grandeur de la cinétique, ainsi que l'apparition de réactions secondaires indésirables (et souvent ignorées par le protocole batch). Dans un second temps, une fois le domaine expérimental et les principaux phénomènes identifiés, une acquisition plus précise peut être mise en place dans le même type d'outils.

Émulsions microfluidiques pour la synthèse de particules de polymères microstructurées

Une forte compétence a été développée dans la synthèse et la caractérisation de particules de polymères microstructurées, de taille comprise entre quelques micromètres et plusieurs centaines de micromètres, à partir d'émulsions microfluidiques. Par particules de polymères microstructurées, on entend des particules de polymères dont l'arrangement ou la

répartition des phases polymères en présence montre une structuration à l'échelle micrométrique. Par émulsions microfluidiques, on entend des dispersions liquide-liquide dont au moins l'une des phases est constituée de microgouttes polymérisables. Ces émulsions sont générées grâce à des systèmes microfluidiques dont l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre de la centaine de micromètres [10-12]. L'idée maîtresse de ce projet est d'utiliser les potentialités de ces systèmes microfluidiques quant à la génération de microgouttes monodisperses (coefficient de variation typiquement inférieur à 5 %), leur manipulation individuelle, et enfin leur coalescence et scission contrôlées, pour synthétiser des particules de polymères microstructurées.

Plusieurs dispositifs microfluidiques à flux co-courants, basés sur l'utilisation de capillaires de très faible diamètre (50-150 μm), ont été mis au point pour la génération d'émulsions polymérisables simples, binaires ou doubles (figure 4). La fabrication de ces dispositifs est simple et ne requiert aucun environnement particulier. Une fois générées, ces émulsions sont polymérisées par irradiation UV ou thermiquement pour donner naissance à une très grande variété de particules microstructurées de taille, distribution en taille, composition et morphologie contrôlées (figure 5).

Réacteurs

Une grande partie des travaux de recherche dans les laboratoires concernent les réacteurs chimiques, dont trois grands types sont actuellement développés : les réacteurs échangeurs, les réacteurs catalytiques et les réacteurs de polymérisation.

Réacteurs échangeurs

Dans la panoplie de ressources technologiques, l'échangeur-réacteur multifonctionnel occupe une place privilégiée, dans la mesure où l'innovation a consisté ici à détourner la technologie compacte d'échangeur à plaques, éprouvée industriellement pour le transfert thermique et donc bien connue des utilisateurs, en ayant le souci d'établir des règles de conception et de dimensionnement [13-14].

Dans les technologies qui nous intéressent, l'accent est mis sur des rapports surface/volume qui conduisent nécessairement à une relative miniaturisation des volumes

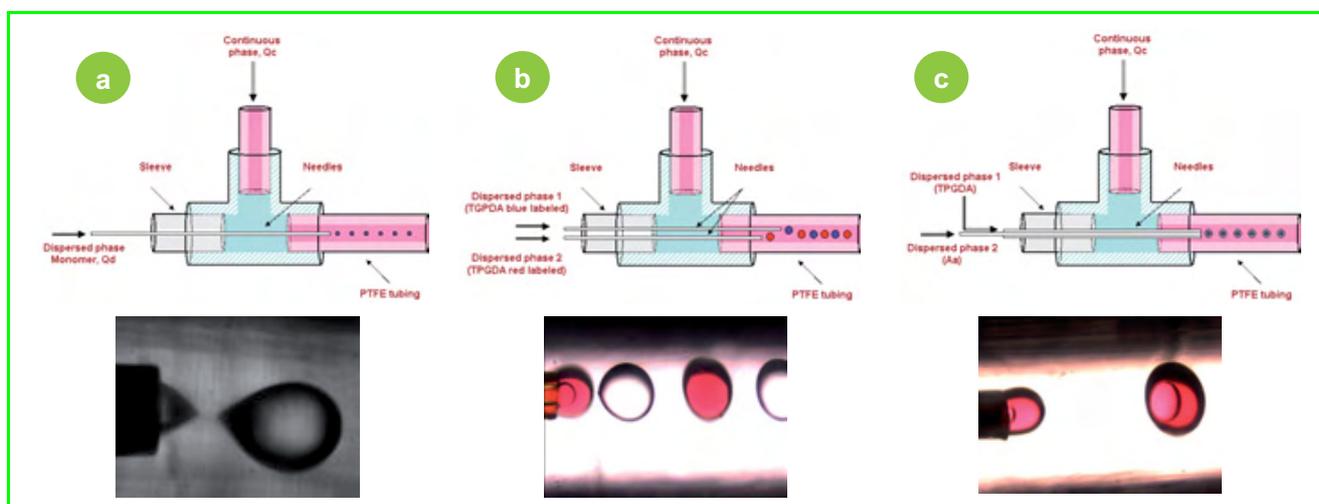


Figure 4 - Schémas de principe des différents systèmes à flux co-courants utilisés pour la génération d'émulsions (a) simple, (b) binaire et (c) double, et les images optiques des gouttelettes générées (en bas).

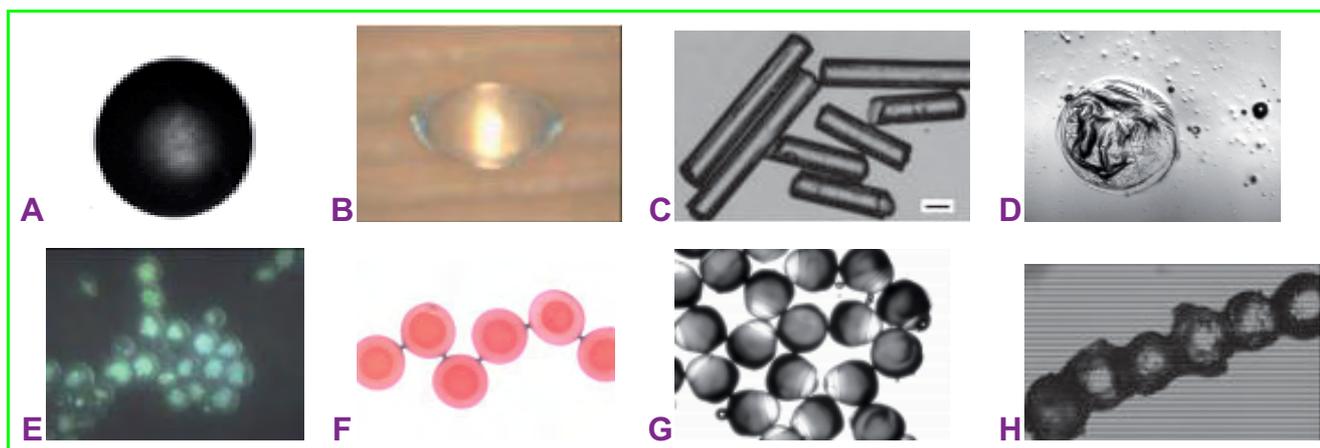


Figure 5 - Exemples de particules de polymères synthétisées : billes (A), particule sphérique à déformation anisotropique (B), bâtonnets (C), capsules (D), particules composites organique-inorganique (E), particules cœur-écorce (F), particules janus (G), collier de perles de polymère (H).

réactionnels, dans lesquels on a désormais à faire face à des régimes d'écoulement plutôt laminaires, voire transitionnels. Les verrous scientifiques sont alors les suivants :

- Comment garantir le caractère piston de l'écoulement en régime laminaire ?
- Comment assurer des cinétiques rapides de mélange et d'échange thermique sans avoir recours à la turbulence ?

On va donc rechercher comment le chaos, l'intermittence ou les conditions de paroi permettent d'accélérer les taux de disparition des gradients de scalaires (concentration, température). Notre préoccupation est de proposer des dessins originaux de canaux ou d'internes de façon à reproduire les champs de vorticités de l'écoulement propices aux cinétiques (de micro- et macromélange) recherchées. Les canaux ondulés permettent ainsi de créer des vortex de Dean extrêmement favorables à l'intensification des transferts et du mélange, même en régime laminaire. Parmi les autres verrous scientifiques, la question de l'extrapolation en est un à part entière. Appliqué à la technologie spécifique d'échangeur-réacteur, le principe de la parallélisation connu sous le terme de numbering-up reste pertinent pour une dizaine de plaques en parallèle. Pour parvenir à des débits plus importants, l'extrapolation d'échelle doit être faite de manière judicieuse afin de ne pas trop dégrader les performances d'échange de chaleur. À l'heure actuelle, nous sommes en train d'étudier, avec l'appui de mécaniciens des fluides, des dessins de canaux en 3D capables d'assurer des conditions chaotiques de l'écoulement qui, à l'extrapolation, permettent de maintenir l'intensification des transferts (chaleur et quantité de mouvement) recherchée (figure 6).

Le choix des matériaux et les contraintes d'élaboration (mise en forme, assemblage, traitement de surfaces) sont également cruciaux, les risques d'encrassement et de corrosion étant amplifiés de par les très grands rapports surface/volume. Ce choix doit être cependant également guidé par les contraintes de transfert thermique attendu. Or les

appareillages de production en chimie fine sont en majorité réalisés à base d'acier inoxydable, d'émail et/ou de verre. Ces matériaux classiques peuvent être sources de limitations dans l'optique d'une intensification de par leurs propriétés physiques et de tenue à la corrosion. Dans certains cas de chimies très réactives, il peut être intéressant de faire appel à d'autres types de matériaux, comme par exemple le carbure de silicium (SiC) qui offre des propriétés thermiques et de résistance chimique tout à fait exceptionnelles. En effet, les propriétés physiques du SiC, sa très forte conductivité thermique (170 W/m.K à l'ambiante, mais aussi dans une large gamme de températures) et sa résistance sous environnement corrosif prédisposent ce matériau pour des applications dans le domaine de la chimie intensifiée. Une nouvelle conception de réacteur-échangeur à plaques en SiC a été développée, en collaboration avec Boostec, une PME spécialiste du SiC. Un premier prototype a permis de réaliser avec succès quelques tests de faisabilité sur des réactions d'intérêt pour le compte de partenaires industriels (figure 7).

Le choix du matériau intervient aussi dans les questions de sécurité. De manière qui peut paraître contradictoire de prime abord, on a besoin d'avoir des matériaux à la fois aptes à évacuer rapidement l'exothermie des réactions pour éviter l'emballement du milieu réactionnel, mais aussi capables de l'absorber efficacement pour éviter de propager le risque à l'extérieur de l'appareil. Cet état de fait est en partie piloté par les phénomènes de conduction instationnaire, régis par une loi du type $b\sqrt{t} \approx Cte$, où b désigne l'effusivité⁽¹⁾ du matériau ($b = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot C_p}$). Plus l'effusivité est grande, plus le matériau impose à la fois sa température et sa dynamique au milieu qui est à son contact. La comparaison des valeurs des effusivités de divers matériaux standards, rappelées dans le tableau 1, montre tout l'intérêt d'un matériau tel que le SiC.

Le principe même de l'échangeur-réacteur offre alors des perspectives séduisantes d'assemblage de plaques réalisées en divers matériaux de façon à pouvoir répondre



Figure 7 - Réacteur-échangeur à plaques en SiC (prototype).

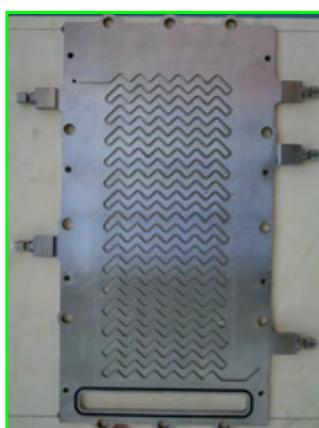


Figure 6 - Plaque d'écoulement constitutive d'un réacteur-échangeur en SiC (prototype).

Tableau I - Comparaison des valeurs des effusivités de divers matériaux standards.

Matériau	SiC	Acier	Verre
b ($J.s^{-1/2}.m^{-2}.K^{-1}$)	20 000	8 000	1 500

aux exigences de sécurité, aussi bien sur le plan de la dynamique que sur celui de l'inertie thermique.

Réacteurs catalytiques

Les réacteurs microstructurés polyphasiques présentent des structurations à l'échelle de quelques micromètres pour l'expérimentation de laboratoire, et à terme, pour l'intensification des procédés catalytiques stationnaires ou embarqués.

La simple réduction des dimensions spatiales d'un milieu réactif peut donc rendre non limitants certains phénomènes physiques vis-à-vis de la réaction chimique catalysée. Cette conclusion est la motivation principale pour l'intensification des procédés par utilisation de réacteurs structurés à l'échelle de quelques millimètres (mésostructuration), ou inférieure au millimètre (microstructuration). La chimie catalysée ou non, débarrassée ainsi des processus physiques limitants, revient au centre du procédé. Dès lors, l'amélioration de cette chimie conduirait directement à l'amélioration du procédé. Ce rêve, formulé plutôt par la communauté du génie chimique, n'est cependant traduit dans la réalité industrielle que pour un nombre extrêmement réduit d'exemples (synthèse de chimie fine chez Merck, oxydation sélective du propène chez Degussa...). Cependant, toutes les grandes entreprises de la chimie ont développé soit en interne, soit en collaboration, des recherches dans ce sens.

Dès 1999, la conception, la caractérisation et le fonctionnement de composants microstructurés pour des applications en réactions polyphasiques ont été entrepris [15-17]. N'ayant pas mission à intégrer des compétences en fabrication de composants microstructurés, un partenariat régional et international a été développé avec des équipes spécialisées comme l'Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM), le Central Research Laboratory de Londres, le Forschung Zentrum Karlsruhe (FZK) et le CEA-LETI de Grenoble. Les enjeux scientifiques et technologiques spécifiques des réacteurs microstructurés catalytiques concernent les points suivants :

- enduction de catalyseur solide en couche mince,
- contrôles et mesures adaptés aux très faibles débits et aux faibles volumes,
- démonstration des performances comme outils de laboratoire,
- démonstration comme outil de production.

Microréacteur G/S pour la génération d'hydrogène

Cette étude menée en collaboration avec le Laboratoire des Procédés en milieu granulaire de l'École des Mines de Saint-Étienne et le CEA-LETI de Grenoble vise à mettre en œuvre des microréacteurs en silicium, initialement conçus pour des applications en biologie, dans une réaction catalytique permettant de produire de l'hydrogène. La réaction choisie est la déshydrogénation du méthylcyclohexane. Les défis relevés pour cette étude ont concerné plusieurs points : le dépôt de catalyseur sur la microstructure, le chauffage du réacteur, la connectique du réacteur, et la mesure de la production chimique.

Dans le cadre du projet européen KEMICC, un contacteur gaz-liquide microstructuré a été conçu en utilisant le concept des réacteurs à film tombant en partenariat avec l'IMM (figure 8). Ce contacteur devait répondre aux contraintes de la chimie proposée – les hydrogénations catalytiques asymétriques –, c'est-à-dire des temps de séjour d'au moins quelques minutes, un encourt de réactifs faible (dizaine de μg) pour des liquides de type solvant organique et dans une gamme de pression large (1 à 5 MPa). Le dispositif retenu propose un film liquide tombant guidé par un microcanal de section largeur x profondeur 300 x 100 μm gravé sur un cylindre en acier. Grâce à cet enroulement, une longueur du canal de 50 cm est atteinte pour un volume réactionnel de 13 μL . Cette longueur associée à un angle de chute du film liquide de 27° conduit à un temps de séjour du liquide de 3 min pour un liquide très peu visqueux tel que le méthanol pour un encombrement réduit. Pour des opérations sous hydrogène, le cylindre est placé dans un compartiment en acier. Les systèmes d'introduction et de sortie du liquide ont fait l'objet d'une conception particulière pour éviter la formation de gouttes.



Figure 8 - Microcontacteur gaz-liquide à film tombant.

Le travail a porté sur l'évaluation de ce dispositif pour des hydrogénations asymétriques. Les critères cibles ont généralement été atteints avec en particulier des tests réalisés avec 0,1 μg de catalyseur.

Microcontacteur gaz-liquide et gaz-liquide-solide à grille microstructurée

Dans le cadre du projet européen KEMICC, un microcontacteur à grille a été conçu en partenariat puis fabriqué par des partenaires anglais du projet (CRL). Le dispositif comporte deux cavités de 100 μL de volume et de 100 μm de profondeur, séparées par une feuille de nickel comportant des trous de 5 μm avec un taux d'ouverture de 20 % – soit, à titre anecdotique, 2 225 000 ouvertures (figure 9). Il permet un contact entre deux phases fluides, gaz-liquide ou liquide-liquide, sans mélange, les forces capillaires s'exerçant au niveau des ouvertures étant suffisamment fortes pour permettre une régulation des pressions dans les deux cavités. La faible épaisseur du film liquide (100 μm) alliée à une aire d'interface importante (environ 2 000 m^2/m^3) doit potentiellement conduire à un transfert efficace des réactifs. Un système de vannes permet d'opérer en système ouvert ou fermé sur le liquide, ce qui offre une gamme de temps de séjour très large (de 30 s à 2 h) et permet d'étudier des réactions très variées.

L'un des objectifs a été d'évaluer ce dispositif pour des réactions gaz/liquide et gaz/liquide/solide [15]. Les caractéristiques de transfert gaz/liquide du réacteur ont été déterminées via la mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation de l' α -méthylstyrène. Le coefficient volumétrique de transfert externe $G/L + L/S$ ($K_L a$) est de l'ordre de 2 à 3 s^{-1} , donc plutôt meilleur que les autoclaves « classiques » de laboratoire. Le réacteur a pu être mis en œuvre avec succès dans les applications suivantes :

- l'hydrogénation asymétrique (G/L) du Z-acétamidocinnamate de méthyle catalysée par un complexe du rhodium ;

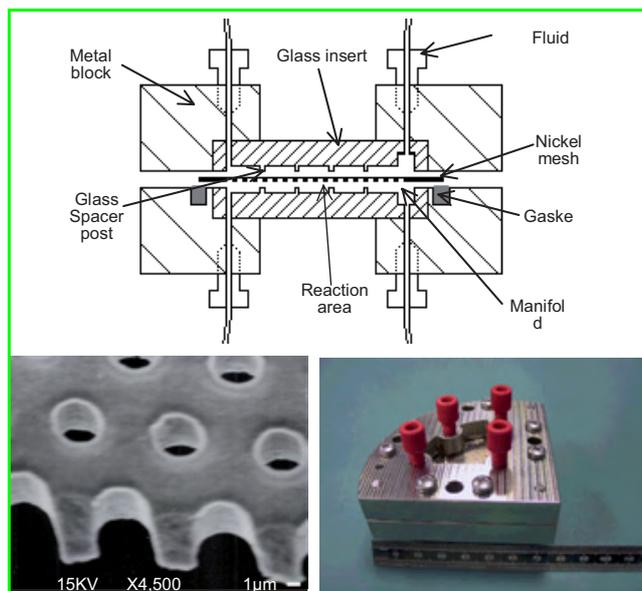


Figure 9 - Dessin en coupe du dispositif et photographies montrant la feuille de nickel microstructurée et le contacteur monté et équipé des connectiques.

l'objectif était de tester une variété de ligands du rhodium (voir le paragraphe « hydrogénation asymétrique ») ;

- l'hydrogénation asymétrique (G/L/S) du pyruvate d'éthyle catalysée par du $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifié par des inducteurs chiraux ; l'objectif était de montrer qu'il est possible de tester une variété d'inducteurs chiraux en continu et sans qu'il soit nécessaire de démonter le réacteur.

Ce réacteur est, à notre connaissance, l'un des seuls micro-réacteurs qui permettent de mettre en œuvre des réactions G/L/S, et le seul à pouvoir opérer à de fortes pressions (4,5 MPa). Il permet d'étudier des systèmes catalytiques variés avec une très faible consommation de réactifs et/ou catalyseurs (10 μg).

Microcontacteur gaz-liquide « in silico » : vers les hautes pressions et températures

Il s'agit d'examiner les possibilités de structuration d'un réacteur d'oxydation gaz-liquide afin d'en augmenter le rendement, de limiter les risques d'explosion, et d'étendre le domaine d'investigation expérimentale au laboratoire. Cette étude est effectuée en partenariat avec le LETI, qui fournit des microstructures en silicium dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de la centaine de micromètres. La réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (« olone »), intermédiaires dans la chaîne nylon, a été utilisée pour cerner les conditions expérimentales dans lesquelles seront réalisés les premiers tests. Les microstructures en silicium sont réalisées de telle manière à :

- stabiliser l'interface gaz-liquide par le jeu des forces capillaires,
- contrôler rigoureusement la température du milieu,
- assurer une expérimentation en toute sécurité,
- offrir une surface suffisante pour favoriser la recombinaison des radicaux responsables de l'explosion du mélange gazeux dans les conditions d'un réacteur macroscopique utilisé au-delà de la limite d'explosivité.

Les deux premières générations de microcomposants ont été conçues sur le principe du contacteur à film dans

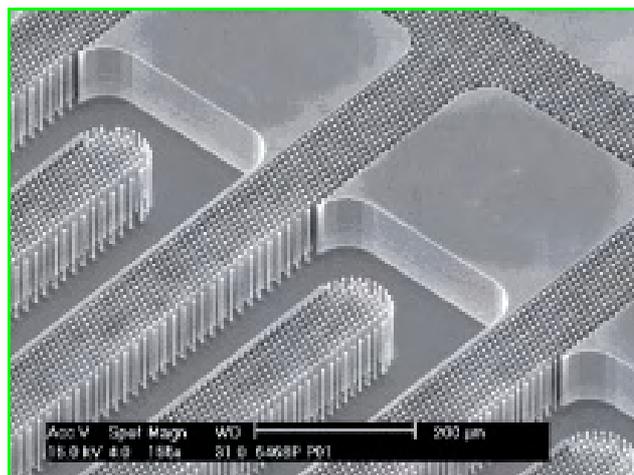


Figure 10 - Canaux structurés (gravure silicium) pour le contact gaz-liquide.

lequel les phases gaz et liquide s'écoulent parallèlement dans des canaux (taille caractéristique transversale : 100 μm) gravés dans le silicium (figure 10). Ces canaux sont recouverts d'une plaque de pyrex scellée qui assure l'étanchéité du composant. La stabilisation de l'interface repose sur la bonne utilisation des forces capillaires qui sont prédominantes à ces faibles dimensions. Les ménisques d'interface se stabilisent soit au niveau de piliers verticaux (génération 1, figure 11), soit sur une grille perforée de micro-ouvertures (génération 2) à l'image des réacteurs type « mesh ». En ce qui concerne les composants de génération 1, l'expérience a montré que le traitement hydrophobe de la surface interne des canaux fluidiques permet d'orienter efficacement l'écoulement de solution aqueuse jusqu'à des débits voisins de 100 μL/min. La nécessité de trouver un traitement de surface adapté aux fluides organiques limite actuellement l'utilisation de ces réacteurs. Une nouvelle génération de composants silicium a été conçue au laboratoire puis réalisée par le CEA-LETI.

Parallèlement aux travaux expérimentaux [17], une partie des activités de recherche concerne la validation de la mécanique des fluides numériques (MFN) comme outil d'aide à la conception de réacteurs microstructurés multiphasiques. Les calculs de validation ont montré une bonne adéquation entre la théorie et les résultats numériques, notamment en ce qui concerne le temps d'établissement des forces capillaires et la différence de pression capillaire de part et d'autre des interfaces gaz-liquide. La simulation de l'écoulement d'eau dans les composants de première génération a elle aussi donné des résultats satisfaisants et s'avère comparable aux observations expérimentales en termes de répartition des

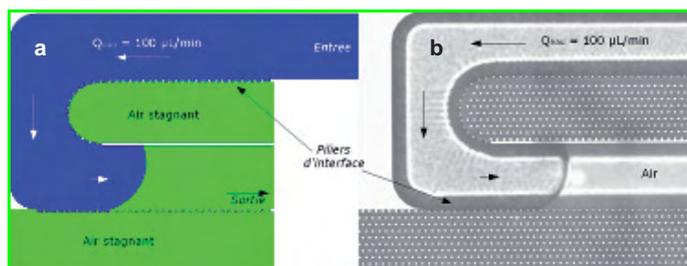


Figure 11 - Écoulement d'eau dans les composants de première génération. Comparaison simulation de mécanique des fluides numériques MFN (a) et expérience (b).

phases et de vitesse de progression dans les canaux, comme le montre la *figure 11*.

Récemment, un composant de ce type a été testé pour la réaction d'oxydation du cyclohexane à 200 °C sous 2 MPa, avec un régime d'écoulement de Taylor relativement stable. Les composants en silicium étant généralement réservés soit à des applications en sciences de la vie, soit aux réactions gaz-solide, ce résultat constitue, à notre connaissance, une *première mondiale* pour les réactions gaz-liquide.

Le diagramme de la *figure 12* montre que l'on peut par simple visualisation optique du composant suivre l'évolution de la réaction chimique se déroulant à 200 °C sous environ 3 MPa de pression totale, et avec une phase gaz composée d'un mélange hydrocarbure/oxygène en quantité comparable et donc en plein milieu de la zone d'explosivité. Ce composant sur silicium présentant un canal de 300 µm de section permet ainsi d'examiner la chimie de l'oxydation du cyclohexane dans des conditions extrêmes, à faibles coûts et en toute sécurité.

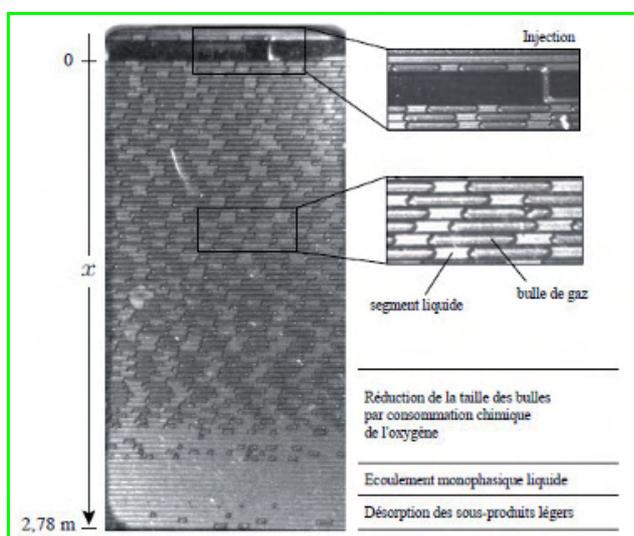


Figure 12 - Évolution de la taille des bulles le long d'un réacteur gaz-liquide à train de bulles.

Étude de la réaction de fluoration par le fluor moléculaire

La fluoration directe de composés organiques n'est actuellement pas employée dans des unités commerciales en raison de la grande réactivité du fluor, allant de pair avec des risques d'emballement et de faibles sélectivités. L'objectif de cette étude était de démontrer la faisabilité de cette voie de synthèse dans un outil de laboratoire approprié et d'en définir les conditions opératoires optimales.

Un réacteur à film tombant microrainuré équipé d'un échangeur de chaleur intégré (conçu à l'IMM) a été utilisé (*figure 13*). Le rainurage permet de générer des films ruisselants extrêmement minces allant de pair avec des débits de réactif liquide faibles et permettant de travailler à fortes conversions tout en restant dans des conditions de sécurité satisfaisantes.

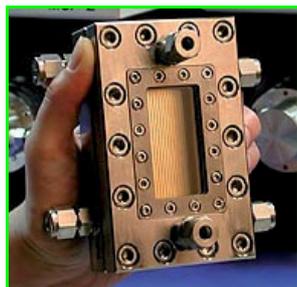


Figure 13 - Microréacteur à film tombant pour la fluoration directe d'un aromatique.

Ce réacteur expérimental a été caractérisé en termes de distribution des temps de séjour de la phase gazeuse, de transfert de matière gaz-liquide et de transfert de chaleur. Parallèlement, une installation de laboratoire hautement sécurisée et centrée sur le microréacteur a été mise en œuvre. Dans cette installation, la fluoration directe d'un composé organique choisi par notre partenaire industriel a été étudiée. Un plan d'expériences a été réalisé permettant d'étudier l'influence de quatre paramètres indépendants : la température du film, la composition du liquide, la composition du gaz et le rapport stœchiométrique des alimentations en réactif liquide et gazeux. Dans toutes les expériences, les fluorations avaient lieu à l'interface gaz-liquide. Malgré des cinétiques extrêmement rapides, un mécanisme réactionnel de type substitution nucléophile a pu être identifié et nous avons pu démontrer que la fluoration directe était très sélective.

Réacteurs intensifiés par pilotage local Étude d'un réacteur microstructuré pour l'électrosynthèse organique

Une étude théorique préliminaire a permis de montrer comment une segmentation de l'électrode de travail, associée à la réduction de la distance inter-électrodes, permet de concevoir un réacteur d'électrosynthèse organique à haute conversion et à une seule passe. Cette façon de procéder permet non seulement de simplifier le schéma global des procédés d'électrosynthèse organique en évitant le recyclage des réactifs, mais conduit également à une intensification de la réaction au sein du réacteur électrochimique.

Dans le cadre du programme européen IMPULSE, un réacteur pilote a été conçu puis fabriqué en collaboration avec l'IMM (*figure 14*). Il s'agit d'un réacteur à plaques d'une longueur de 10 cm et d'une distance inter-électrodes de 100 µm, équipé de dix anodes électriquement indépendantes placées en série. L'électrosynthèse sélectionnée pour étudier les performances du réacteur d'étude est la diméthoxylation anodique du 4-méthoxy-toluène [18]. La synthèse procède par deux étapes de méthylation successives et peut se poursuivre par une troisième méthylation, non désirée. Dans un premier temps, les cinétiques des trois réactions consécutives ont été déterminées expérimentalement sur un dispositif classique à électrode tournante. Ensuite, le fonctionnement du réacteur expérimental a été modélisé, ce qui a permis de montrer que ses performances dépendaient de seulement trois nombres adimensionnels indépendants. Le modèle a été validé avec succès par l'étude expérimentale menée dans le réacteur d'étude. Actuellement, nous testons un autre réacteur dans le cadre d'un travail postdoctoral ; il permet de travailler à des pressions très élevées afin de limiter l'impact défavorable de la forte génération d'hydrogène.

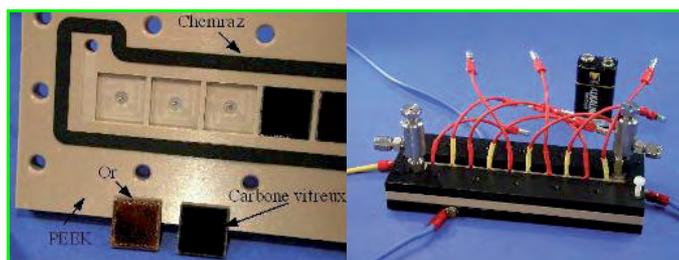


Figure 14 - Réacteur d'électrosynthèse organique ; à gauche : vue des électrodes (gauche).

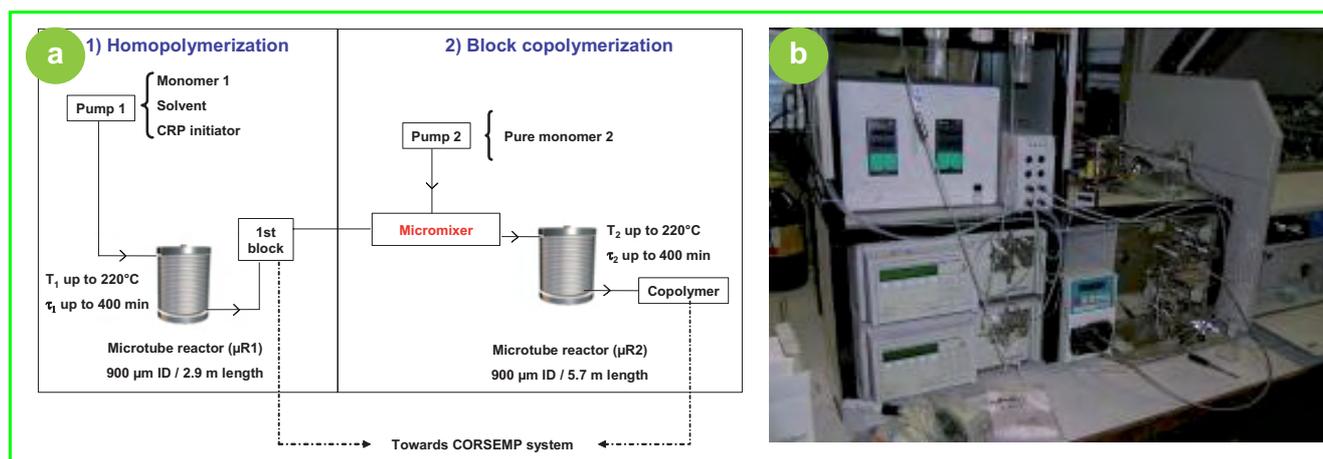


Figure 15 - Principe de la plate-forme de microprocédé pour la synthèse en continu de copolymères (a) et image de la plateforme (b).

Microréacteurs de polymérisation

Les caractéristiques des microréacteurs énumérées précédemment peuvent permettre d'améliorer de façon significative le contrôle des réactions de polymérisation [20]. En effet, ces dernières peuvent être très exothermiques puisque certaines enthalpies de réaction atteignent jusqu'à -100 kJ.mol^{-1} . Elles peuvent également être fortement tributaires des transports diffusionnels de matière, car d'une part, les cinétiques mises en jeu sont très rapides, et d'autre part, la viscosité du milieu réactionnel peut augmenter jusqu'à sept ordres de grandeur, comme dans le cas des procédés en masse (cas des polymérisations en chaîne et par étape). En conséquence, l'utilisation de ces microréacteurs permet d'éviter, ou tout au moins de réduire significativement, l'emballement thermique du réacteur et l'effet Trommsdorff. Ces deux phénomènes affectent de façon notable la masse molaire et la distribution des masses du polymère synthétisé – en augmentant l'indice de polymolécularité –, et entraînent ainsi une perte de contrôle de la synthèse macromoléculaire.

Les macromolécules, dans leur infinie diversité, continuent d'être le siège d'une recherche soutenue visant à synthétiser des polymères ayant de nouvelles architectures, ou à améliorer le contrôle de leur masse molaire et de leur distribution de masse. Dans cette quête, les microréacteurs s'affirment comme de nouveaux outils très performants permettant la synthèse en continu d' homo- et de copolymères à l'architecture contrôlée.

Dans cette optique, le LIPHT à Strasbourg a développé une plate-forme intensifiée de microprocédé de polymérisation pour la synthèse continue et la caractérisation en ligne de (co)polymères (figure 15). La partie synthèse de cette plate-forme comporte un ou plusieurs microréacteurs tubulaires ayant un diamètre interne de $900 \mu\text{m}$ enroulés autour d'un moyeu en acier et éventuellement un ou plusieurs micromélangeurs qui assurent le mélange des réactifs ou, dans le cas de la synthèse de copolymères à blocs, le mélange entre la solution visqueuse du premier bloc et le comonomère liquide (figure 15a). La partie caractérisation de cette plate-forme (figure 15b) est constituée d'une chromatographie d'exclusion stérique directement branchée en sortie des microréacteurs, qui permet ainsi de suivre en temps quasi réel l'évolution des masses molaires et de leur distribution.

Cette plate-forme a été utilisée avec succès pour la synthèse de bibliothèques de macromolécules d'architecture contrôlée (linéaire, à blocs, hyperbranchée) et pour des méthodes

de polymérisation radicalaires (conventionnelles ou contrôlées). Appliquée à la synthèse de copolymères à blocs de type poly(butylacrylate)-bloc-poly(styrène) (PBA-*b*-PS) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, cette plate-forme a permis d'étudier l'influence des dimensions du micromélangeur mais également de son principe de mélange, jonction en Té (BL) ou multilamination (ML), sur le contrôle de la distribution des masses molaires du copolymère synthétisé. Afin d'évaluer l'apport des outils microstructurés (réacteur et mélangeur), les résultats ont été en outre comparés avec ceux obtenus à l'aide d'un procédé discontinu utilisant un réacteur fermé (BR) [19]. Les résultats ont montré que le microréacteur tubulaire couplé au micromélangeur à multilamination permet l'obtention de copolymères dont l'indice de polymolécularité est significativement plus faible (figure 16a). Par ailleurs, il a été montré que cet indice suit une loi affine en fonction du nombre de Reynolds relatif (Re') caractéristique de l'écoulement au sein des micromélangeurs (figure 16b), la pente de cette droite diminuant au fur et à mesure que le flux molaire du comonomère augmente. Ce dernier résultat montre clairement qu'un paramètre aussi global que l'indice de polymolécularité est grandement affecté par les conditions de procédés et notamment par les dimensions et la nature du micromélangeur.

Contacteurs et séparateurs

L'intensification des procédés par microstructuration trouve également des applications dans le domaine des contacteurs, avec en particulier des objectifs de miniaturisation. Un type d'application développé au LSGC Nancy concerne l'épuration des composés organiques volatils (COV) de l'air pour les PME et PMI. Si les rejets émis individuellement sont faibles en volume et en intensité de pollution, la grande diversité et les dispersions de ces activités font néanmoins que la globalité des rejets est considérable. Les procédés microstructurés d'absorption et de distillation offrent une voie intéressante pour traiter les effluents en vue de la récupération des COV. Le travail effectué a consisté à développer un procédé de traitement de gaz par absorption de COV dans un liquide de lavage adapté, suivie d'une distillation du couple COV-liquide de lavage afin de régénérer le liquide de lavage dans le procédé et de valoriser le COV. Ces deux opérations s'effectuent dans des appareils microstructurés pour intensifier les transferts de chaleur et de matière entre les différentes phases et miniaturiser l'installation.

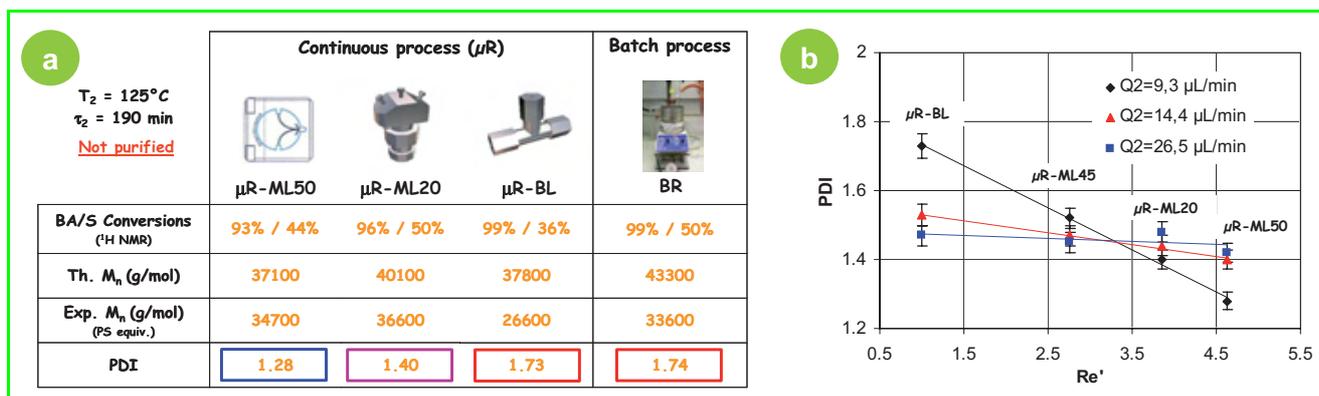


Figure 16 - (a) indice de polymolécularité (PDI) du copolymère PBA-b-PS obtenu en microprocédé continu (μR) avec deux micromélangeurs à multilamination ($\mu\text{R-ML}$) ou une simple jonction T ($\mu\text{R-BL}$) et en procédé discontinu dans un réacteur fermé (BR). (b) Variation de l'indice de polymolécularité (PDI) avec les nombres de Reynolds relatifs caractérisant les différents micromélangeurs pour plusieurs débits de comonomère (Q2).

Dans le cas où le rapport de débits volumiques gaz/liquide est grand, c'est-à-dire où une petite quantité de solvant suffit pour traiter les grands volumes d'air, l'absorption à film tombant sur une plaque microrainurée permet de miniaturiser le procédé en augmentant le flux de matière transféré par unité de volume. En effet, il est possible de travailler avec un film liquide très mince et de diminuer ainsi d'une part le taux de solvant et d'autre part, la résistance au transfert de matière.

Procédé microstructuré propre et sûr couplant l'absorption et la distillation pour le traitement de COV

Un absorbeur à film tombant utilisant une plaque microrainurée a été développé. Le solvant ruisselle sur la plaque par gravité alors que le gaz circule à contre-courant (absorption du perchloroéthylène (PCE) par le di(2-éthylhexyl adipate) (DEHA)). L'expérimentation du microabsorbeur a montré la faisabilité de l'absorption du PCE par le DEHA avec l'obtention d'efficacité d'épuration du gaz comparables à celles des procédés classiques (jusqu'à 97 %) sur un contacteur de seulement 6 cm de long. Les études expérimentales et théoriques associées de l'influence des paramètres géométriques du contacteur sur les performances de l'absorption montrent qu'il est possible de réduire encore substantiellement les dimensions de l'appareil, tout en conservant des performances très élevées.

Distillateur microstructuré : intensification des transferts de chaleur et de matière

La fabrication des garnissages microstructurés permet de former et de stabiliser des films liquides très minces en évitant la formation de zones sèches. L'aire interfaciale spécifique et l'efficacité de transfert de matière entre les deux phases liquide et gaz sont alors augmentées par rapport à un support classique. L'étude entreprise vise à concevoir et étudier le fonctionnement d'unités de distillation basées sur des films tombants ou d'autres modes de contact. La compacité des équipements peut présenter des inconvénients majeurs : la force motrice de gravité, indispensable à la séparation des phases, risque d'être très faible ; la grande conductivité thermique du matériau (métal) peut induire une homogénéité thermique du système au détriment de la gestion de gradients thermiques indispensable à une séparation efficace des constituants.

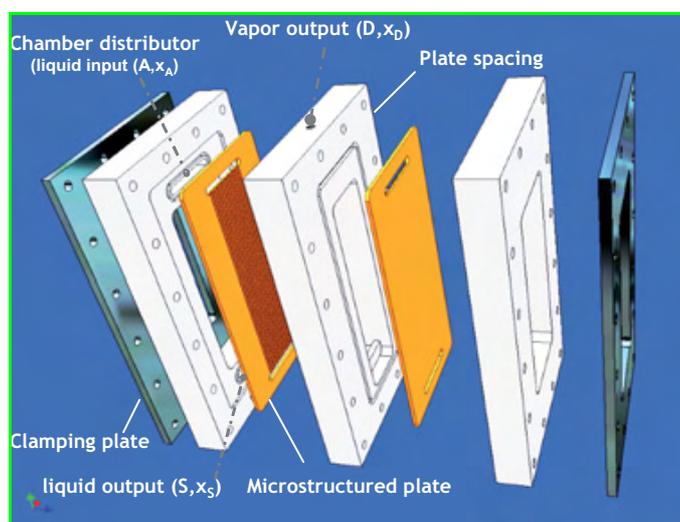


Figure 17 - Vue éclatée d'une unité de distillation à plaques doubles.

La forme géométrique de l'appareil est donc un paramètre essentiel à son bon fonctionnement (figure 17).

Conclusions

L'application des systèmes microstructurés pour l'intensification des procédés industriels nécessite évidemment de relever un certain nombre de défis, parmi lesquels la possibilité de traiter d'une part des débits importants et d'autre part des fluides visqueux et chargés. Pour autant, les équipes universitaires sont conscientes du fait que les travaux de la recherche académique contribuent à l'innovation à la condition qu'ils fassent l'objet d'un transfert de savoir-faire ou de technologie au bénéfice du secteur industriel. Dans cette chaîne continue de l'innovation, et avant le transfert technologique et l'industrialisation par les structures *ad hoc*, intervient une étape cruciale de démonstration pour valider les concepts résolument novateurs développés dans les laboratoires de recherche publique.

La prise en compte de cette étape est à l'origine de la création d'une plate-forme en 2007 : la Maison Européenne des Procédés Innovants (MEPI) à Toulouse. Un de ses points forts est de pouvoir combiner en un lieu unique des compétences pluridisciplinaires et des équipements de diverses natures, objets de programmes de R & D menés dans les laboratoires, sans être tributaires d'une relation client/

fournisseur forcément réductrice dans un processus d'innovation. La MEPI est une plate-forme technologique dédiée aux essais pilotes. De fait, elle constitue un exemple de partenariat public-privé associant étroitement universitaires, équipementiers et industriels et impliquant fortement l'État et les collectivités territoriales. La MEPI est le lieu où s'élaborent les échantillons de produits (de l'ordre de quelques grammes au kg) et les procédés du futur, en faisant appel à des méthodes et des moyens qui soient en rupture avec les pratiques usuelles, et dans des conditions de sécurité et d'environnement propres à un site industriel.

Pour les laboratoires de génie des procédés associés aux écoles de la Fédération Gay-Lussac, ces plates-formes technologiques constituent un point fort de leurs actions de recherche vers le domaine industriel, mais aussi une source d'inspiration de recherche plus fondamentale initiée de problèmes technologiques ou sociétaux.

Note et références

- (1) L'effusivité thermique d'un matériau caractérise sa capacité à échanger de l'énergie thermique avec son environnement.
- [1] Commenge J.-M., Falk L., Corriou J.P., Matlosz M., Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28(4), p. 446.
- [2] Benaissa W., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Elgue S., Demissy M., Evaluation of an intensified continuous heat-exchanger reactor for inherently safer characteristics, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2008**, 21(5), p. 528.
- [3] Benaissa W., Elgue S., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Demissy M., Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2008**, 6, p. 1542.
- [4] Lomel S., Falk L., Commenge J.-M., Houzelot J.L., Ramdani K., The microreactor: a systematic and efficient tool for the transition from batch to continuous process?, *Chem. Eng. Res. & Des.*, **2006**, 84(A5), p. 363.
- [5] Luo L., Tondeur D., Optimal distribution of viscous dissipation in a multi-scale branched fluid distributor, *Int. J. Therm. Sci.*, **2005**, 44, p. 1131.
- [6] Saber M., Commenge J.-M., Falk L., Rapid design of multi-scale networks with minimum flow maldistribution, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2009**, 48(3), p. 723.
- [7] Sarrazin F., Prat L., Casamatta G., Joanicot M., Gourdon C., Christobal G., Mise en œuvre de micro-réacteurs à l'échelle de micro-gouttes : caractérisation du mélange, *La Houille Blanche*, **2006**, 3.
- [8] Rosenfeld C., Serra C., Brochon C., Hadziioannou G., High temperature nitroxide-mediated radical polymerization in a continuous microtube reactor: towards a better control of the polymerization reaction, *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, p. 5245.
- [9] de Bellefon C., Tanchoux N., Caravieilh S., Grenouillet P., Hessel V., Microreactors for dynamic high throughput screening of fluid-liquid catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(19), p. 3442.
- [10] Ohm C., Serra C., Zentel R., A continuous flow synthesis of micrometer-sized actuators from liquid crystalline elastomer, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, p. 1.
- [11] Chang Z., Serra C., Bouquey M., Prat L., Hadziioannou G., Co-axial capillaries microfluidic device for synthesizing size- and morphology-controlled polymer core-polymer shell particles, *Lab. Chip.*, **2009**, 9, p. 3007.
- [12] Serra C.A., Chang Z., Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31(8), p. 1099.
- [13] Di Miceli Raimondi N., Prat L., Gourdon C., Cognet P., Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid-liquid slug flow, *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63(22), p. 5522.
- [14] Anxionnaz Z., Cabassud M., Gourdon C., Tochon P., Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2008**, 47(12), p. 2029.
- [15] Abdallah R., Meille V., Shaw J., Wenn D., de Bellefon C., Gas-liquid and gas-liquid-solid catalysis in a mesh microreactor, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 372.
- [16] Meille V., Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 315, p. 1.
- [17] Leclerc A., Alame M., Schweich D., Pouteau P., Delattre C., de Bellefon C., Gas-liquid selective oxidations with oxygen under explosive conditions in a micro-structured reactor, *Lab on Chip*, **2008**, 8, p. 814.
- [18] Attour A., Rode S., Ziogas A., Matlosz M., Lopicque F., A thin-gap cell for selective oxidation of 4-methylanisole to 4-methoxy-benzaldehyde-dimethylacetal, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2008**, 38(3), p. 339.
- [19] Rosenfeld C., Serra C., Brochon C., Hadziioannou G., Influence of micromixer characteristics on polydispersity index of block copolymers synthesized in continuous flow microreactors, *Lab. Chip.*, **2008**, 8, p. 1682.
- [20] Serra C., Schlatter G., Sary N., Schönfeld F., Hadziioannou G., Free radical polymerization in multilaminated microreactors: 2D and 3D multiphysics CFD modelling, *Microfluid. Nanofluid.*, **2007**, 3(4), p. 451.



L. Falk

Laurent Falk (coordinateur)

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, ENSIC Nancy¹.

Claude de Bellefon

est directeur de recherche CNRS et dirige le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques à CPE Lyon².

Christophe Gourdon

est professeur au Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET Toulouse³.

Christophe Serra

est maître de conférences au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les hautes Technologies, ECPM-Université de Strasbourg⁴.

¹ LRGP, ENSIC Nancy, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

Courriel : laurent.falk@ensic.inpl-nancy.fr

² LGPC, CPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 82077, 69616 Villeurbanne Cedex.

³ LGC, ENSIACET Toulouse, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse.

⁴ LIPHT, ECPM-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex.



Nanosciences et nanotechnologies : santé et environnement

Philippe Barboux (*coordinateur*), Jean-Pierre Bonnet, Alain Durand, Sébastien Lecommandoux, Jean-François Le Meins, Jean-Marie Nedelec, Thierry Pauporté, Fabienne Pellé, Valérie Ravaine et Christophe Schatz

Résumé L'approche chimiste des nanotechnologies est appelée « bottom up ». Elle est basée sur l'assemblage d'objets fonctionnalisés à partir de précurseurs moléculaires. La synthèse se rapporte beaucoup au concept d'assemblages supramoléculaires de briques élémentaires dont les propriétés sont empruntées à différents systèmes. Dans le domaine des applications pour la santé, des nanoparticules minérales ou organiques peuvent être exploitées en imagerie médicale, optique ou magnétique, ou en vectorisation et relargage contrôlé de principes actifs. Cet article décrit la conception de tels systèmes ainsi que les méthodes d'ingénierie mises en place pour les fabriquer à l'échelle industrielle. Par ailleurs, l'assemblage structuré de nano-objets en céramiques texturées, matériaux hiérarchiques, couches minces ou revêtements actifs favorise les réactions de surface et la diffusion des réactifs. Ces systèmes « respirants » trouvent donc évidemment leur application dans le domaine de l'environnement avec des exemples d'applications pour le photovoltaïque et la dépollution.

Mots-clés Nanoparticules, nano-assemblage de polymères, imagerie médicale, vectorisation, cellules photovoltaïques à colorants.

Abstract **Nanosciences and nanotechnologies: health and environment**
The contribution of the chemist to nanotechnologies is the bottom-up approach, which consists in the assembly of functionalized objects from molecular precursors. The synthesis relies on the supramolecular assembly of elemental bricks, each contributing with a specific functionality. In the case of medical applications, mineral or organic nanoparticles find applications in optical or magnetic imaging as well as in therapy through controlled release and vectorization of drugs. This paper describes both the concept of synthesis and the process methods to elaborate these materials at the industrial scale. Moreover the structured assembly of nano-objects into textured ceramics, hierarchical materials, thin films or active coating favours both surface exchange and reactants diffusion. These systems with open structure find applications in energy conversion, photovoltaic and depollution.

Keywords Nanoparticles, polymer nano-assembly, imaging, drug vectorization, dye photovoltaic cell.

Tout le monde a en mémoire le film de science fiction de Richard Fleischer (1966), le voyage fantastique, où l'on miniaturise un petit sous-marin et tout un équipage humain à des tailles microniques pour voyager dans les artères d'un patient et l'opérer par l'intérieur. Ce film de divertissement serait le prototype idéal de ce que peut être l'approche descendante dite « top down » de la nanotechnologie où l'on prend un objet fonctionnel et on abaisse sa taille (exemple de la microfluidique, des micromoteurs, etc.). À cette différence qu'en nanotechnologie, il s'agit d'une échelle de dimension du nanomètre encore inférieure aux miniaturisations que l'on pouvait imaginer à l'époque. Là où le sous-marin microscopique combattait au corps à corps des entités cellulaires (hématies, globules blancs), les nano-objets traverseraient les parois cellulaires car ils sont seulement de la taille des protéines et des macromolécules constitutives de l'assemblage des cellules.

Dans une approche plus chimiste – l'approche « bottom up » –, qui consiste à assembler ces objets à partir de précurseurs moléculaires (polymérisations organiques, condensations minérales, précipitations, émulsions), il est par contre nécessaire d'intégrer dès le départ dans la construction de l'objet la ou les fonctionnalités souhaitées. La synthèse se

rapporte beaucoup au concept d'assemblages supramoléculaires de briques élémentaires dont les propriétés sont empruntées à différents systèmes. Prenons l'exemple de nanoparticules que l'on veut exploiter en imagerie médicale ou en vectorisation de médicament ; il faudra les stabiliser chimiquement vis-à-vis de leur environnement pour les passer, en évitant des effets de dissolution, de redox, voire limiter leur toxicité, stabiliser la propriété physique (protéger un effet de luminescence de relaxations parasites venant du milieu ambiant par exemple), puis modifier leur état de surface pour éviter leur floculation (précipitation par agrégation) ou leur phagocytose par les défenses immunitaires. Enfin, il faudra même les fonctionnaliser pour cibler tel organe ou telle fonction biologique précise.

Cependant, un autre aspect important lié à l'effet de petite taille est le fort rapport surface/volume qui exacerbe les échanges aux interfaces. Même si l'on peut penser que la simple fabrication d'objets divisés n'est pas de la nanotechnologie en soi (beaucoup d'autres articles de ce numéro parlent aussi de cet aspect à propos de catalyse, d'énergie...), l'assemblage structuré de ces nano-objets en céramiques texturées, en matériaux hiérarchiques, couches minces ou revêtements actifs revêt une importance

grandissante vis-à-vis de nouvelles propriétés physiques, favorisant réactions de surface et diffusion des réactifs. Ces systèmes « respirants » trouvent donc évidemment leurs applications dans le domaine de l'environnement, en particulier ici dans le photovoltaïque et la dépollution.

Systèmes pour l'imagerie médicale

L'imagerie optique

Du fait de sa forte sensibilité, la fluorescence trouve actuellement des applications multiples en biologie (dosages immunologiques, séquençage du génome, outils de diagnostic, etc.). Elle constitue également un moyen d'investigation du fonctionnement et du rôle des divers constituants d'une cellule pouvant aller jusqu'à l'échelle moléculaire. Ces applications requièrent des sondes possédant une fluorescence de fort rendement, stable dans le temps et insensible à l'environnement moléculaire, au pH, etc. Afin d'assurer une internalisation des matériaux par les cellules, ceux-ci doivent présenter une taille réduite propice au passage par les membranes cellulaires et présenter une forte biocompatibilité. L'usage de « quantum dots » (nanoparticules de sulfure de cadmium (CdS) par exemple), de colorants organiques et de protéines fluorescentes est actuellement le plus répandu. Les oxydes dopés terre rare constituent une alternative à ces différents types de sondes [1-2]. Ils ne présentent pas les inconvénients des molécules organiques sujettes aux effets de photoblanchiment et dont le comportement optique est souvent sensible à l'environnement. D'autre part, ils présentent une toxicité beaucoup plus faible que les quantum dots et il est beaucoup plus facile de fonctionnaliser la surface d'un oxyde pour le rendre biocompatible. C'est particulièrement le cas des nanoparticules d'apatites (de composition et de structure proches de celles des tissus calcifiés : os, dents...) dopées europium qui peuvent être utilisées en imagerie cellulaire (figure 1).

L'imagerie optique *in vivo*, notamment celle de petits mammifères (souris, lapins), pose des problèmes supplémentaires liés à la transparence optique et à la vectorisation de la molécule optiquement active. Les tissus vivants sont relativement transparents dans la zone de 650 à 1 100 nm (dite fenêtre thérapeutique) ; il est donc nécessaire de développer une imagerie dans cette zone spectrale. Mais l'émission par fluorescence nécessite une excitation *in vivo*. Dans le cas d'une excitation optique, il est donc préférable que la longueur d'onde se situe dans la zone de transparence des tissus. Une excitation dans le proche infrarouge ou

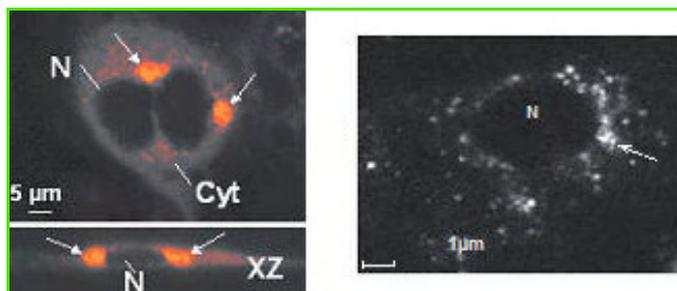


Figure 1 - Observation par microscopie confocale laser de l'internalisation de nanoparticules de calcium dopées Eu^{3+} dans le milieu de culture de cellules épithéliales humaines cancéreuses [1-2].

l'infrarouge élimine de plus les problèmes liés à l'autofluorescence des composants biologiques. Il est cependant possible d'utiliser des molécules bioluminescentes, telles que les luciférines présentes dans des bactéries, lucioles et céphalopodes, dont la luminescence activée par une réaction chimique ne nécessite donc pas d'excitation lumineuse. Cependant, les propriétés optiques de ces molécules sont fortement sensibles à la variation de l'environnement.

Une autre solution, récemment proposée [3-4], consiste à utiliser des composés à luminescence persistante (figure 2). Dans ce cas très particulier, une excitation UV ou X du matériau crée des paires d'électrons et de trous qui sont piégés par des défauts de la structure. Ces défauts sont associés à des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Si la profondeur des trous est faible, les électrons piégés peuvent être activés thermiquement à des températures très proches de l'ambiante, vers la bande de conduction et conduire à l'excitation de centres optiquement actifs présents dans la structure (lanthanide, Mn^{2+} ...). La luminescence observée est celle de l'ion luminescent mais avec une dynamique qui reflète le dépiégeage thermique des électrons. La luminescence persistante peut donc être observée pendant un temps très long (jusqu'à plusieurs heures). Il suffit d'adapter l'ion émetteur et la matrice pour qu'ils émettent dans le rouge lorsque le composé se réchauffe à la température de l'organisme vivant dans lequel il est inoculé. Cela a été réalisé avec des nanoparticules de silicates dopées avec des lanthanides appropriés [4].

Nano-assemblages hybrides pour l'imagerie médicale et la thérapie cancéreuse

Un autre domaine de l'imagerie concerne les agents de contraste magnétique. Des nanoparticules d'oxyde de fer

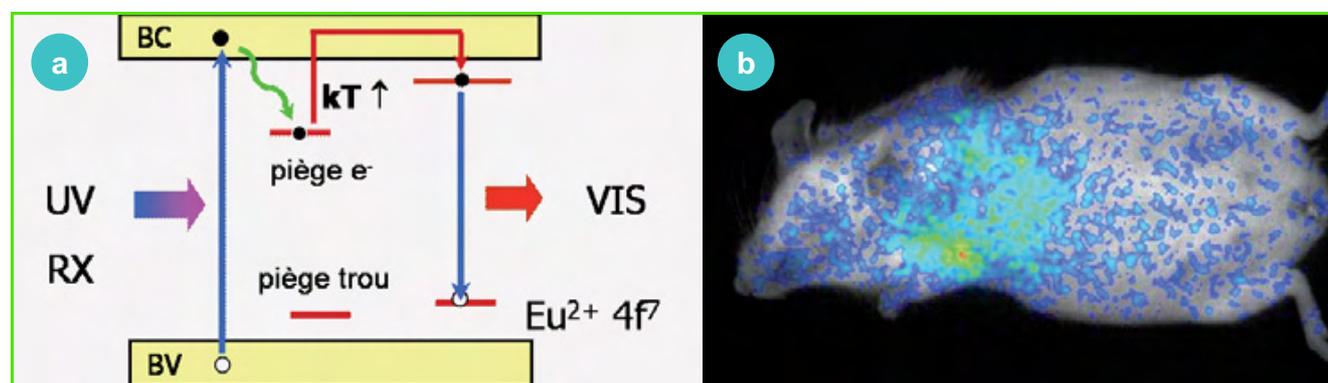


Figure 2 - (a) Principe de la luminescence retardée avec génération de défauts par excitation optique puis émission radiative d'un photon par dépiégeage thermique et recombinaison sur des niveaux excités d'un lanthanide (ici Eu^{2+}). (b) Microscopie proche infrarouge d'une souris après injection d'un silicate de magnésium dopé Eu [3].

telles que la magnétite (Fe_3O_4) ou la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) caractérisées par des monodomains magnétiques ont un potentiel important en médecine où elles peuvent être utilisées comme agent de contraste en imagerie IRM ou jouer le rôle de source de chaleur locale pour combattre des tumeurs par hyperthermie. Ainsi, lorsqu'elles sont soumises à une excitation magnétique alternative, les nanoparticules dissipent de l'énergie sous forme de chaleur.

Afin de les rendre biocompatibles et de pouvoir cibler des organes ou des tissus biologiques particuliers, il est nécessaire d'enrober ou d'encapsuler les nanoparticules. Une voie consiste à élaborer des systèmes auto-assemblés à base de copolymères à blocs biocompatibles, capables d'encapsuler des quantités importantes de matériau magnétique et doté de propriétés de ciblage biologique [5]. Lesdits systèmes de dimension nanométrique ont une morphologie micellaire ou vésiculaire. Les vésicules offrent en particulier l'avantage de posséder un compartiment hydrophile (cavité aqueuse interne) et un compartiment hydrophobe (membrane). On peut opérer l'encapsulation sélective de nanoparticules d'oxydes de fer hydrophiles dans le cœur de vésicules modèles à base de polybutadiène et de polypeptide, ainsi que l'encapsulation tout aussi sélective d'oxydes de fer hydrophobes dans la membrane [6-8]. En présence d'un champ magnétique, ces vésicules hybrides ont révélé des comportements singuliers, caractéristiques des différents domaines d'encapsulation (figure 3). La déformation sous champ des vésicules encapsulant des nanoparticules magnétiques hydrophobes est certainement le résultat le plus fascinant obtenu au cours de ces expériences [6]. En effet, si l'on y associe une augmentation de la porosité de surface des vésicules, phénomène prédit par

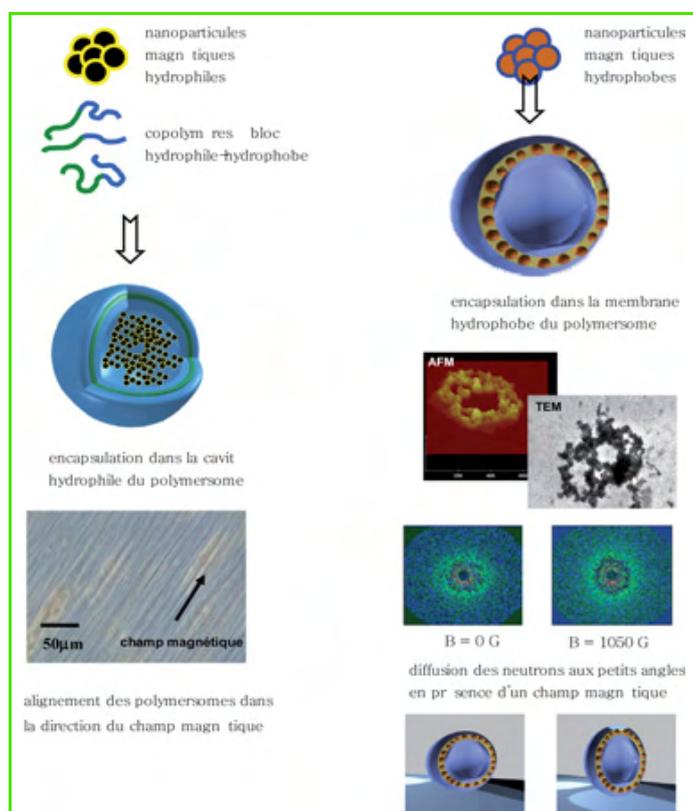


Figure 3 - Étude sur l'encapsulation d'agents de contraste (particules magnétiques) dans des vésicules polymères (« polymersomes »). La présence de compartiments hydrophiles et hydrophobes a pu être mise en évidence au sein de ces structures [5].

des études théoriques, on disposerait alors d'un système capable de libérer un agent anticancéreux, préalablement encapsulé, sous l'action d'un champ magnétique. Ainsi les vésicules magnétiques, dont les dimensions typiques sont proches de la centaine de nanomètres, pourraient être employées simultanément en IRM pour la localisation des tissus cancéreux et en thérapie pour la libération déclenchée à distance de principes actifs. Des études en cours ont montré la possibilité de co-encapsulation de particules magnétiques et de molécules fluorescentes modèles au sein des vésicules assemblées à partir de ces copolymères [9]. L'enjeu actuel demeure la démonstration de la libération des molécules encapsulées par l'application d'un champ magnétique.

Systèmes pour la vectorisation et le relargage contrôlé

Vectorisation de principes actifs

Les nanoparticules constituées de structures creuses comme la silice ou certains polymères ont suscité depuis plusieurs dizaines d'années un fort intérêt dans le domaine biomédical pour des applications en encapsulation et en vectorisation de médicaments. Le cœur des particules doit permettre l'encapsulation du principe actif ainsi que sa libération selon une cinétique contrôlée, soit par diffusion dans la matrice polymère, soit par la dégradation progressive de cette dernière, soit encore par la solubilité du principe actif dans le milieu biologique environnant.

Cœur-coquilles de polysaccharides

Plusieurs travaux de recherche portent sur l'élaboration de nanoparticules polymères dont la surface est recouverte de chaînes de polysaccharide (figure 4) [10].

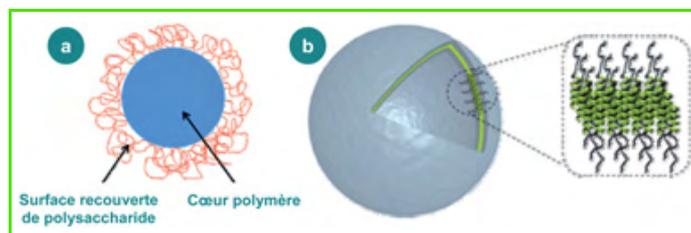


Figure 4 - Schéma de nanoparticules préparées à partir d'assemblages de polymères : (a) assemblage cœur hydrophobe-coquille hydrophile formé d'un polymère hydrophobe sur lequel on adsorbe un polysaccharide hydrophile [10] ; (b) approche cœur-coquille (vésicule) constituée par une bicouche de copolymères à blocs amphiphiles [13].

Le cœur des nanoparticules est constitué d'un polymère hydrophobe contenant la substance à véhiculer (molécule ou macromolécule). Ce polymère doit être biocompatible et bioéliminable, voire biodégradable. Plusieurs (co)polymères ont déjà été examinés : le poly(acide lactique) ou PLA, le poly(n-butylcyanoacrylate), et un copolymère greffé de dextrane (chaînes principales) et de PLA (chaînes latérales). La couche superficielle est formée de chaînes de polysaccharide (neutre ou anionique) qui doivent être très fortement hydrophiles de façon à former une couche dense et épaisse en surface des particules. Ces chaînes peuvent être adsorbées *via* des interactions physiques avec la surface des particules ou bien fixées chimiquement. Le polysaccharide doit être biocompatible et bioéliminable comme le polymère formant le cœur. Plusieurs polysaccharides ont été employés : le

dextrane (polysaccharide bactérien neutre) et l'acide hyaluronique (polysaccharide anionique présent dans la matrice extracellulaire).

La couche superficielle de polysaccharide doit conférer une stabilité colloïdale convenable aux particules en évitant leur agrégation dans les conditions du milieu biologique ou encore lors de phases de séchage (partiel ou total) de la suspension, et doit empêcher l'action du système immunitaire de façon à augmenter le temps de séjour des particules dans l'organisme. Cette couche superficielle peut aussi induire une accumulation spécifique des nanoparticules au voisinage de la zone à traiter (ce ciblage du traitement occasionne un gain d'efficacité très important). Pour ce dernier point, très délicat à obtenir, il faut soit utiliser un polysaccharide spécifiquement reconnu dans la zone à traiter (cas de l'acide hyaluronique pour le traitement du cartilage), soit avoir recours à une fonctionnalisation ultérieure des chaînes de polysaccharide par des groupements induisant une reconnaissance [11].

L'élaboration de telles nanoparticules a été envisagée en utilisant différentes stratégies qui font toutes intervenir une adsorption physique du polysaccharide à une interface liquide/solide (adsorption directe et nanopréciipitation) ou liquide/liquide (émulsion/évaporation de solvant, polymérisation en émulsion et polymérisation en mini-émulsion) (figure 5). Pour que cette adsorption se produise, il est nécessaire de modifier préalablement les macromolécules de polysaccharide par fixation covalente d'un nombre limité de groupements hydrophobes (hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques ou encore polyester) le long des chaînes.

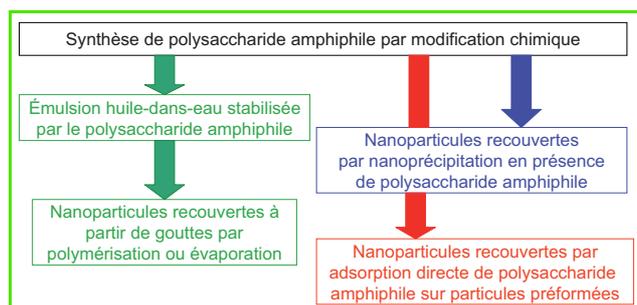


Figure 5 - Différentes stratégies d'élaboration de nanoparticules polymères à surface recouverte de polysaccharide [10].

Dans tous les cas, le polysaccharide amphiphile est dissous dans une solution aqueuse alors que le polymère formant le cœur des nanoparticules ou son monomère est initialement solubilisé dans un solvant organique (miscible ou non avec la phase aqueuse) avec la molécule à encapsuler. Le procédé d'émulsion/évaporation de solvant consiste à dissoudre le polymère formant le cœur des nanoparticules avec la molécule à encapsuler dans un solvant volatil et non miscible à l'eau. Cette solution organique est émulsifiée dans la phase aqueuse en présence du polysaccharide amphiphile. Si l'opération d'émulsification est correctement conçue, des gouttes de tailles submicroniques sont obtenues. Ensuite, l'évaporation du solvant organique conduit à l'obtention d'une suspension de particules recouvertes. Le procédé de polymérisation en émulsion ou en mini-émulsion consiste à préparer une émulsion de monomère dans l'eau stabilisée par le polysaccharide amphiphile. Cette émulsion est ensuite polymérisée par chauffage, produisant les nanoparticules souhaitées. La différence entre émulsion et mini-émulsion tient à la taille initiale des gouttes de monomère et correspond à des

mécanismes de polymérisation impliquant des processus différents. Le procédé de nanopréciipitation consiste à dissoudre le polymère formant le cœur des nanoparticules avec la molécule à encapsuler dans un solvant volatil et miscible à l'eau. Cette solution est ensuite ajoutée progressivement sous faible agitation à une phase aqueuse contenant le polysaccharide dissous. Si les conditions thermodynamiques sont réunies (ce qui peut s'avérer difficile), des nanoparticules recouvertes de polysaccharide sont formées.

Les développements les plus récents consistent notamment à faire évoluer la nature chimique et les caractéristiques structurales des polymères formant le cœur des nanoparticules de façon à pouvoir moduler les cinétiques de libération des molécules encapsulées. D'autres travaux portent sur la nature des chaînes de polysaccharide en surface et sur les pistes à suivre pour induire des effets de ciblage. Des travaux sont actuellement menés pour utiliser de tels systèmes dans le domaine du traitement du cancer par thérapie photodynamique [12].

Vésicules polymères biomimétiques pour la vectorisation d'agents thérapeutiques

De façon un peu différente, on peut utiliser l'auto-assemblage en solution de copolymères à blocs amphiphiles biocompatibles et biodégradables à base de polypeptides, polysaccharides ou polyesters [13]. Parmi les différentes morphologies pouvant être obtenues avec ces systèmes, les vésicules polymères présentent de nombreux avantages (figure 4b). Elles permettent ainsi d'une part d'encapsuler des molécules actives hydrophiles à l'intérieur de leur cavité, mais aussi hydrophobes dans la membrane constituant leur enveloppe. D'autre part, ces vésicules obtenues par auto-assemblage de copolymères présentent une stabilité colloïdale accrue comparée à leurs homologues lipidiques, les liposomes. Enfin, en raison de leur faible taille (100-200 nm), de la faible perméabilité et de l'importante élasticité de leur membrane, ces vésicules présentent de nombreuses similitudes structurales et physiques par rapport aux capsides virales (structure protéique qui protège le génome viral du milieu extérieur). Ce caractère biomimétique a même été renforcé récemment par l'élaboration de vésicules polymères à base de copolymères à blocs polypeptide-bloc-polysaccharide, mimant les assemblages de glycoprotéines.

Ces micelles ou vésicules, formées à partir de polypeptides, ont la propriété de changer de taille de façon réversible et contrôlée avec le pH (figure 6) [14-15]. Ce changement de taille est associé à une protonation ou déprotonation des aminoacides, entraînant une modification de structure secondaire des chaînes polypeptidiques. Les conséquences sont multiples : changement de la capacité interne des vésicules, modification d'hydrophobicité locale, perméabilité variable. En jouant sur l'architecture moléculaire, il est aussi possible de concevoir des nanoparticules s'ouvrant à pH contrôlé. Ainsi, l'utilisation de copolymères entièrement peptidiques poly(L-acide glutamique)-bloc-poly(L-lysine) conduit à la formation de vésicules dites « schizophrènes » [16]. Dans ce cas, des vésicules dites directes ou inverses sont formées à pH acide ou basique, ces vésicules « s'ouvrant » aux pH intermédiaires (figure 7). Ces systèmes peuvent donc répondre aux changements de pH connus dans les différents compartiments cellulaires pour induire un relargage contrôlé. On peut aussi développer des systèmes stimulables par variation de la température [17].

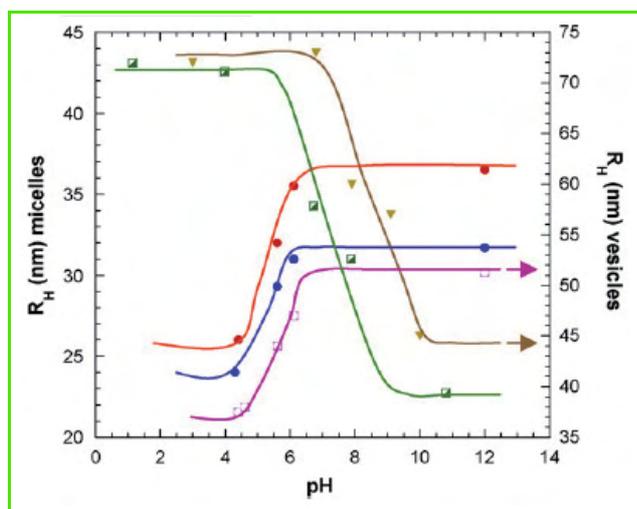


Figure 6 - Évolution de la taille (R_H) de micelles et vésicules polymères avec le pH (droite) (copolymère à blocs poly(butadiène)-bloc-poly(L-acide glutamique) ou polyisoprène-bloc-poly(L-lysine)).

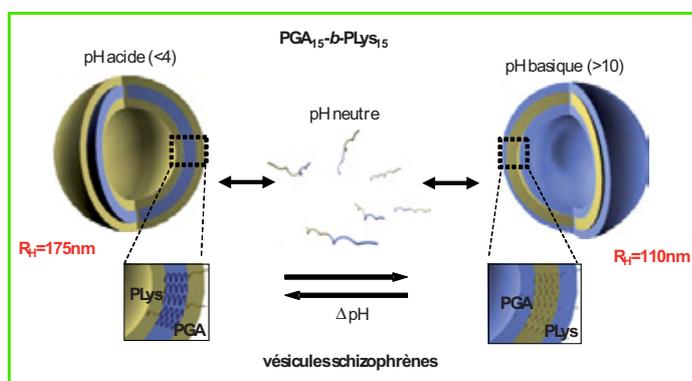


Figure 7 - Représentation des vésicules « schizosphères » sensibles au pH [16].

Nanogels sensibles à la présence de glucose pour la délivrance d'insuline

Une étape supplémentaire vers la fabrication de matériaux intelligents est l'utilisation de polymères stimulables, dont les propriétés physiques changent en réponse à la reconnaissance moléculaire d'une espèce en solution [18]. Des microgels ont notamment été étudiés dans le cas de la reconnaissance moléculaire du glucose. Ces particules de polymère réticulé gonflent ou se contractent en réponse à une variation de la concentration en glucose, ce qui entraîne une modulation de leur porosité intrinsèque et la libération contrôlée d'un composé (figure 8a). Ce concept fait l'objet d'une grande attention dans le cadre du traitement du diabète de type 1 car il permet d'envisager la délivrance en boucle fermée d'insuline [19].

Les microgels sont constitués de polymères thermosensibles, du type poly(N-isopropylacrylamide) fonctionnalisés par un récepteur du glucose, l'acide phénylboronique. Ce dernier est connu pour ses propriétés de complexation des fonctions cis-diols, qui forment un ester cyclique à cinq membres, selon le mécanisme de la figure 8a. L'acide phénylboronique existe sous sa forme neutre et sa forme chargée. Or seule la complexation du glucose avec la forme chargée tétraogonale est stable. Ainsi, pour un pH au

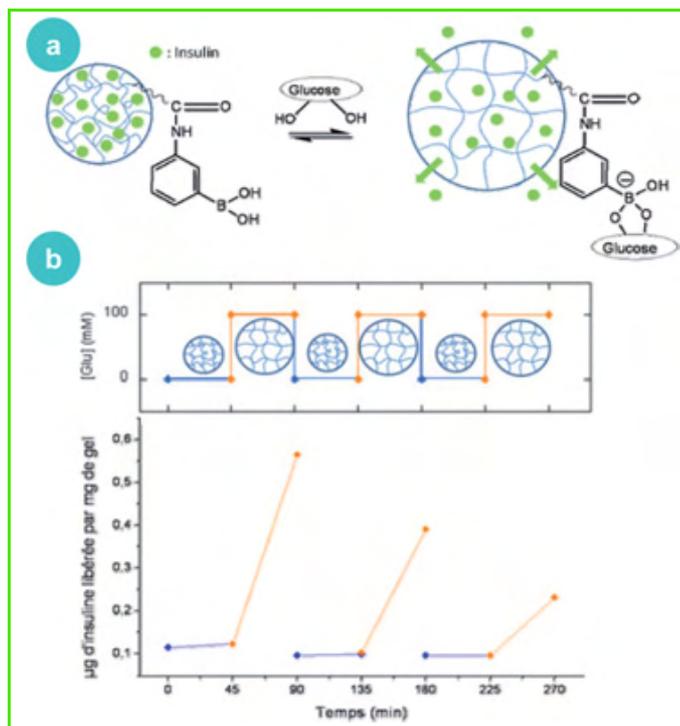


Figure 8 - (a) Représentation schématisée de la délivrance auto-régulée d'insuline à partir des microgels sensibles au glucose ; (b) libération d'insuline encapsulée dans des microgels en fonction de la concentration en glucose. Modulation de la réponse sur trois cycles consécutifs (pH = 7,4 ; tampon PBS ; T = 37 °C) [18-19].

voisinage du pKa, l'équilibre d'ionisation est déplacé vers la forme chargée sous l'effet de la complexation. Lorsque le récepteur est lié de façon covalente au polymère, la densité de charge du polymère augmente. Le gel va alors gonfler sous l'effet de la pression osmotique induite par les contre-ions. De surcroît, l'acide phénylboronique non complexé confère à la chaîne un caractère hydrophobe, qui devient hydrophile sous l'effet de la complexation. Ainsi, la solubilité de la chaîne de polymère augmente lors de la complexation du glucose, ce qui entraîne également une augmentation du volume du gel et une libération d'insuline répondant au glucose dans des concentrations physiopathologiques (typiquement de 0 à 20 mM) dans des conditions de température, pH et salinité physiologiques (figure 8b). Par ailleurs, des microgels de structure interne contrôlée ont été préparés, tels que des microgels de type cœur-écorce avec un cœur thermosensible et une écorce sensible au glucose [20], des nano-objets hybrides avec un cœur de silice et une écorce de gel d'épaisseur variable et finalement, des nanocapsules de gel obtenues par dissolution du cœur de silice, qui devraient permettre d'encapsuler des quantités plus importantes d'insuline [21] (figure 9).

Procédés d'encapsulation

La plupart du temps, la microencapsulation est améliorée grâce à la formulation, mais le procédé et les microstructures obtenues font l'objet de très peu d'études. Les procédés de microencapsulation actuellement en place sur les sites de production sont des procédés discontinus mis en œuvre dans des réacteurs de grand volume (~ 5 000 L). Dans ce cas, le processus de formation de la microsphère est peu ou mal contrôlé, ce qui entraîne la production de lots de

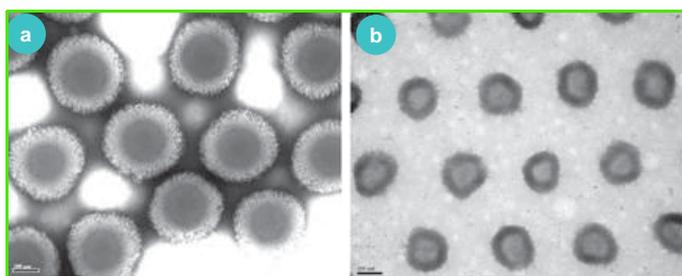


Figure 9 - Images de microscopie électronique en transmission (après marquage par l'acétate d'uranyle) : (a) particules cœur-écorce de silice sur hydrogel ; (b) capsules d'hydrogel [21].

microsphères très hétérogènes (épaisseurs et porosités de la membrane, rendements d'encapsulation, diamètres des capsules et cinétiques de libération).

Il est donc nécessaire de porter l'effort sur des systèmes de mélange qui permettraient en même temps une élaboration en continu et un meilleur contrôle de la microstructure des capsules. Ainsi, l'utilisation d'un micromélangeur fonctionnant en continu permet un meilleur contrôle des processus de mise en contact des phases, mais grâce à la faible dimension des canaux, elle permet également de jouer sur la taille des capsules (figure 10).

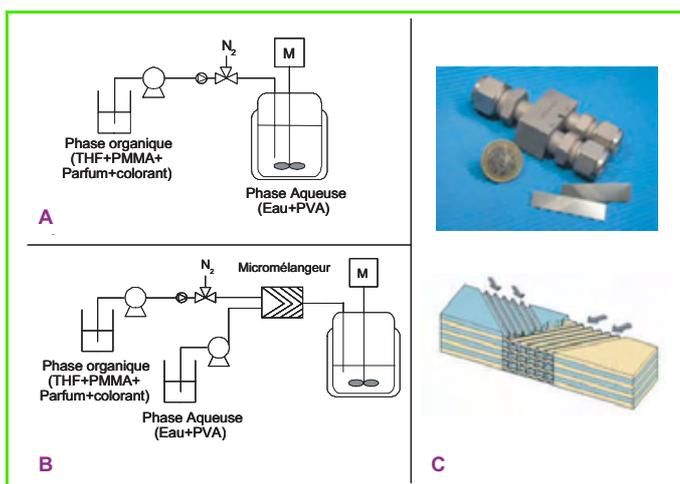


Figure 10 - Procédés d'encapsulation : (A) mode semi-fermé en cuve agitée ; (B) mode continu avec micromélangeur ; (C) vues externe et interne du micromélangeur.

La figure 11 compare les distributions de tailles des capsules obtenues dans les deux procédés suivant différentes conditions opératoires. Le processus d'encapsulation concerne la précipitation du PMMA par inversion de phase du THF (10 % PMMA) dans l'eau à 3 % de PVA. Le principe encapsulé, un parfum, est un produit modèle mélangé au préalable au PMMA [22]. Des conditions de débit différentes ont été utilisées, où la proportion de solutions d'eau et de THF a été changée.

Sur le procédé discontinu, il est possible d'ajuster la distribution granulométrique des capsules en modifiant la vitesse d'agitation, mais les tailles obtenues restent assez importantes. En mode continu, on note cependant la grande flexibilité des conditions opératoires de ce mode pour lequel on obtient des distributions granulométriques particulièrement différentes.

La figure 12 présente quelques images de microscopie électronique à balayage (MEB) de capsules obtenues par

les deux procédés. Dans les deux cas, la porosité de la membrane est d'autant plus importante que la taille de la capsule est importante. Pour les petites capsules, les membranes obtenues sont denses. Ces résultats démontrent que le contrôle des propriétés des membranes n'est pas indépendant de la taille des capsules formées. Les micromélangeurs permettent une meilleure maîtrise des distributions de tailles et une certaine souplesse d'ajustement des conditions opératoires.

La microstructure interne de tels systèmes dépend de leur formulation et sa caractérisation permet de mieux comprendre les cinétiques de relargage [23-24]. Dans le cas de microcapsules de polymères chargées avec de l'ibuprofène dissous dans un solvant lourd, le myglyol, une émulsion huile dans l'eau est préparée. La phase huile contient un mélange homogène d'ibuprofène solubilisé dans un mélange de myglyol (solvant lourd) et de dichlorométhane (le solvant volatil) en présence d'un polymère biocompatible dissous (éthylcellulose, eudragit, méthyl 2-méthylprop-2-énoate...). Lorsque l'on évapore le dichlorométhane, le polymère précipite. L'analyse de la microstructure ainsi obtenue peut être effectuée soit par des caractérisations

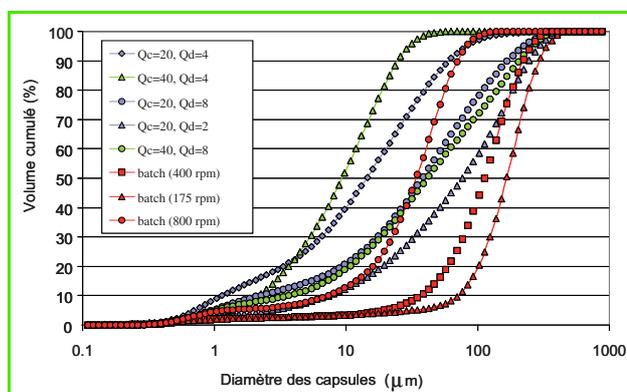


Figure 11 - Distribution de tailles des capsules obtenues dans les deux procédés pour différentes conditions opératoires (à différentes vitesses d'agitation dans la cuve semi-fermée en tr/min ; les débits des phases continues et dispersées (en mL/min) Qc et Qd sont respectivement le débit de phase continue (l'eau) et de la phase dispersée (PMMA + THF) [22].

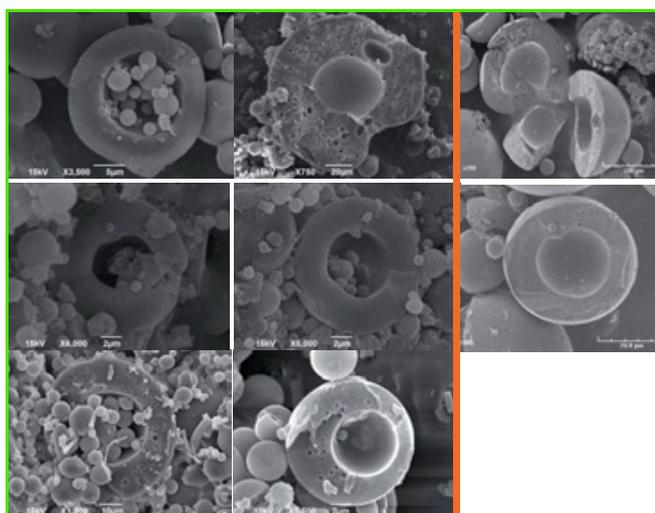


Figure 12 - Images MEB de microcapsules : procédé continu à différents débits (gauche) et procédé discontinu (droite). Agitation du bain : 175 tr/min (haut), 400 tr/min (centre), 800 tr/min (bas).

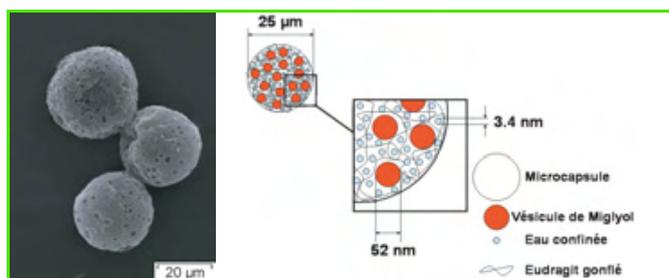


Figure 13 - Microstructure d'une microsphère obtenue par la méthode d'encapsulation par évaporation d'émulsion [24].

spectroscopiques, soit par des analyses thermodynamiques. Dans l'exemple choisi, on obtient une structure hiérarchisée de microbilles de polymères emprisonnant des nanocapsules de solvant lourd où le médicament est dissous (figure 13).

Vectorisation par phosphates minéraux

Finalement, on peut aussi vectoriser des biomolécules à partir de supports minéraux. Les méthodes de chimie douce sont particulièrement bien adaptées pour la préparation d'oxydes avec un bon contrôle de la morphologie et de la texture. Ainsi, des hydroxyapatites (HAp) nanocristallines ont été préparées par co-précipitation en faisant varier les conditions de synthèse (pH, précurseurs, solvant, tensioactif...) permettant l'obtention de céramiques avec des morphologies (aiguilles, plaquettes, sphères) et textures variées. Le cytochrome C a été choisi comme protéine modèle pour l'adsorption et le relargage dans les HAp nanoporeuses. Cette protéine très hydrosoluble a été aussi choisie car elle renferme des ions fer et souffre aisément imageables pour caractériser l'adsorption et la répartition de la protéine dans les céramiques nanoporeuses.

L'adsorption a été effectuée en solution en dessous du point isoélectrique de la protéine. Pour cette valeur de pH, la protéine est chargée positivement et interagit avec les HAp via les hydroxydes de surface. Après interaction, le solide est récupéré et inclus en résine pour analyse PIXE/RBS⁽¹⁾ et la solution dosée par spectroscopie UV-visible pour déterminer la quantité de protéine adsorbée. Une bonne corrélation entre les propriétés texturales (surface spécifique notamment) et la capacité d'adsorption de la protéine est observée. Dans des conditions optimisées, l'adsorption est quantitative et les études préliminaires du relargage montrent un bon comportement sur plusieurs jours.

L'imagerie chimique réalisée par PIXE/RBS [25] permet d'observer la distribution des éléments dans les grains d'HAp (figure 14) et la bonne répartition de la protéine au sein du grain d'HAp, et ceci jusqu'au centre de la particule. On n'observe

pas d'adsorption préférentielle en surface de grains, expliquant probablement l'effet retard observé en relargage et augurant d'un très bon comportement *in vivo*. Cette stratégie basée sur le couplage chimie douce/imagerie par faisceau d'ions semble prometteuse pour le développement de systèmes de relargage/vectorisation à base de céramiques bioactives.

Photocatalyse et dépollution

Le contrôle des propriétés de surface de matériaux, en particulier la prévention du verdissement pour des matériaux de construction exposés aux intempéries et aux attaques de divers micro-organismes, permettrait de développer des techniques de prévention lors de la conception même des produits. Cette approche évite de recourir à des traitements *a posteriori* coûteux en énergie et quelquefois dommageables pour l'environnement. Il faut aussi éliminer les solutions à base de métaux lourds (peintures au cuivre ou à l'étain). Une méthode de dépôt, simple et peu coûteuse, pour des couches d'oxyde de titane sur des substrats de terre cuite a permis de cerner les rôles de la nature cristalllographique et de la surface spécifique de TiO₂ sur les propriétés photocatalytiques de cet oxyde métallique.

Les études ont porté sur des tests classiques d'activité photocatalytique (dégradation du bleu de méthylène), associés à des mesures sur des bancs de verdissement accéléré (figure 15). Elles ont confirmé l'intérêt d'un traitement à base de TiO₂ pour empêcher la prolifération des micro-organismes sur des produits de terre cuite. D'autres oxydes métalliques tels que ZnO et SnO₂ ont également présenté des résultats très prometteurs car ils ont une activité suffisante dans le cadre de cette application [26].

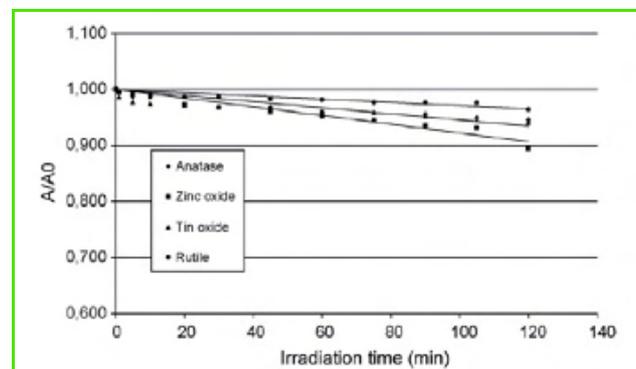


Figure 15 - Tests d'activité photocatalytique (dégradation du bleu de méthylène) effectués sur différentes céramiques traitées avec des oxydes de TiO₂ (rutile, anatase, SnO₂, ZnO) (d'après [26]).

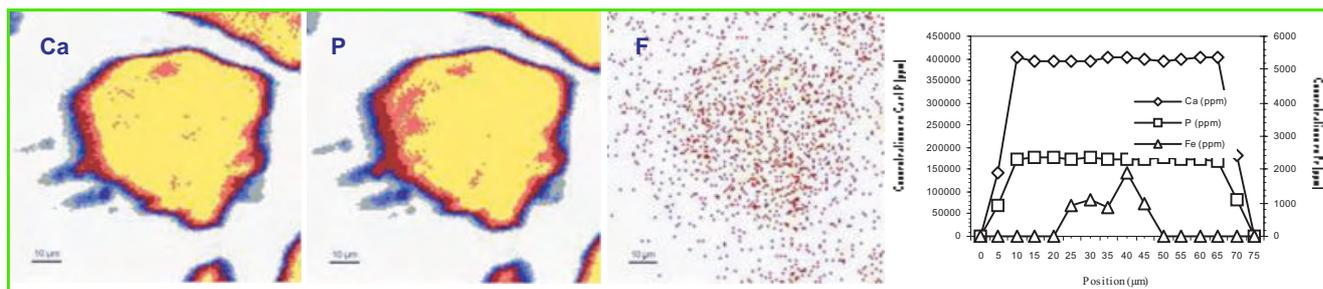


Figure 14 - Cartographies chimiques obtenues par PIXE/RBS sur un échantillon d'HAp après 24 h d'interaction pour le calcium, le phosphore et le fer et profils moyens transgranulaires obtenus pour ces éléments [25].

Cependant, d'autres effets tels que la structuration des surfaces ainsi que la nature des revêtements peuvent conduire aussi à une fonction d'autonettoyage en jouant sur la mouillabilité des surfaces de ces matériaux argileux.

Cellules photovoltaïques

L'énergie est l'un des enjeux majeur du XXI^e siècle avec deux problèmes essentiels à résoudre : réduire de façon considérable les émissions de gaz à effet de serre, et penser et développer les modes de production d'énergie de « l'après pétrole ». Devant de tels enjeux, il est important d'évaluer quelle peut être la contribution technologique des nanosciences pour la génération d'énergie propre, c'est-à-dire sans émission de déchets toxiques pour l'environnement tels le CO₂ ou les déchets radioactifs. Si on considère le photovoltaïque, les nanotechnologies sont à l'origine de nouveaux concepts comme celui des cellules solaires à colorant (« dye sensitized solar cell », DSSC) et celui des cellules solaires organiques qui ont révolutionné la façon d'envisager la génération de courant électrique à partir de l'énergie solaire.

Les DSSC, inventées en 1991 par B. O'Regan et M. Grätzel [27], sont l'un des premiers dispositifs originaux issus des nanotechnologies. Ces cellules hybrides sont constituées d'une matrice mésoporeuse d'un semi-conducteur (SC) de grande largeur de bande interdite (TiO₂, ZnO, SnO₂...) à la surface duquel une monocouche de colorant est chimisorbée. Contrairement aux cellules à jonction de semi-conducteurs p/n telles les cellules solaires au silicium, dans les DSSC les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation de charge électrique à l'origine de la génération d'un courant électrique sont réalisées par deux composés distincts. En effet, l'absorption de la lumière est réalisée par un colorant (« dye ») : sous l'effet de l'énergie lumineuse, la molécule organique passe à un état excité. L'étape de séparation de charge est réalisée par transfert de l'électron vers le semi-conducteur. Le colorant est régénéré par transfert électronique à partir d'un couple redox I₃⁻/I⁻ en solution organique ou par un conducteur de trous. Le concept de ces cellules repose en grande partie sur l'utilisation de l'échelle nanoscopique, puisque pour compenser la faible épaisseur de la couche absorbante (une monocouche de colorant), les inventeurs ont imaginé augmenter de manière considérable l'absorbance en multipliant la surface interne, ceci en utilisant un solide poreux présentant des pores de 10-20 nm de diamètre et une surface spécifique allant jusqu'à 1 000 cm² par cm² de surface projetée (figure 16).

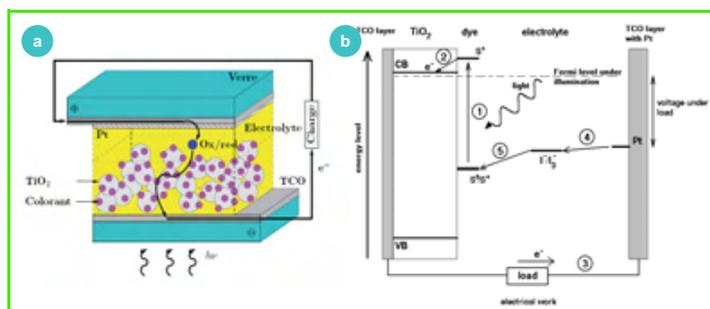


Figure 16 - Structure des cellules solaires à colorant (a) ; diagramme des niveaux énergétiques des différents constituants des cellules à colorant et chemin suivi par les électrons dans la cellule sous éclairage (b). CB : bande de conduction du semi-conducteur ; VB : bande de valence du semi-conducteur).

La voie de synthèse classique du mésoporeux des DSSC est la voie sol-gel, les couches mésoporeuses étant réalisées par frittage de nanoparticules de SC de grande largeur de bande interdite. L'électrodépôt est une voie de synthèse alternative qui fait l'objet de développements importants au LECIME. En effet, des couches de ZnO de grande qualité peuvent être préparées par réduction électrochimique d'un précurseur dissous en solution. Cette réaction permet la précipitation en surface de l'électrode, qui sert de substrat, de l'oxyde sous la forme de couches minces. Celles-ci sont parfaitement contactées électriquement avec le substrat. Pour obtenir des couches mésoporeuses, il est nécessaire d'ajouter des additifs dans le bain de dépôt. Ces additifs jouent le rôle d'agent structurant et, par leurs interactions avec le ZnO en cours de croissance, induisent la formation de nanostructures organisées, notamment de pores. Ils ont pour propriété d'interagir plus ou moins avec les ions zinc en solution, ce qui facilite leur incorporation dans la couche lors du dépôt. Une première étape est donc la synthèse de couches hydrides organique-inorganique. Afin de libérer les pores formés et remplis par le composé organique, il est ensuite nécessaire d'éliminer l'agent structurant. Ceci peut être réalisé par une étape de désorption en solution ou par grillage à une température suffisamment élevée.

Des résultats très intéressants ont été trouvés avec l'éosine Y (EY) comme agent structurant. Après élimination de l'EY des couches, les films de ZnO mésoporeux obtenus sont constitués de gros grains monocristallins pouvant faire jusqu'à 3 µm de longueur et présentant la particularité d'être traversés par un fin réseau de pores interconnectés qui s'ouvrent en surface des films (figure 17a) [28]. La porosité et la surface spécifique des couches peuvent être contrôlées par la concentration en EY utilisée pour le dépôt. Les films optimaux pour une application DSSC ont une porosité proche de 60 % et une surface spécifique de 75 m²/cm³ [29]. Ces couches mésoporeuses ont été utilisées pour la réalisation de cellules complètes. Les meilleurs résultats ont été obtenus après sensibilisation par un colorant organique de type indoline (D149), avec au final un rendement de conversion global de 5,6 % (figure 17b) [30].

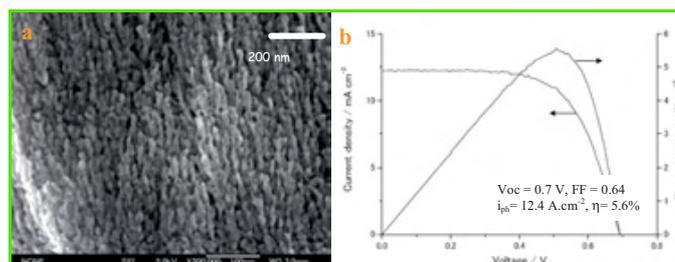


Figure 17 - (a) Vue en microscopie électronique d'un grain monocristallin mésoporeux de ZnO préparé par électrodépôt en présence de EY ; (b) Caractéristique i-V sous éclairage normalisé (AM 1,5 ; 1 soleil) d'une cellule DSSC élaborée à partir d'une couche mésoporeuse électrodéposée de ZnO sensibilisée par le D149 (d'après [30]).

L'utilisation du ZnO à la place de TiO₂ couramment employé comme matrice SC nécessite le développement de nouveaux colorants et un travail sur l'optimisation de la fonction d'ancrage pour une bonne interaction avec l'oxyde. Le design de molécules organiques agissant comme des sensibilisateurs performants est réalisé par calculs *ab initio* en utilisant des méthodes de type DFT (« density functional theory ») [31]. D'autre part, l'ancrage du colorant sur les

faces cristallines du semi-conducteur peut être modélisé afin de recueillir des données géométriques et électroniques sur le système. Les paramètres clés pour un transfert électronique efficace entre le colorant et le semi-conducteur peuvent ainsi être définis.

Note et références

- (1) PIXE : émission de rayons X induite par particules chargées, RBS : spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.
- [1] Doat A., Farjul M., Pellé F., Hollande E., Lebugle A., *Biomaterials*, **2004**, *24*, p. 3365.
- [2] Doat A., Pellé F., Lebugle A., *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, *178*, p. 2354.
- [3] Lemasgne Q., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, collaboration Université Paris 5, Paris 6 et société Biospace, **2007**.
- [4] le Masne de Chermont Q., Chaneac C., Seguin J., Pellé F., Maitrejean S., Jolivet J.-P., Gourier D., Bessodes M., Scherman D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, *104*, p. 9266.
- [5] Présentation du groupe : <http://recherche.enscpb.fr/lcipo/fr/pnata/index.html>
- [6] Lecommandoux S., Sandre O., Chécot F., Rodriguez-Hernandez J., Perzynski R., *Advanced Materials*, **2005**, *17*, p. 712.
- [7] Lecommandoux S., Sandre O., Chécot F., Rodriguez-Hernandez J., Perzynski R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2006**, *300*, p. 71.
- [8] Lecommandoux S., Sandre O., Chécot F., Perzynski R., *Progress in Solid State Chemistry*, **2006**, *34*, p. 171.
- [9] Sanson C., Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, **2009**.
- [10] Léonard M., Marie E., Wu M., Dellacherie E., Camesano T.A., Durand A., *ACS Symposium Series 996 « Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation and functionalization »*, R. Nagarajan, T.A. Hatton (eds), **2008**, *23*, p. 322.
- [11] Laroui H., Grossin L., Léonard M., Stoltz J.-F., Gillet P., Netter P., Dellacherie E., *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, p. 3879.
- [12] Bechet D., Couleaud P., Frochot C., Viriot M.-L., Guillemain F., Barberi-Heyob M., *Trends in Biotechnology*, **2008**, *26*, p. 612.
- [13] Schatz C., Louguet S., Le Meins J.-F., Lecommandoux S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 2572.
- [14] Chécot F., Lecommandoux S., Gnanou Y., Klok H.-A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1339.
- [15] Chécot F., Rodriguez-Hernandez J., Gnanou Y., Lecommandoux S., *Biomolecular Engineering*, **2007**, *24*, p. 81.
- [16] Rodriguez-Hernandez J., Lecommandoux S., *JACS*, **2005**, *127*, p. 2026.
- [17] Agut W., Brulet A., Taton D., Lecommandoux S., *Langmuir*, **2007**, *23*, p. 11526.
- [18] Lapeyre V., Gosse I., Chevreux S., Ravaine V., *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, p. 3356.
- [19] Ravaine V., Ancla C., Catargi B., *Journal of Controlled Release*, **2008**, *132*, p. 2.
- [20] Lapeyre V., Ancla C., Catargi B., Ravaine V., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, *327*, p. 316.
- [21] Lapeyre V., Renaudie N., Dechézelles J.F., Saadaoui H., Ravaine S., Ravaine V., *Langmuir*, **2009**, *25*, p. 4659.
- [22] Rabeau S., Étude d'un procédé continu de microencapsulation basé sur un micromélangeur, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, **2009**.
- [23] Valot P., Baba M., Nedelec J.-M., Sintès-Zydovics N., *International Journal of Pharmaceutics*, **2009**, *369*, p. 53.
- [24] Valot P., Sintès-Zydovics N., Nedelec J.-M., Baba M., *J. Polym. Sci., soumis*.
- [25] Lao J., Jallot E., Nedelec J.-M., *Chem. Mat.*, **2008**, *20*, p. 4969.
- [26] Fassier M., Chouard N., Peyratout C.S., Smith D.S., Riegler H., Kurth D.G., Ducroquetz C., Bruneaux M.A., *Journal of the European Ceramic Society*, **2009**, *29*, p. 565.
- [27] B.O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, **1991**, *353*, p. 737.
- [28] Yoshida T., Pauporté T., Lincot D., Oekermann T., Minoura H., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, p. C608.
- [29] Pauporté T., Rathousky J., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 7639.
- [30] Yoshida T., Minoura H., Zhang J., Komatsu D., Sawatani S., Pauporté T., Lincot D., Oekermann T., Schlettwein D., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, p. 17.
- [31] Rekkis M., Labat F., Ouamerli O., Ciofini I., Adamo C., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, p. 13106.



Philippe Barboux (coordinateur) est professeur et **Fabienne Pellé**, directrice de recherches au CNRS, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Chimie ParisTech¹.

Jean-Pierre Bonnet est professeur à l'ENSCI Limoges, Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes².

P. Barboux **Alain Durand** est professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine et directeur du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire³.

Sébastien Lecommandoux est professeur à l'Institut polytechnique de Bordeaux et **Jean-François Le Meins** et **Christophe Schatz**, maîtres de conférences à l'Institut polytechnique de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, ENSCBP Bordeaux⁴.

Jean-Marie Nedelec est maître de conférences au Laboratoire Matériaux Inorganiques, École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand⁵.

Thierry Pauporté est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie (LECIME), Chimie ParisTech⁶.

Valérie Ravaine est maître de conférences à l'Institut des Sciences Moléculaires, ENSCBP Bordeaux⁷.

¹ Chimie ParisTech, LCMCP CNRS UMR 7574, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

Courriel : philippe-barboux@chimie-paristech.fr

² ENSCI Limoges, 47-73 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges.

³ ENSIC Nancy, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

⁴ Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, ENSCBP Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac.

⁵ ENSC Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

⁶ Chimie ParisTech, LECIME CNRS UMR 7575, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

⁷ Institut des Sciences Moléculaires, CNRS UMR 5255, ENSCBP Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac.

Colloque sur les stages dans la formation d'ingénieur - Quelle efficacité pédagogique ?

21-22 juin 2010, Paris

Organisé par l'École des Ponts ParisTech, ce colloque international sera un lieu de réflexions pédagogiques et d'expériences entre enseignants, représentants des entreprises et experts en pédagogie des ingénieurs.

- www.enpc.fr/colloque-stages - Soumission de résumés jusqu'au 14 mars - Inscription gratuite jusqu'au 30 mai.

La FMOI, vous connaissez ?

La Fédération Mondiale des Organisations d'Ingénieurs (« World Federation of Engineering Organisations », WFEO) a été créée en 1968 par un groupe d'organisations d'ingénieurs, sous les auspices de l'UNESCO à Paris, où réside son siège social. Avec 90 membres représentant plus de 15 millions d'ingénieurs, c'est un acteur de référence du monde des ingénieurs pour communiquer et coopérer avec les organisations des Nations Unies et institutions non gouvernementales sur les problématiques de la société civile concernant les sciences, l'ingénierie, les technologies et le business. Vous pouvez contribuer aux travaux de ses commissions permanentes ; composées d'experts, elles participent à des projets internationaux, en particulier sur les thèmes de l'énergie, de l'environnement, du management des risques, de l'éducation...

- www.wfeo.org - mhtherre@orange.fr

Nominations et distinctions

Alain Fuchs, un chimiste à la tête du CNRS



© CNRS Photothèque/S. Godefroy.

Lors du Conseil des ministres du 20 janvier, sur proposition de la Ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Alain Fuchs a été nommé président du Centre national de la recherche scientifique. Il succède à

Catherine Bréchnac, arrivée au terme de son mandat.

Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et ancien directeur de recherche au CNRS, Alain Fuchs était directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP, Chimie ParisTech) depuis janvier 2006. Précédemment, après avoir dirigé le Laboratoire de chimie physique des matériaux amorphes (1997-2000), il avait fondé le Laboratoire de chimie physique d'Orsay qu'il dirigera jusqu'en 2006. Son domaine de recherche, qui concerne la modélisation et la simulation moléculaire du comportement des fluides confinés, a fait l'objet de nombreuses collaborations industrielles.

Membre élu de la commission permanente de la Conférence des directeurs des écoles françaises d'ingénieurs (CDEFI) depuis 2007, il fait également partie du conseil d'enseignement de l'Institut national des sciences et techniques nucléaires rattaché au CEA (INSTN), et du Comité de coordination des formations en sciences et technologies du nucléaire depuis 2009.

Alain Fuchs a été président de la division de Chimie physique commune à la SCF et la SFP de 2002 à 2005.

Gérard Férey et Jean M.J. Fréchet,

Grand Prix 2010 de la Fondation de la Maison de la Chimie



Gérard Férey



Jean M.J. Fréchet

Réuni le 3 février dernier, le jury international du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie a attribué le Grand Prix 2010 de manière conjointe à deux chercheurs, pour l'ensemble de leur œuvre scientifique, qui bénéficie d'une large notoriété internationale :

- **Gérard Férey**, membre de l'Académie des sciences, professeur émérite à l'Université de Versailles-Saint-Quentin et vice-président de la Société Chimique de France, spécialiste de la physico-chimie des solides et des matériaux inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques, notamment les solides poreux qui offrent une grande variété de propriétés et d'usages potentiels⁽¹⁾.

- **Jean M.J. Fréchet**, professeur à l'Université de Californie-Berkeley (E.-U.), spécialiste de la chimie des polymères organiques et des macromolécules fonctionnelles, avec un très large spectre d'applications allant de l'électronique à l'immunothérapie⁽²⁾.

Le Grand Prix est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature. Son montant a été porté exceptionnellement à 50 000 € et il sera remis à Paris lors d'une cérémonie officielle qui se tiendra à la Maison de la Chimie⁽³⁾.

(1) www.academie-sciences.fr/membres/F/Ferey_Gerard_bio.htm
Voir également le dossier publié par le lauréat dans nos colonnes en 2007 : « Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous », *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. 1.

(2) <http://chem.berkeley.edu/faculty/frechet/index.php>

(3) La date sera communiquée très prochainement sur www.maisondelachimie.asso.fr

Isabelle Rico-Lattes, prix Chéreau-Lavet 2010



Le prix est remis à Isabelle Rico-Lattes le 18 janvier par Noël Clavelloux, président de l'Association Marius Lavet et du CNISF (à gauche) et François Goulard, ancien ministre délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche (à droite). Photo Norbert Jung/Agence Esprit-photo.com (DR).

Le prix Chéreau-Lavet est destiné aux ingénieurs et scientifiques à l'origine de réalisations industrielles particulièrement innovantes. Cette année, pour la première fois, c'est une femme, passionnée d'innovation et de valorisation industrielle, qui a été récompensée : Isabelle Rico-Lattes, ancienne élève de l'École Normale Supérieure et directrice de recherche au CNRS à Toulouse au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP, UMR CNRS 5623), pour une nouvelle génération de formulations thérapeutiques auxquelles elle a donné le nom de bioactives. Ses travaux visent à mettre au point des principes actifs « amphiphiles » qui vont ensuite s'auto-formuler, conduisant ainsi spécifiquement à une activité thérapeutique fonction de la cible et de son environnement biologique. Plusieurs brevets portant sur ce nouveau concept ont été déposés et deux formulations bioactives sont commercialisées : l'Oxane HD® (en partenariat avec la société Bausch and Lomb), destiné au traitement des décollements de rétine majeurs, et le TriXéra+® (en partenariat avec les laboratoires Pierre Fabre Dermocosmétiques), destiné au traitement des allergies cutanées, et notamment de l'eczéma. La synthèse de ces composés amphiphiles étant réalisée à partir de sucres issus de ressources renouvelables, I. Rico-Lattes participe en outre au développement de la chimie verte. Notons par ailleurs qu'elle dirige le programme interdisciplinaire du CNRS « Chimie pour le développement durable ».

Thomas Zemb, prix Humboldt 2009

Créé en 1981, le prix franco-allemand Gay-Lussac Humboldt récompense chaque année cinq scientifiques (de toutes disciplines) de très haut niveau de l'une et l'autre nationalité, qui se distinguent par la qualité de leurs travaux et leur contribution au renforcement des liens de coopération entre les deux pays. Il est attribué par le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche à des scientifiques allemands choisis parmi les candidats présentés par les universités ou les organismes, laboratoires et institutions de recherche français, et inversement par la Fondation Alexander von Humboldt à des chercheurs français présentés par des scientifiques allemands.

En 2009, on compte deux chimistes parmi les lauréats : **Thomas Zemb**,

professeur de chimie à l'Institut national des sciences et techniques nucléaires, Institut de chimie séparative de Marcoule (UMR 5257 CEA/CNRS/École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Université de Montpellier 2), spécialiste de sonochimie, ou séparation assistée par ultrasons⁽¹⁾, a ainsi été récompensé. Sa candidature était présentée par l'Institut Max-Planck sur les colloïdes et les interfaces de Potsdam. Côté allemand, **Hartmut Herrmann**, directeur de l'Institut Leibniz de Leipzig sur la troposphère et professeur de chimie atmosphérique à l'Université de Leipzig, a également reçu le prix. Ce spécialiste de l'analyse des réactions chimiques de l'atmosphère à l'interface entre sciences chimiques et géosciences était présenté par l'Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement du CNRS et de l'Université de Lyon 1. Les projets de recherche qu'il mènera avec cet Institut comme avec le Laboratoire inter-universitaire des systèmes atmosphériques bénéficieront à la promotion des travaux dans ce domaine complexe de la chimie de l'environnement.

(1) Voir l'article publié dans nos colonnes en 2008 : « Rencontre avec Thomas Zemb, directeur de l'ICSM », *L'Act. Chim.*, 2008, 322, p. 8 (www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1993).

• www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid50377/attribution-du-prix-gay-lussac-humboldt-2009.html

Appels à candidatures

Grands prix 2010 de l'Académie des sciences

La campagne d'appels à candidatures est ouverte en chimie pour les prix suivants :

- Prix Charles-Léopold Mayer : recherches fondamentales en sciences biologiques, biochimiques et biophysiques.
- Prix du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : sciences de la chimie, biologie cellulaire et moléculaire, génomique, biologie intégrative, biologie humaine et sciences médicales et leurs applications.
- Prix de la Fondation d'entreprise EADS : sciences de l'information, en coopération avec l'industrie et/ou avec un impact applicatif ; domaines des sciences chimiques, biologiques et médicales.
- Prix de l'Institut Français du Pétrole (IFP) : industrie des hydrocarbures ; domaine des sciences chimiques, biologiques et médicales et leurs applications.

- Prix Alcan : tout domaine scientifique pouvant contribuer au progrès de l'industrie de l'aluminium.

- **Date limite de dépôt des dossiers :** 11 mars 2010.
www.academie-sciences.fr/prix/pdf/grand_prix_chimie_2010.pdf

Trophée 2010 de l'innovation Louis Pasteur

L'Institut des sciences, des biotechnologies et de l'agroalimentaire de Franche-Comté (ISBA) organise en partenariat avec l'Académie des sciences et l'INRA la 5^e édition des trophées de l'innovation Louis Pasteur. Ces trophées sont organisés dans le cadre du pôle régional franc-comtois de la fondation nationale Science et culture alimentaire et parrainés par Hervé This.

Le concours, destiné aux étudiants constitués en équipe, consiste à présenter un produit alimentaire innovant (technologie et/ou formulation), transférable à une échelle industrielle et répondant au cahier des charges.

- **Date limite de réception des dossiers :** 11 mars 2010.
www.inra.fr/fondation_sciences_culture_alimentaire/toutes_les_actualites/trophee_louis_pasteur_2010

Prix SolVin 2010 pour l'innovation dans le PVC

Le producteur européen de vinyle SolVin – joint-venture entre Solvay (75 %) et BASF (25 %) – lance la 4^e édition de son concours visant à promouvoir l'image du PVC comme matériau innovant, polyvalent, rentable, sûr et qui apporte sa contribution au bien-être de tous.

Les innovations doivent : avoir un lien avec le PVC, contribuer à son image positive, apporter une amélioration aux produits existants, déboucher sur une application existante ou nouvelle qui pourrait se développer sur le marché européen, et être en phase de développement ou disponible sur le marché depuis le 1^{er} janvier 2008.

Trois prix seront décernés : les SolVin Award d'or (50 000 €), d'argent (25 000 €), de bronze (10 000 €), ainsi que deux prix spéciaux attribués dans le domaine du recyclage et du design. L'annonce des vainqueurs et la remise des prix aura lieu en octobre à l'occasion du salon international des plastiques K2010 à Düsseldorf.

- **Date limite de soumission des dossiers :** 30 avril 2010.
www.solvinaward.com

Enseignement-Formation

Nouveau site web pour la Fédération Gay-Lussac

Les 19 écoles d'ingénieurs en chimie et génie chimique de la Fédération Gay-Lussac se sont dotées d'un nouveau site web résolument dynamique et tourné vers les jeunes :

www.19ecolesdechimie.com

Plus qu'une simple présentation de son réseau et de ses écoles, la Fédération a souhaité offrir aux jeunes étudiants un mode d'emploi, un « tout en un » pour faciliter leur parcours d'orientation. Et celui-ci ne commence pas par le choix d'une école mais par une première question fondamentale : « *finale-ment, qu'est-ce que c'est un ingénieur chimiste ?* » Une palette de témoignages et deux vidéos illustrent les réponses à cette question. D'autre part, toutes les filières et les niveaux d'admission y sont expliqués.

Quatre écoles s'associent pour les textiles du futur

L'École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), les Hautes Études Industrielles (HEI), l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) et l'École des Mines de Douai se sont associées au sein d'un groupement d'intérêt scientifique (GIS) dédié aux « matériaux textiles avancés » (MTA), appelés textiles innovants. Ces quatre grandes écoles d'ingénieurs mettront en commun leur potentiel scientifique au service d'un projet économique conforté par la région Nord-Pas-de-Calais.

ParisTech et l'électronucléaire

En décembre dernier a été inauguré la chaire AREVA *Ingénierie nucléaire*. Ce partenariat de long terme, conclu entre le PRES ParisTech et Areva, a également permis la création de la chaire *Matériaux du nucléaire*, soutenue par l'École des Mines ParisTech. Cette coopération bénéficie de l'expertise d'AREVA, numéro un mondial du nucléaire, et de l'importante activité de recherche dans les domaines clés du cycle du combustible et de l'ingénierie nucléaire menée par Chimie ParisTech, ENSTA ParisTech et MINES ParisTech. Ces chaires contribueront à la formation d'ingénieurs spécialisés dans un domaine très recherché par les industriels du secteur.

Faire sa thèse avec l'ADEME

Appel à candidatures 2010

L'édition de cet appel à candidatures s'inscrit dans le cadre du contrat d'objectif 2007/2010 de l'ADEME avec dix programmes principaux qui concernent notamment les transports propres, les bâtiments économes, le captage et stockage du CO₂, le photovoltaïque, les bioénergies et bioproduits, le stockage de l'énergie, les éco-technologies et procédés sobres et propres, les impacts des pollutions de l'air, des sols et la gestion des déchets.

• **Date limite de réception des dossiers de candidatures : 31 mars 2010.**

www2.ademe.fr/serviet/

getDoc?cid=96&m=3&id=66628&p1=1

Recherche et développement

Des capsules « intelligentes » qui libèrent leur contenu à température choisie

Pour délivrer un contenu, par exemple un principe actif, on utilise souvent des supports en silice. La propagation se fait alors *via* les pores de la silice ou par dissolution de celle-ci, mais elle n'est pas ou très peu contrôlée. Afin de pallier à cet inconvénient majeur, Mathieu Destribats, Véronique Schmitt et Rénal Backov, trois chercheurs de l'équipe « Chimie intégrative, matériaux multiéchelles et émulsions » (CIMMEs) du Centre de recherche Paul Pascal, une unité propre du CNRS, ont mis au point une méthode astucieuse, tout à fait inédite : des capsules « intelligentes » capables de libérer leur contenu à la demande, sous l'effet d'une simple augmentation de température.

Ce dispositif original, décrit dans *Langmuir* début février [1], vient d'être breveté et promet d'ores et déjà de nombreuses applications dans bien des domaines, comme l'alimentation, la parfumerie ou l'agriculture, pour délivrer par exemple des pesticides au-delà d'une certaine température.

L'idée est simple et la fabrication du dispositif également (*figure 1*) : les scientifiques dispersent de l'huile, qui peut contenir un agent spécifique, dans de l'eau. Stabilisée sous forme de gouttes par des particules de silice, cette émulsion a pour particularité essentielle d'être constituée d'huile liquide à température de fabrication (65 °C), mais solide à température ambiante. Une coque de silice est ensuite polymérisée autour des gouttes refroidies : on obtient alors des capsules stables

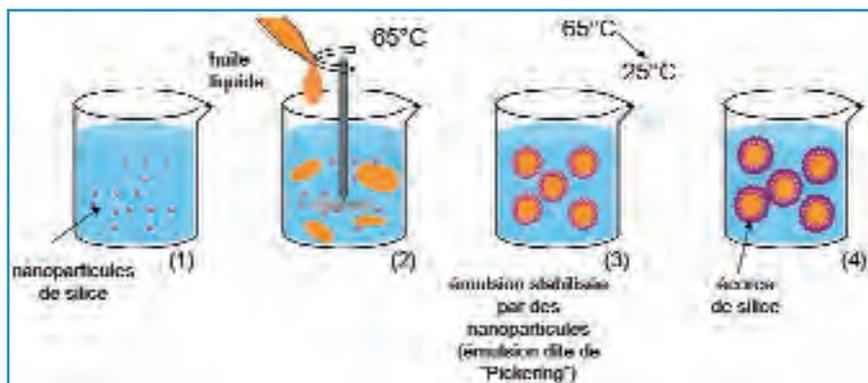


Figure 1 - Principe de la synthèse des capsules. © CRPP/CNRS 2009.

(1) dispersion des particules, (2) émulsification à chaud d'une huile cristallisable, (3) refroidissement de l'émulsion à température ambiante, (4) minéralisation d'une écorce de silice.

au stockage. Il est dès lors possible de provoquer la libération du contenu des capsules en les chauffant au-delà de la température de fusion de l'huile choisie. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'accompagne d'une expansion volumique de l'huile confinée, ce qui suffit à casser l'écorce de silice.

La température de libération requise peut aisément être sélectionnée entre 35 et 56 °C en choisissant l'huile adéquate ou en mélangeant plusieurs types d'huile. Elle correspond à la température de fusion de l'huile ou du mélange. Un autre paramètre est ajustable : le mode de libération du contenu peut s'effectuer soit par trains de gouttelettes, soit en totalité et en une seule fois, ce qui permet de contrôler la vitesse de libération du contenu.

Le principe est très simple, peu coûteux et applicable à de très nombreux systèmes. Ce dispositif pourrait par exemple

jouer le rôle de témoin de conservation d'aliments ou permettre la délivrance d'un parfum dans l'air, sur un textile ou sur la peau. On peut aussi penser à la libération d'un agent thérapeutique sur la peau qui pourrait, dans ce cas, être provoquée par un frottement local lors de l'étalement (le frottement induisant un échauffement). Autre exemple : l'émission d'un bactéricide lorsque la température atteint la température de prolifération de bactéries dans des conduits... Les champs d'application sont multiples. Et les chercheurs imaginent déjà de concevoir des systèmes à émulsions doubles qui permettraient d'étendre cette technique vers les multi-thérapies.

[1] Destribats M., Schmitt V., Backov R., Thermo-stimulated wax@SiO₂ core-shell particles, *Langmuir*, 2010, 26(3), p. 1734.

• Source : CNRS, 27/01/2010.

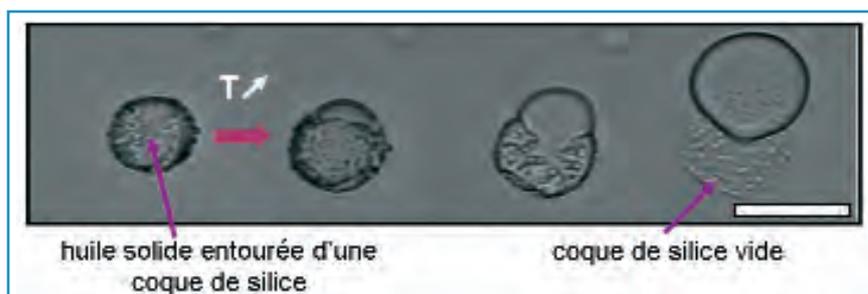


Figure 2 - Exemple d'une capsule relargant son contenu dans le milieu extérieur après augmentation de la température. © CRPP/CNRS 2009.

De gauche à droite : capsule en dessous de la température de fusion de l'huile, l'huile est solide ; capsule au-dessus de la température de fusion : la capsule se rompt ; propagation de la fissure et sortie de l'huile liquide ; la capsule se vide après relargage complet de son contenu. Barre d'échelle : 20 µm.

Erratum

Dans le numéro de décembre 2009, une erreur s'est glissée dans l'article de Paul Brouzeng, « Une science ouverte au monde et à l'histoire : le choix exigeant d'Adolphe Pacault » (p. 49) : dans la *figure 2*, le premier calorimètre est attribué à Joseph Black, or c'est en fait Antoine Lavoisier et Pierre-Simon Laplace qui ont inventé et utilisé le premier calorimètre en 1783.

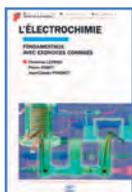
Retrouvez de nombreuses autres actualités scientifiques de l'Institut de chimie sur www.cnrs.fr/inc

Collections à céder :

- *L'Actualité Chimique* : de 1973 à 2010
- *Pour la science* : de 1978 à 2008
- *La Recherche* : de 1987 à 2007

• Contacter Michel Quarton. Tél. : 01 44 27 55 44. michel.quarton@upmc.fr

Livres



L'électrochimie Fondamentaux avec exercices corrigés

C. Lefrou, P. Fabry et J.-C. Poignet
352 p., 35 €
EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, 2009

Cet ouvrage est consacré aux fondamentaux de l'électrochimie, à la description de plusieurs de leurs développements inédits et à l'analyse des phénomènes de déplacement des espèces dans les systèmes électrochimiques complets. Il se découpe en quatre grands chapitres qui offrent une progression dans le traitement de ces fondamentaux de manière très pédagogique avec une élévation de niveau théorique par étapes.

Le premier chapitre est consacré aux notions de base, pré-requis nécessaires à la compréhension de l'ouvrage et aux expressions théoriques rigoureuses auxquelles elles font appel. Quelques aspects expérimentaux y sont aussi présentés. Le chapitre 2 décrit les systèmes électrochimiques usuels et les lois élémentaires qui les gouvernent. Le chapitre 3 aborde de manière inédite et souvent originale les aspects thermodynamiques à l'équilibre et est consacré aux dispositifs électrochimiques parcourus par un courant, donc hors équilibre. Certains développements comportant des calculs théoriques un peu longs ainsi que quelques développements dont la présentation ne s'impose pas dans le fil pédagogique de l'ouvrage sont proposés en annexes. Enfin, des fiches de synthèse sont disponibles à la fin du livre.

Cet ouvrage est remarquablement bien présenté et offre de manière assez astucieuse et originale deux niveaux principaux de lecture. L'un dégage l'essentiel, l'autre entre davantage dans le détail, avec généralement des exemples illustrant le propos et présentant de façon non traditionnelle des exercices d'application résolus. Le procédé de rédaction utilisé permet de ne pas briser le fil de la lecture du texte, tout en offrant au lecteur tous les éléments théoriques, numériques et pédagogiques qui lui seront nécessaires pour la mise en application des

connaissances fondamentales acquises à la fin de sa consultation. Bien que les applications de l'électrochimie ne soient pas approfondies ici, certaines d'entre elles sont tout de même évoquées dans des planches illustrées, affirmant ainsi la volonté des auteurs de montrer que les concepts développés ne sont pas déconnectés de la réalité pédagogique.

Cet ouvrage, très spécialisé car entièrement dédié aux fondamentaux de l'électrochimie, est destiné aux étudiants en formation de base de physique-chimie ou en sciences de l'ingénieur, ainsi qu'aux professionnels, chercheurs et ingénieurs, qui ont besoin d'appréhender ces concepts pour mieux comprendre l'avancement de plus en plus pressant des technologies qui les utilisent.

Fethi Bedioui



Comment je suis devenu chimiste

R.-E. Eastes, E. Kleinpeter (eds)
224 p., 20 €
Éditions Le Cavalier Bleu, 2008

Comment je suis devenu chimiste est un livre de rencontres et une invitation à découvrir douze chimistes qui nous racontent leur vocation, leur cursus, leur parcours professionnel, ce qu'ils ont apporté à la chimie mais aussi ce que la chimie leur a apporté, les personnalités qui les ont marqués, le regard qu'ils portent sur la chimie d'aujourd'hui et son rôle dans la société. Qu'ils soient homme ou femme, grand patron, chercheur, philosophe, syndicaliste ou prix Nobel, qu'ils soient passés par une grande école ou non, qu'ils soient devenus chimistes par choix ou par hasard, tous ont la même passion, celle de la chimie, et ils y consacrent leur vie, avec des parcours professionnels tout aussi diversifiés que leur origine. Malgré leurs différences, une chose les rapproche : ils œuvrent pour la même cause, la chimie d'aujourd'hui, en pleine évolution, et celle de demain, plus responsable.

Ces personnalités nous livrent au fil des pages leur histoire, avec quelques anecdotes qui sont parfois des confidences — l'éveil de la curiosité chez l'enfant, le besoin de comprendre la matière très tôt, les premières expérimentations,

l'attrait des lettres, de la philosophie, l'impression de n'avoir pas été un bon élève, le coup de pouce d'un professeur, le hasard des rencontres qui ont parfois changé leur vie, le bienfait des amitiés tissées au fil de leur parcours... — et c'est ce qui fait tout le charme de cet ouvrage.

Un glossaire et un cahier pratique présentant la chimie et les formations existantes complètent l'ouvrage.

Agréable à lire, ce livre s'adresse à tous, mais peut-être plus particulièrement aux étudiants, à ceux qui ont déjà fait leur choix, comme à ceux qui hésiteraient encore.

Roselyne Messal



Haute-Alsace et enseignement supérieur

« Le modèle universitaire mulhousien »

J. Streith
352 p., 32 €
Presses universitaires de Strasbourg, 2009

Le livre de notre collègue Jacques Streith fait véritablement œuvre d'historien et brosse un panorama extraordinaire du développement des universités de province, et en particulier en Alsace et à Mulhouse.

Cet ouvrage comporte quatre chapitres. Le premier, consacré au développement de l'enseignement supérieur en Alsace, montre qu'après le déclin de la scolastique, les débuts de l'enseignement moderne après la Renaissance et le siècle des Lumières furent marqués par la coexistence des maîtres catholiques et protestants et la double culture germanique et française. Ces modèles français et allemand, au-delà des souffrances de cette région ballottée entre deux pays, s'enrichissent l'un l'autre pour donner un modèle probablement unique, lui procurant une aura internationale.

Le second chapitre est plus précisément consacré à l'enseignement scientifique et technique et aux débuts de l'université à Mulhouse. Il montre comment les écoles de commerce, de chimie, puis de textile, qui furent les pierres sur lesquelles se bâtit la future université, ont été portées par les industriels haut-rhinois et la puissante Société Industrielle de Mulhouse dès

le début du XVIII^e siècle : tout d'abord ceux de l'impression sur étoffe, puis des teintures, puis du textile, qui aboutit dès 1822 à la première école de chimie, et en 1861 à la première école de textile. La chimie tinctoriale et la mécanique textile y acquièrent au XIX^e siècle une renommée mondiale.

Au troisième chapitre, l'auteur montre que c'est encore la volonté et le dynamisme d'une poignée de grands entrepreneurs et d'édiles locaux accompagnés d'un scientifique (un ancien président de la SCF, J.-B. Donnet) qui accoucha de l'Université de Haute-Alsace (UHA). D'abord collège scientifique universitaire rattaché à Strasbourg dès 1961, puis centre universitaire du Haut-Rhin en 1969 avec deux instituts et un IUT, et enfin université de plein exercice en 1977 ; les deux écoles ayant acquis le statut d'ENSI et passant d'un statut privé à un statut public. Alors que se développaient de nouvelles recherches sur les zéolithes, les surfaces et le carbone, la chimie organique et bio-organique... dix ans plus tard, la filière électronique et la mécanique avancée créaient l'ESSAIM, troisième école de l'UHA consacrée aux systèmes et signaux, réseaux et informatique et mécatronique, sous l'impulsion du tissu industriel qui avait évolué et l'inspiration de G. Binder. L'auteur décrit ici les évolutions des facultés de sciences et techniques, de lettres et de droit, mais aussi l'évolution des IUT mulhousiens et colmariens. En effet, à la suite de la création d'un IUT à Colmar en 1969 et au dynamisme de ses directeurs, quatre départements voyaient le jour et la ville de Colmar se dotait d'un véritable campus après les années 90 avec le CERDACC et le biopôle. L'auteur donne encore une bonne description de la recherche et des évolutions récentes apportées par l'application LMD et la fusion de l'ESSAIM et de l'ENISTM au sein de l'ENSISA.

Le dernier chapitre essaie de caractériser ce que l'on appelle « le modèle universitaire mulhousien », qui découle de la volonté permanente du patronat local et des décideurs de créer des filières de formation professionnelle, d'abord de techniciens, puis de cadres et d'ingénieurs. Avec la SIM, ils disposent de moyens financiers et les élus locaux soutiennent ces filières technologiques qui procurent des emplois qualifiés et font prospérer l'activité économique. Bien sûr, avec le déclin des industries traditionnelles et les coupes sombres qui frappent les industries

mulhousiennes et des vallées vosgiennes, ils sont obligés de compter avec la puissance publique qui les suit cependant et les épaula en prenant le relais. Ce parti pris très ancien, très bien décrit dans ce livre de 1781 à 2007, montre que de la chimie tinctoriale à la mécatronique, les universitaires haut-rhinois sont restés en prise avec le monde industriel et ont su accompagner la reconversion économique.

Le mérite de Jacques Streith est grand ; il parseme son ouvrage de rappels de grandes figures universitaires et de grands capitaines d'industrie d'Alsace et de Mulhouse. Il rappelle la création de la première section de la Société Chimique Strasbourg-Mulhouse en 1921, cite de nombreuses évaluations, dans un style clair et vivant. Au moment où l'on s'interroge sur les « petites ou moyennes universités », on devrait montrer comment le modèle mulhousien était un vrai cluster au sens de Michael Porter... et s'en inspirer.

Jean-Claude Bernier



Naissance de la chimie structurale

A. Dumon, R. Luft

252 p., 25 €

EDP Sciences, Collection Sciences et Histoire, 2008

C'est seulement au cours de la seconde moitié du XIX^e siècle que les notions de formule chimique, de liaison entre atomes et de stéréochimie s'imposent comme l'expression privilégiée de la connaissance intime de la matière et de son comportement. À partir du moment où la théorie atomique fut acceptée, les faits pouvaient s'ordonner de façon simple, un ordre être instauré, une nomenclature rationnelle être proposée.

Les auteurs placent la limite aux environs de 1860. Les 3 et 4 septembre 1860, à Karlsruhe, en Allemagne, Kekulé recevait des chimistes d'Europe et de Russie pour discuter des difficultés apparues ces dernières années consécutives au développement fulgurant de la chimie. Il fallait s'entendre sur des notions aussi fondamentales que la définition de l'atome, de la molécule, de l'équivalent, des notions d'atmicité et de basicité, examiner la question de la table des équivalents et des formules chimiques, instituer une notation et une

uniformisation de la nomenclature. En effet, les querelles de priorité étaient assez courantes, les découvreurs tous de bonne foi, mais leurs références étaient différentes, et chacun attribuait, selon son système propre, formule et nom à une substance de mêmes propriétés.

Les auteurs consacrent peu de lignes à l'événement, mais la structure du livre s'articule cependant autour de lui, tant les propositions nouvelles dont la tétravalence du carbone par Couper et Kekulé (1858), la question de l'atmicité (plus tard valence, Wichelhaus, 1868), et de la basicité des acides (plus tard valeur de la polyacidité) faisaient débat. Le tableau périodique de Mendeleev (1869) s'inscrit dans la continuité de ce premier congrès international dont nous allons fêter le 150^e anniversaire cette année.

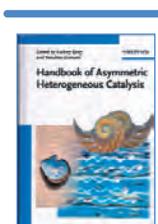
L'ouvrage comporte cinq chapitres. Le premier est consacré à l'émergence des premières formules et représentations (Dalton, Gay-Lussac, Berzelius), et le second porte sur les premières tentatives de mise en ordre, avec la théorie des types initiée par Dumas, revue par Laurent, Gerhardt, Williamson et d'autres. À partir du chapitre 3, commence vraiment la chimie structurale avec la représentation dite rationnelle des formules chimiques. Elle devait conduire naturellement aux représentations à trois dimensions, ce qui fait du chapitre 4 une étude de la stéréochimie, de Couper et Kekulé (1858) à Barton (1953).

L'idée que l'atome lui-même, contrairement à sa définition, n'est pas inséparable mais possède une structure électrique fait peu à peu son chemin (Perrin, 1895 ; J.-J. Thomson, 1896). Nouveau développement qui ouvre le champ libre à la théorie électronique, la liaison ionique et l'édifice atomique au chapitre 5. La théorie des quanta, l'atome de Bohr et ses évolutions, puis la notion d'orbitale marquent l'entre-deux-guerres. Les perfectionnements importants de ces cinquante dernières années sont synthétisés en quelques pages et de nombreux schémas.

Voici un ouvrage écrit par des chimistes à l'intention des chimistes, indispensable support historique au cours de l'étudiant. Les auteurs sont revenus à chaque étape aux textes fondateurs dont les extraits sont cités et les schémas rapportés. Peu d'appel a été fait aux études historiques contextuelles ou aux sources secondaires. L'histoire ici tracée est interne à la discipline et s'inscrit dans une vision progressiste de la connaissance chimique ; elle sort

de l'oubli, sans parti pris, des savants paraissant secondaires à l'historien amateur de ruptures, mais qui apportent leur pierre à la connaissance de la structure de la matière. Cet ouvrage à cet égard ouvre des pistes à explorer. Peu est dit sur la résistance qu'ont rencontrées les nouvelles idées à s'imposer, en France particulièrement. Les auteurs ont voulu mettre au contraire en avant la logique contingente des découvertes successives, de façon structurée, claire et précise. C'est un pari réussi. Un index des noms cités aurait été cependant fort utile.

Danielle Fauque



Handbook of asymmetric heterogeneous catalysis

K. Ding, Y. Uozumi (eds)
448 p., 141,80 €
Wiley-VCH, 2008

Cet excellent traité concerne non seulement l'hétérogénéisation des catalyseurs asymétriques, comme son nom l'indique, mais également l'ensemble des technologies qui permettent la séparation et le recyclage des catalyseurs asymétriques. Depuis la découverte de la catalyse asymétrique « pratique » par Knowles et Kagan à la fin des années 60, un très grand nombre de réactions asymétriques ont été publiées, souvent avec des énantiosélectivités très élevées et dans des domaines très variés. Ainsi la formation énantiosélective de liaisons C-H, C-C, C-O, et plus récemment C-N, C-halogène, a été décrite avec des performances du point de vue stéréosélectivité très impressionnantes. Une fraction importante de la communauté des chimistes organiciens, des spécialistes de la catalyse de la chimie organométallique, a choisi la catalyse asymétrique comme principal thème de recherche. Les industriels ont aussi, souvent en coopération avec des équipes universitaires, réalisé, breveté et publié des procédés de synthèse énantiosélectifs. Cet engouement est lié à la nécessité dans des secteurs aussi variés que la pharmacie, l'agrochimie, les arômes et parfums, de produire à un coût toujours plus bas des molécules chirales toujours plus

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.

À noter : le BUP change de maquette et l'Udppc de logo.



N° 920 (1) (janvier 2010)

- Le Copernicum, par A. Mathis.
- L'eau... et les autres liquides incolores, par D. Ducourant.
- Raisonnement scientifique : la preuve par l'expérience, par C. Aronica, O. Maury, P.-A. Bouit, Q. Bellier, P.D. Raytchev, R. Barbe et M. Devaud.

N° 920 (2) (janvier 2010)

- Énoncés des concours 2009 (en version électronique uniquement) : agrégation et CAPES de sciences physiques (concours externes et internes).

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

complexes. Néanmoins, relativement peu de procédés industriels utilisent cette technologie. Ce relatif échec est probablement lié au coût et à la toxicité des complexes organométalliques généralement utilisés comme catalyseurs (voir l'introduction du dernier chapitre). L'introduction présente l'ensemble des technologies décrites dans le volume, mais il aurait peut-être été souhaitable que les auteurs s'engagent plus au niveau des chances réelles de développement des techniques et des méthodologies en comparant leurs mérites et leurs limitations respectifs.

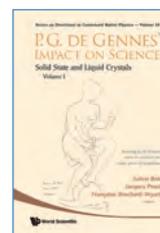
Ce livre est cependant une excellente compilation de la plupart des technologies utilisables pour faciliter la séparation et le recyclage des catalyseurs asymétriques (organométalliques et/ou organiques). Ainsi les greffages sur support inorganique ou organique, sur la surface ou inclus dans la matrice du matériau au moyen d'interactions covalentes ou non, sont décrits. De même, les catalyseurs solubles dans l'eau, dans les liquides ioniques, le CO₂ supercritique, les solvants fluorés sont présentés et commentés. Sans être vraiment exhaustif, le manuel décrit aussi l'utilisation de dendrimères et de polymères de coordination, la modification de la surface de catalyseurs métalliques par les molécules chirales et finalement la catalyse par transfert de phase. Cette dernière, quoique plus ancienne, présente une très large potentialité. L'ouvrage est particulièrement bien documenté et sans conteste indispensable pour toutes les équipes impliquées dans la découverte et le développement de la catalyse asymétrique « pratique ».

J'ai cependant été un peu déçu par le peu d'analyse critique par rapport aux potentiels de ces nouvelles technologies, par comparaison entre elles et même par rapport aux autres stratégies d'obtention des molécules chirales (catalyseurs « perdus » à fort T.O.N.,

séparations chirales, etc.). Les exigences de la chimie de synthèse moderne, en termes de coûts et de limitations des impacts environnementaux, élargissent considérablement l'intérêt de ces approches et mériteraient, compte tenu des données déjà connues, un débat plus direct concernant ces options.

Marc Lemaire

À signaler



P.G. de Genne's impact on science

J. Bok, J. Prost, F. Brochard-Wyart (eds)

Vol I : Solid state and liquid crystals
200 p., 48 \$

Vol. II : Soft matter and biophysics
180 p., 48 \$

Deux volumes consacrés à l'impact scientifique des travaux de ce grand scientifique dont la renommée lui valut le prix Nobel de physique en 1991.
World Scientific Publishing Co., 2009

Dixel dictionnaire 2010

Dans ce nouveau dictionnaire illustré des éditions Le Robert, Richard-Emmanuel Eastes et Hélène Monfeuillard ont rédigé les cent encadrés encyclopédiques scientifiques aidés par de nombreux experts scientifiques, montrant une science moderne, sans crainte d'aborder les sujets controversés et les enjeux soulevés par les découvertes scientifiques et leurs applications.

2 112 p., 29,90 €

Éditions Le Robert, 2010

• À découvrir sur www.dixel.fr

24 mars 2010

FFC

Chimie et Sport

Paris

Dans le cadre des Colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie (voir p. 2).

- <http://www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-sport>

16 avril 2010

SCF

CAGE 2010

Chimie et avenir Grand Est

Strasbourg

Forum organisé par la section Jeunes SCF Alsace, ouvert aux étudiants (doctorants et masters).

- <http://cage2010.u-strasbg.fr>

26-27 avril 2010

SCF

Journées franco-italiennes de chimie

Gênes (Italie)

- <http://www.chimica.unige.it/GIFC/index.htm>

2-7 mai 2010

45th Bürgenstock conference

EUCHEM conference

on stereochemistry

Brunnen (Suisse)

- <http://www.stereochemistry-buergenstock.ch/home.html>

3-7 mai 2010

18th European biomass conference

Lyon

From research to industry and markets

- <http://www.conference-biomass.com>

5-6 mai 2010

Rendez-vous Carnot 2010

Lyon

La recherche au service des entreprises

- <http://www.rdv-carnot.com>

18-19 mai 2010

FFC

Enjeux et compétitivité des nanomatériaux

I^{ères} Rencontres Chemstart'Up

Pau

- <http://www.chemstartup.com/enjeuxnano>

20-21 mai 2010

2nd Global Helsinki chemicals forum

Helsinki (Finlande)

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

20-21 mai 2010

GFSM 2010

Lisbonne (Portugal)

Congrès du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer

- <http://www.gfsm2010.com>

20-21 mai 2010

SCF

Grand Est 6

Illkirch

Journées des sections régionales Alsace, Bourgogne-Franche-Comté et Lorraine.

- andre.mann@pharma.u-strasbg.fr

21 mai 2010

SCF

Frontiers of chemistry: from molecules to systems

Paris

« To celebrate 10 years of *ChemBioChem* and *ChemPhysChem* »

- http://www.ldorganisation.com/produits.php?angue=english&cle_menus=1238915319&cle_data=1238740745

25-28 mai 2010

SCF

CBSO 2010

23^e Colloque du Club Bioconversion en synthèse organique

Royat

Colloque du Groupe Chimie et Biotechnologie

- <http://seesib.univ-bpclermont.fr/cbso2010>

30 mai-3 juin 2010

NGCS Lyon 2010

9th Novel gas conversion symposium

Lyon

C1-C4 Chemistry:

from fossil to bioresources

- <http://ngbc.kma.net/index.asp?sid=31>

1-4 juin 2010

Achemasia 2010

Pékin (Rép. Pop. de Chine)

8th International exhibition-congress on chemical engineering and biotechnology

- <http://www.achemasia.de>

2-4 juin 2010

SCF

JIREC 2010

26^e Journées

de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie

La Grande Motte

Thème : Chimie du nucléaire, énergie et développement durable

- jirec2010@enscm.fr

6-10 juin 2010

FACS XIII

13th French American

Chemical Society symposium

Obernai

- <http://www-chimie.u-strasbg.fr/facsXIII>

13-16 juin 2010

Fluoropolymer 2010

Meze

- http://gisfluor.univ-lemans.fr/article.php3?id_article=116

22-25 juin 2010

Tetrahedron 2010

Frontiers of organic chemistry

Pékin (Rép. Pop. de Chine)

- <http://www.tetrahedron-symposium.elsevier.com>

23-26 juin 2010

Bio-dendrimer 2010

2nd International symposium on

biological applications of dendrimers

Porquerolles

- <http://www.cinam.univ-mrs.fr/biodend2010>

4-7 juillet 2010

SCF

ICHIC 2010

3rd International conference

on hypervalent iodine chemistry

Bordeaux

- <http://www.sasn.u-bordeaux1.fr/ICHIC2010>

26-30 juillet 2010

ICPAC 2010

International conference

on pure and applied chemistry

Île Maurice

Thème : Chemistry for sustainable development

- <http://www.uom.ac.mu/icpac>

8-13 août 2010

ICCE 2010

21st International conference

on chemical education

Taipei (Taiwan)

Thème : Chemical education and sustainability in the global age

- <http://icce2010.gise.ntnu.edu.tw>

15-19 août 2010

ICGC 2010

3rd IUPAC conference

on green chemistry

Ottawa (Canada)

- <http://www.icgc2010.ca>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique **Manifestations**.

29 août-2 septembre 2010

3rd EuCheMS Chemistry Congress
« Chemistry - the creative force »
Nuremberg (Allemagne)



Quelques dates limites importantes à retenir :

- 5 mai : soumission des résumés de communications orales et par affiche.
- 5 mai : inscription à tarif préférentiel.
- 30 juin : soumission des résumés de communications de dernière minute par affiche.
- 20 juillet : inscription au tarif normal.
- 20 juillet : réservation hôtelière.

Comme pour les précédentes éditions, la SCF propose des bourses de voyages aux doctorants, post-doctorants et jeunes professionnels, membres de la SCF.

• <http://www.euchems-congress2010.org>

Prix des divisions

Chimie organique

Prix 2010

Appel à candidatures

- Pour les trois prix de thèse – prix de thèse de la division, prix Dina Surdin, prix Solvay-Fournier –, les dossiers de candidatures sont à adresser à Marie-Claire Lasne¹.

- Prix Acros, prix enseignant-chercheur, prix de la division, prix industriel : les dossiers de candidatures sont à adresser à Jean-Paul Quintard².

Les lauréats de ces prix présenteront une conférence aux Journées de chimie organique (JCO 2010) qui auront lieu du 21 au 23 septembre 2010 à l'École polytechnique (Palaiseau), et le lauréat du prix enseignant-chercheur à la journée de printemps en mars 2011.

Date limite du dépôt

des candidatures : 31 mars 2010.

• Pour en savoir plus :
http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Appel_a_candidatures_prix_2010_DCO.pdf

¹ marie-claire.lasne@ensicaen.fr

² jean-paul.quintard@univ-nantes.fr

Chimie physique

Prix 2010

Appel à candidatures

Outre le prix Instrumentation attribué depuis 2007, la division distribue un prix de thèse et un prix jeune chercheur.

La remise des prix aura lieu lors des Journées francophones des jeunes physico-chimistes qui se tiendront à Autrans du 17 au 21 octobre 2010. Les

lauréats y seront invités à présenter leurs travaux.

Date limite du dépôt
des candidatures : 5 avril 2010.

• Renseignements et modalités :
www.divcp.fr

Chimie du solide

• Prix 2009 : David Grosso



Après un DUT de chimie (Grenoble, 1991), puis un DEA de chimie en sciences des matériaux (Clermont-Ferrand, 1994), David Grosso part à Londres où il obtient en 1998 le grade de PhD de l'Université de Surrey sur un sujet dédié à l'étude de revêtements sol-gel pour lasers à haute puissance, financé par Atomic Weapons Establishment (AWE). Après dix-huit mois de post-doctorat pour le compte de Philips, il intègre le groupe de Clément Sanchez au Laboratoire de chimie de la matière condensée (UMR 7574 CNRS-UPMC-ENSCP, Paris 6) et est nommé maître de conférences en 2001. Il passe son habilitation à diriger les recherches en 2005 et est nommé professeur de l'UPMC en 2007. Ses activités de recherche gravitent

autour des revêtements nanostructurés obtenus par dépôt de solutions liquides pour des applications variées (stockage de l'information, micro- et nano-fluidique, laboratoire sur puce, optique, analyse, cellule photovoltaïque, tribologie...). Cette thématique englobe le contrôle de l'homogénéité et de la stabilité de solutions hybrides complexes, l'étude des phénomènes chimiques et physico-chimiques associés aux procédés de dépôt à partir de ces solutions, la compréhension de phénomènes induits par l'évaporation de ces mêmes solutions, l'optimisation des procédés de dépôt et la construction de prototypes d'induction, la mise au point de techniques d'analyse nouvelles spécifiques aux films minces (éventuellement *in situ* et en temps résolu), et la combinaison de ces matériaux avec d'autres techniques « top down » ou « bottom up » pour confectionner des revêtements nanocomposites variés à structures complexes hiérarchisées. Auteur de plus de cent articles scientifiques et de douze brevets, membre junior de l'Institut Universitaire de France (IUF) depuis 2009, il a reçu le prix de la Société internationale de sol-gel (ISGS) en 2005.

Deux chargés de mission à la SCF

Lors de ses deux dernières réunions, le Bureau de la Société Chimique de France a confirmé les nominations de Mireille Defranceschi et Jean-Claude Rayez, membres du Conseil d'administration, comme chargés de mission pour, respectivement, coordonner les actions entreprises par et avec la SCF dans le cadre de l'Année internationale de la chimie 2011, et développer les relations avec les étudiants et doctorants en chimie dans les écoles de chimie et les universités.

Compte tenu de l'importance que revêt l'Année internationale de la chimie 2011 et du rôle régional, national et européen que joue la SCF, il est indispensable de coordonner l'ensemble des initiatives de l'association, et de marquer sa présence dans les activités liées à la préparation et au déroulement en France de cet événement planétaire exceptionnel.



• Le Bureau de la SCF a confié à Mireille Defranceschi l'animation de la « Task Force » **Année internationale de la chimie 2011 (TF01)**. Dans ce cadre, elle coordonne les opérations portant la « marque SCF » et suivra les activités imparties à la SCF dans le cadre des actions labellisées par le Comité d'organisation de l'Année internationale de la chimie en France (AIC-FR). Elle assurera le suivi d'actions européennes identifiées par l'EuCheMS dont la maîtrise d'œuvre serait confiée à la SCF et veillera au bon déroulement des contributions d'entités opérationnelles de la SCF à des actions transfrontalières labellisées par l'EuCheMS.



• Un des objectifs majeurs de la SCF est d'accroître le nombre de ses adhérents pour affirmer sa fonction première d'entité représentative de l'ensemble de la communauté française des chimistes.

Le Bureau de la SCF a demandé à Jean-Claude Rayez d'animer la « Task Force » **Relations avec les étudiants et doctorants (TF05)**. Afin de promouvoir les relations avec les étudiants et doctorants qui ne sont pas membres de la Société Chimique de France, il lui est demandé d'étudier et concevoir :

- la mise en place de journées annuelles propres à chaque division, rassemblant le plus grand nombre possible de doctorants ;
- la sensibilisation des élèves des écoles de chimie à l'importance d'appartenir à une association représentative de la chimie ;
- la promotion d'actions similaires au sein des écoles doctorales, adaptées à la nature de ces écoles et aux environnements universitaire et économique correspondants.

Le Bureau de la SCF

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

- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
- Electrochimie & 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) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e 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 2008 ; 20 € à partir de 2008
(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 et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur <http://livres.edpsciences.org>



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>

La Société Chimique de France (SCF) est une association (loi 1901) à but non lucratif, reconnue d'utilité publique, dont l'objectif est de promouvoir la chimie dans ses aspects scientifiques, éducatifs et appliqués. Elle a pour vocation de rassembler toutes les personnes physiques et morales – quels que soient leurs secteurs d'activité (organismes publics ou privés) – concernées par les sciences de la chimie et leurs applications, de représenter leurs intérêts et de promouvoir le rôle des sciences chimiques aux niveaux régional, national et international. Elle facilite les liens avec le grand public, les instances politiques et les autres disciplines scientifiques. Depuis sa création, c'est un lieu d'échanges et de débats.



Une vieille dame de 152 ans...

La SCF est née en 1857 grâce à trois jeunes étudiants : deux Italiens et un Norvégien, qui se retrouvaient dans un café parisien du quartier latin pour parler chimie... Très vite, de nombreux autres chimistes ont rejoint ses rangs, à Paris puis dans toute la France, et certains parmi les plus illustres l'ont présidée, comme Louis Pasteur et Marcellin Berthelot.

... encore très dynamique...

Actuellement, la SCF œuvre avec tous les acteurs de la chimie pour montrer que celle-ci est une science de vie, une science d'avenir, qu'elle est une ambition pour la France et l'Europe, car les chimistes sont décidés :

- à relever les grands défis sociétaux face aux problèmes d'énergie, de développement durable et de santé ;
- à promouvoir une innovation responsable ;
- à veiller encore plus à l'impact des substances chimiques sur la santé ;
- à renforcer encore le dialogue avec les citoyens ;
- à être à la pointe du développement durable.



... avec les moyens de diffuser l'information scientifique

La SCF contribue à diffuser l'information scientifique et technique non seulement par le canal des manifestations scientifiques ou des journaux européens de recherche auxquels elle participe, mais aussi par :

- son site internet, www.societechimiquedefrance.fr, qui propose de nombreuses ressources documentaires, des actualités, une plate-forme de l'emploi, etc. ;
- sa revue mensuelle, *L'Actualité Chimique*, qui aborde tous les thèmes de société pour lesquels les sciences chimiques contribuent à des avancées innovantes, de la démarche fondamentale à l'enseignement et aux applications industrielles ;
- son journal électronique SCF-info en ligne, qui relaie l'information du monde de la chimie deux fois par mois ;
- la coédition d'ouvrages (avec la maison d'édition scientifique EDP Sciences), dont certains sont orientés vers le grand public, comme le dernier paru : *La Chimie et la mer*, qui connaît déjà un certain succès !

D'autre part, la SCF décerne chaque année, en son nom ou conjointement, des prix et médailles, parfois dotés par les industriels. Ils récompensent les chimistes ayant contribué au progrès d'un champ de recherche pure ou appliquée. Ces prix sont aussi attribués à de jeunes chercheurs en témoignage de l'originalité de leurs travaux et de leur enthousiasme.

2011 : la chimie à l'honneur !

L'Unesco a déclaré 2011 « Année internationale de la chimie » et la SCF sera l'un des premiers acteurs de ce moment phare pour notre discipline !

Société Chimique de France
secretariat@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr

L'Actualité Chimique
redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

