

L'actualité chimique

Mensuel - Avril 2010 - N° 340

Les particules mettent les formes

...la suite

Et aussi :

Des pneus verts grâce à la chimie

Le pH, un paramètre centenaire

L'enseignement des risques chimiques en France



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France



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 Fajerberg, 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 Euw

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

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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. 64

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 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 : 20 € (port inclus)



Éditorial	2
Changement climatique : le GIEC se brûle les doigts... la science aussi, par P. Rigny	2
Chroniques	3
<i>Communication de la chimie</i>	
La chimie : entre médiation scientifique et éducation à l'environnement (2), par R.-E. Eastes	3
<i>Polémiques</i>	
Faudra-t-il retourner au charbon ?, par J.-C. Bernier	4
Chimie des aliments et du goût	6
Dans les bonbons de chocolat, par H. This	6
Comment ça marche ?	8
Le pneu vert, ou comment la chimie aide à réduire l'impact environnemental des pneumatiques, par M. Daniel et C. Janin	8
Recherche et développement	14
Les particules mettent les formes. II - Quand le dieu romain Janus inspire les scientifiques, par A. Perro , S. Reculosa , E. Bourgeat-Lami , S. Ravaine et E. Duguet	14
Les particules mettent les formes. III - Des atomes aux molécules colloïdales, par A. Perro , D. Nguyen , E. Bourgeat-Lami , S. Ravaine et E. Duguet	18
Industrie	22
La simulation moléculaire : un outil au service de l'industrie. Application aux opérations de captage et de stockage du CO ₂ , par V. Lachet	22
Enseignement et formation	27
<i>Thlaspi caerulescens</i> , un indicateur de la pollution d'un sol ? Réflexion partagée entre étudiants et chercheurs autour d'un problème environnemental, par C. Grison , J. Escarré , M.-L. Berthommé , J. Couhet-Guichot , C. Grison et F. Hosity	27
<i>Les travaux pratiques</i>	
Sensibiliser les étudiants à la démarche scientifique : le cas de la cinétique chimique, par X. Bataille , E. Beauvineau , H. Carrié , N. Cheymol et M. Vigneron	33
Histoire de la chimie	35
Il y a cent ans... naissait le pH, par E. Bardez	35
Maîtrise du risque chimique	42
<i>Enseignement-formation</i>	
L'offre de formation dans le domaine des risques et de la sûreté, par E. Bordes-Richard	42
L'école et les compétences en santé et sécurité au travail des jeunes ingénieurs diplômés, par J.P. Leroux	48
En bref	51
Livres et médias	53
Manifestations	55
Chimie et alimentation : un mariage sous surveillance, par P. Rigny	55
Agenda	60
Actualités de la SCF	61
2011 : Année internationale de la chimie	63
Hommage	64
En décembre 2009, disparaissait Gaston Berthier, par M. Defranceschi , Y. Ellinger , O. Parisel et F. Puzat	64



Changement climatique : le GIEC se brûle les doigts... la science aussi

Il faut lire le discours du Dr Rajendra Pachauri, président du GIEC (Groupe intergouvernemental sur l'étude du changement climatique) le 7 décembre 2009 à la Conférence de Copenhague¹ sur les suites à donner au protocole de Kyoto sur la lutte contre le changement climatique. C'est le maître du monde qui s'exprime : il annonce que le réchauffement est là, prouvé et sans équivoque, dû à l'activité humaine ; il peint en sept prophéties les châtements qui vont survenir ; il admoneste les états de renverser avant six ans cette courbe croissante des émissions de gaz carbonique. Il appelle des efforts de milliards de dollars et promet : « *vous ne le regretterez pas !* » Le style fait froid dans le dos : certitudes, arrogances, où est le doute scientifique, où est la modestie ? Malheureusement, de nombreux porte-paroles du GIEC, de nombreux rapports se sont mis à l'unisson ; ici ou là, on a pu déceler *a posteriori* des termes un peu exagérés, des doutes passés sous silence – toutes techniques qu'on appelle « la com' » et qui sont monnaie courante dans tant de milieux.

Nulle surprise, alors, que des retours de bâtons se soient manifestés. Une campagne de dénigrement s'est construite, éclaboussant malheureusement la grande multitude des scientifiques compétents travaillant dans le cadre du GIEC, dont les travaux sincères et simplement scientifiques traquent les conséquences possibles, presque prouvées, de l'activité humaine sur le climat. S'y ajoute une détestable affaire de manipulation d'email, voire de courbes « un peu arrangées », à l'Université d'Anglia, exploitées par le lancement d'un disqualifiant concept de « climategate »² qui voudrait provoquer une curée. Triste spectacle, de part et d'autre, de comportements bien peu flatteurs de collègues scientifiques.

De découvertes en prophéties, de prophéties en avertissements, il est vrai que la direction du GIEC a fini par sortir de sa compétence : de scientifique il a voulu devenir gourou – nanti d'une autorité sans contrepartie. Voilà qu'il se brûle les doigts : quelles peuvent en être les conséquences ? On peut conjecturer que bien des gouvernants vont se réjouir. Contraints de faire le dos rond devant les campagnes d'alerte au climat, les politiques ne se précipitent pas à adopter les mesures

pratiques demandées. Copenhague vient déjà de l'illustrer et cela risque de s'amplifier.

Pour les citoyens – individus et associations –, il en va autrement, car les fondamentaux du changement climatique sont toujours là. Le GIEC s'est peut-être trompé dans les délais de ses prévisions (quel est le scientifique, conscient des incertitudes, qui va s'en étonner ?), mais l'évolution du climat qu'il a mise en évidence reste crédible, reposant comme elle le fait sur des efforts de recherche multiples et évalués. La coupure déjà perceptible après Copenhague entre gouvernants et associations écologistes va s'accroître et créer des tensions.

En fait, la conviction écologique, au cours de la décennie, a insidieusement changé de nature. D'anecdotique, elle est devenue fondatrice et recouvre maintenant un très profond besoin de changement vers une société où seraient disqualifiés les mots de surconsommation et de croissance. Ce besoin reste intact et nourrit toujours plus vivement l'idéal et les exigences de nombreux de nos concitoyens... jusqu'à ce qu'il y ait un répondant politique assez fort.

Et pour les chimistes, quelles conséquences ? À une période où déjà on se lamente de voir s'accroître le fossé entre les citoyens et la science, voilà que se fissure un point de résistance majeur. Chimistes, nous savons que nous sommes parmi les plus fragiles dans ces mouvements d'opinion, que des oppositions latentes risquent de faire surface. Pourtant à bien y regarder, les chimistes sont davantage associés aux chantiers de lutte contre la pollution, à la conservation des matières premières, à la préservation de la santé, et on peut dire qu'ils se trouvent dans la bonne case. Si les menaces du réchauffement connaissent un répit, il n'en est pas de même du besoin d'une vie plus sûre et d'une nature préservée – qui fonde d'abord leurs objectifs et leurs programmes étiquetés « développement durable ». On ne peut que souhaiter qu'ils maintiennent la route et... qu'ils continuent à se méfier de l'arrogance.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

¹ voir www.ipcc.ch

² voir le dossier sur www.rue89.com/tag/climategate



Couverture : Nanoparticules synthétisées par Adeline Perro (LCPO, Université Bordeaux 1). Images de microscopie électronique réalisées par Michel Martineau et Elisabeth Sellier (CREMEM, Talence), colorisées par Adeline Perro. Composition graphique : Mag Design (www.magdesign.info).

La chimie : entre médiation scientifique et éducation à l'environnement (2)

Dans notre précédente chronique, nous décrivions deux réseaux majeurs contribuant à l'éducation populaire et à la sensibilisation aux sciences et à l'environnement : l'AST (*Animation Scientifique et Technique*) et l'ERE (*Éducation Relative à l'Environnement*). Évoquant les rôles respectifs que la chimie pouvait prétendre y jouer, nous suggérions qu'elle pouvait à la fois servir leur rapprochement et bénéficier de cette place privilégiée pour se montrer plus responsable.

Réexaminons les schémas que nous proposons alors (*figure 1*, en vert). Côté ERE-DD, les intersections bilatérales des disques conduisent à différents types de développement, mais aucun des trois disques ne mentionne la science et la technologie, alors que le nœud des problèmes environnementaux est souvent lié à ces dernières. Il est par suite impossible d'y faire figurer les deux courants extrêmes que nous identifions alors : ceux des *alternatifs alarmistes* et des *optimistes progressistes*.

Côté AST-progrès, le schéma directeur est un peu différent : la science et la technique disent aux industriels et aux responsables politiques ce qu'il est *possible* de faire. Le marché dit, quant à lui, ce qui est *souhaité*, ce qui est attendu. Pendant très longtemps, le dialogue s'est déroulé exclusivement entre ces deux composantes mais, fort heureusement, ces vingt dernières années est apparu un troisième acteur : la société, qui s'exprime sur ce qu'il lui semble *acceptable* de réaliser. Pourtant, là non plus, le rapport à la nature n'apparaît pas, alors que la science prétend en expliciter les lois et que la technologie l'influence et la modifie constamment. Les deux courants extrêmes de l'AST, ceux des *positivistes scientifiques* et des *relativistes prudents*, n'y sont donc pas plus visibles que ceux de l'ERE.

La solution est pourtant évidente : c'est conjointement que les schémas doivent être lus. Sur la délicate question du rapport nature-science-société, ils se complètent pour conduire à une représentation qui tient cette fois compte de tous les aspects et nous montre comment, de manière très schématique, AST et ERE communiquent à travers leurs rapports à l'économie et la société, et directement entre science et nature (*figure 1*).

En matière d'éducation scientifique et de sensibilisation au développement

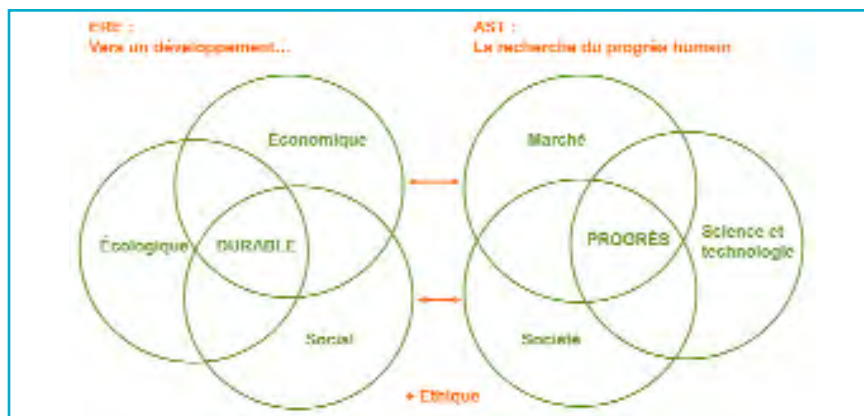


Figure 1 - Schémas fondateurs (en vert) et rapprochement (en orange) de l'ERE et de l'AST.

durable, serait-il alors possible de penser des actions inscrites à la fois dans une ASTRE (*Animation scientifique et technique relative à l'environnement*) et une EREST (*Éducation relative à l'environnement pour un bon usage de la science et de la technologie*) (*figure 2*) ? C'est ce dont pourrait bien bénéficier le champ scientifique complexe de la chimie.

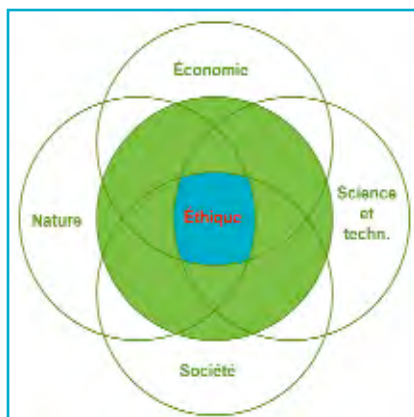


Figure 2 - La fusion des deux schémas : vers une EREST et une ASTRE.

L'exemple de la chimie...

Si les chimistes ont bien compris l'intérêt d'appliquer leurs connaissances au traitement des questions environnementales, découvrant intuitivement l'intérêt de l'ASTRE, le concept d'EREST est plus difficile à faire accepter. Adapter une attitude plus responsable dans la communication de la chimie en favorisant son autocritique et sa désacralisation ne semble en effet pas exprimé par leurs gènes ; à cette idée, ils auraient même plutôt tendance à exprimer leur gêne...

Ce rapprochement que nous appelons de nos vœux n'est certes pas facile à aménager. La chimie est une discipline ancienne qui s'est de tous temps avérée fondamentale, de sorte qu'elle a gagné une véritable dimension

patrimoniale. Sa communauté est structurée, concernée et corporatiste. À la fois discipline scientifique et industrie lourde, elle a subi des changements conceptuels majeurs au XX^e siècle, accompagnés de bouleversements économiques liés à la structure de son industrie. Forcée à s'adapter aux évolutions de la demande sociétale, elle a su aménager ou accepter des évolutions salutaires telles que la chimie verte, la chimie durable, la procédure REACH... Pourtant, de multiples problèmes subsistent au niveau de l'ensemble des quatre pôles mis en correspondance dans la *figure 2* :

- Très appliquée, très liée à l'économie, elle trouve sa concrétisation dans la mise sur le marché de produits nouveaux, ce qui lui permet mal de s'en démarquer, de s'en autonomiser.
- Son rapport à la nature est extrêmement fort et, sans jeu de mot, il est ainsi presque dans sa nature de s'y opposer, de la copier, de la supplanter, de se l'approprier même ; ce qui n'est pas sans heurter nombre de valeurs actuelles fortes et prégantes.
- Son rapport à la société est compliqué : développant la nostalgie d'un âge d'or où elle constituait une discipline scientifique reine, elle a des difficultés à admettre les accidents et les dérives, se focalisant plus sur son image que sur le dialogue avec la société. De fortes contradictions structurelles (telles que l'application de la procédure REACH face au développement de l'expérimentation animale qu'elle nécessite en retour) ne facilitent pas cette prise de recul et l'empêchent d'intégrer la question des valeurs dans les activités de médiation, comme le montre la très mauvaise réception qu'eut l'*Appel de Paris* auprès des chimistes.
- Sur le plan éthique, enfin, la chimie

constitue une discipline tellement multipolaire, regroupant une telle multitude d'acteurs aux activités et aux intérêts si différents, qu'il est difficile d'apporter des réponses concrètes communes aux enjeux de société qu'elle soulève. Par suite, et l'observation le confirme, on est encore loin en ce domaine de l'application de l'EREST évoquée plus haut, même si des efforts manifestes accompagnés de résultats encourageants commencent à poindre dans les milieux de la culture scientifique et technique.

L'exemple des Atomes Crochus

Association fondée en 2002 par trois universitaires spécialisés en chimie et en sciences de l'éducation, *Les Atomes Crochus* ont commencé à développer des actions d'ERE et d'AST indépendamment les unes des autres. La promotion du développement durable (DD) et la sensibilisation à l'environnement d'une part étaient assurées par des ateliers pour enfants, des contes et des conférences. La promotion de la culture scientifique et technique, d'autre part, était mise en œuvre à travers des activités originales telles que les clowns de science (figure 3), les conférences expérimentales interactives ou les défis d'expériences contre-intuitives.

Puis, progressivement, les deux démarches commencèrent à s'interpénétrer. Le volet ERE fut peu à peu nourri par les approches scientifiques des problématiques du développement durable avec des conférences du type : « *Est-ce que lorsque je respire, je pollue ?* ».



Figure 3 - Les Atomes Crochus.

À l'inverse, des questions jusque là traitées selon des approches scientifiques exclusives nécessitent le recours à des outils empruntés à l'ERE : « *Peut-on vraiment comparer les impacts environnementaux des déchets nucléaires et du CO₂ ?* » ou « *Les arguments scientifiques ne sont-ils pas bien souvent incomplets s'ils ne sont pas mis en regard avec l'expression des valeurs ou des représentations ?* »

Des projets naquirent alors peu à peu à l'interface entre les deux volets de l'association. Avec les ateliers-débats « *Au-delà des étoiles* » et « *Frankenstein* », avec l'exposition photographique « *Recréer la vie ?* » ou

les concours d'écriture de contes scientifiques sur le développement durable, les connaissances scientifiques se mêlent à la discussion des enjeux politico-économiques du développement de la technologie, à la clarification des valeurs, laïques ou religieuses, et aux réflexions éthiques sur le rapport au vivant de la recherche scientifique et des brevets. Aussi est-il désormais difficile de dire auquel des deux réseaux l'association appartient. Aux deux probablement, alors que l'objectif ne réside plus dans un strict apport de connaissances scientifiques ou environnementales. Ce dernier devient un simple besoin dans le cadre d'activités de réflexion plus larges, plus participatives. Une évolution des pratiques est donc possible ; ce mouvement est tout juste entamé et les bases d'une EREST et d'une ASTRE, brièvement posées ici, méritent toutefois d'être consolidées. Du haut de son histoire et de son impact sur le monde actuel, la chimie y aurait sans aucun doute un immense rôle à jouer.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 5 mars 2010

Pour aller plus loin :
www.groupe-traces.eu, www.atomes-crochus.org,
www.parlezvouschimie.org



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.

Polémiques

Faudra-t-il retourner au charbon ?

L'actualité énergétique du mois de décembre 2009 a été particulièrement riche en annonces inquiétantes. On nous a tout d'abord annoncé la difficulté pour EDF de fournir la puissance suffisante pour absorber les pics de consommation lors des (très) froides soirées d'hiver à cause du nombre important de centrales nucléaires en arrêt ou en révision. Le relais fut pris par RTE qui avouait des craintes d'acheminement de la fée électricité vers (et c'est paradoxal !) la Bretagne (le pays des fées) et la Côte d'Azur qui – oh scandale ! – ne produisent pas localement ce qu'ils consomment, laissant à nous autres le soin de vivre près des centrales, entourés de toiles d'araignées des lignes à haute tension. Un dernier coup au moral nous fut asséné par les critiques sévères des

autorités de sûreté européenne et de la perfide Albion sur la sécurité de l'EPR, déjà handicapé par les délais de construction à rallonges et les dépassements de crédits. Nous fûmes enfin achevés par l'échec français à Abu Dhabi où les émirs accordaient leur préférence aux Sud-coréens qui cassaient les prix plutôt qu'à l'EPR français.

Après ce rude mois de décembre et ce très froid mois de janvier, on ne put s'empêcher de penser à la relative fragilité de la politique énergétique française. Même si avec 80 % d'électricité d'origine nucléaire nous sommes les champions européens des plus faibles émissions de CO₂, il devenait clair qu'avec l'annonce dans les prochaines années du démantèlement des anciennes centrales dont Fessenheim devrait essayer les plâtres et les

retards probables des implantations des EPR chargés du relais, la diversification des sources d'énergie électrique dans les vingt prochaines années s'imposerait. Les sources renouvelables autre que l'hydraulique – c'est-à-dire l'éolien et le photovoltaïque, même en fortes augmentations – resteront limitées. Devant le prix du gaz et du pétrole, leurs contraintes politiques et leur durée limitée – 60 ans pour le gaz et 45 pour le pétrole –, le regard des nations se tourne vers le charbon, moins cher, et dont les réserves mondiales sont estimées à plus de 900 Md de tonnes bien réparties géopolitiquement et avec 150 ans d'exploitation possible.

Ce revirement est intéressant du point de vue historique de l'exploitation et

de la consommation des combustibles minéraux solides. Les pays européens, et notamment le Royaume-Uni et la France, ont au XIX^e siècle et la France, ont au XIX^e siècle et une bonne partie du XX^e basé leur économie industrielle sur l'exploitation massive de leurs réserves de charbon. En France, la production est passée par un maximum de 57 millions de tonnes (Mt) en 1960 pour baisser en dessous de 3 Mt dans les années 2000 et s'arrêter définitivement après la fermeture du dernier puits de La Houvre en Lorraine en 2004, conformément au pacte charbonnier signé en 1994, l'exploitation de la houille française n'étant plus compétitive. Parallèlement, la consommation dans l'hexagone a été plus que divisée par deux entre 1973 (46 Mt) et 2008 (19 Mt), dont 35 % pour la sidérurgie et 45 % pour l'électricité thermique qui représente encore 6,9 GW fournis par dix centrales thermiques au charbon réparties sur tout le territoire national. Nous sommes évidemment de faibles consommateurs face aux deux géants que sont la Chine (2 300 Mt) et les États-Unis (1 125 Mt). L'essentiel de nos importations vient d'Australie, des États-Unis et de l'Afrique du Sud. Le prix spot de la tonne, qui avait suivi l'envolée 2006-2008 des ressources fossiles, aggravée d'une tension très forte sur la logistique due au manque de bateaux charbonniers, avait atteint un record de 140 €/t puis est retombé aux alentours de 50 €/t, ce qui fait donc du charbon une ressource énergétique plutôt bon marché face au pétrole et au gaz, avec de plus une large répartition géographique des gisements dans des régions et états politiquement stables, qui contraste avec celle des gisements pétroliers et gaziers plus concentrée dans un nombre réduit de régions.

Le point noir réside cependant dans la réputation du charbon « sale », eu égard à ses émissions de gaz à effet de serre (voir *tableau*), CO₂ bien sûr, mais aussi SO₂ et N₂O. Et pourtant, la production mondiale de charbon a plus que doublé depuis 1973 et atteint près de 4 200 Mt.

Les pays signataires du protocole de Kyoto et des intentions de Copenhague se sont engagés à limiter, voire diminuer leurs émissions de gaz à effet de serre et ont donc scrupules à relancer de nouvelles centrales d'électricité au charbon. Scrupules que ne peuvent avoir les pays émergents ou en plein développement confrontés à des nécessités plus immédiates, comme la Chine ou l'Inde, surtout s'ils peuvent exploiter leurs propres et importantes réserves.

Pour les pays européens, les situations de l'Allemagne, du Royaume-Uni et de la France sont très différentes :

- L'Allemagne a une production forte et un « mix » électrique/charbon fort.
- Le Royaume-Uni importe plus de charbon qu'il n'en extrait, et alors qu'il était autosuffisant en énergie grâce au pétrole et au gaz de la mer du Nord, l'épuisement de ces ressources lui impose de trouver des solutions de remplacement. La mine de charbon de Hatfield fermée en 2004 est en train de renaître et sa production annuelle de 2,5 Mt doit permettre une mise en service de l'ordre de 40 ans.
- Pour la France, il est apparu un projet minier dans la Nièvre, projet déposé par la SEREN (Société d'exploitation des ressources énergétiques du Nivernais), suite à la découverte par le BRGM d'un gisement évalué à 300 Mt au sud-est de Nevers. Le gouvernement qui, suivant le code minier, doit décider de son exploitation, balance entre d'une part la création d'emplois et l'accès à une ressource énergétique nationale peu coûteuse, et d'autre part la protection du climat après les engagements du Grenelle et les atteintes environnementales à un site plutôt agricole.

On estime que le charbon représente actuellement 40 % de la production mondiale d'électricité. D'ici 2030, le développement des pays en émergence, et notamment la Chine et l'Inde, augmentera la production de 32 % et le charbon en représentera alors 60 %. Le rythme d'implantation de centrales thermiques dans ces deux pays est impressionnant, de même que les risques pris dans l'exploitation minière. Si l'on pense pouvoir respecter les engagements de Kyoto ou les bonnes intentions de Copenhague, l'avenir passe par le « charbon propre ». Dans un premier temps, c'est l'amélioration du rendement des centrales thermiques qui permettra moins d'émissions pour la même quantité d'électricité produite. De 1950 à 1970, on est passé de 30 à 35 %. En 2009, avec les meilleures technologies telles que la combustion du charbon pulvérisé en lit fluidisé avec cycle de vapeur supercritique ou un cycle combiné gaz-vapeur avec gazéification du charbon, on atteint des

Combustible	kg CO ₂ par tep
Charbon	4 000
Lignite	4 400
Fuel domestique	3 000
Fuel lourd	2 970
Gaz	2 350

Comparaison des émissions de CO₂.
tep : tonne d'équivalent pétrole.

rendements de l'ordre de 45 %. Des recherches sur les futures technologies avec cycles combinés (IGCC, PPCC*) laissent espérer 55 %, mais elles n'ont pas encore montré leur rentabilité économique et doivent encore résoudre les problèmes du traitement des gaz de combustion et la résistance à haute température des pales de turbine.

La solution ultime est bien sûr le captage et le stockage géologique du CO₂ dans des nappes profondes d'eau saumâtre, des gisements épuisés de pétrole et de gaz ou encore des cavités géologiques. Le captage et la séparation du CO₂ dans les fumées qui contiennent aussi SO₂, H₂O, N₂O et N₂ est une étape assez coûteuse (70 % du surcoût). Les méthodes d'oxycombustion (à l'oxygène pur) permettraient de sauter cette étape, mais il reste la compression et le transport vers la réserve géologique, qui n'est pas forcément proche de la centrale thermique. Le prix additionnel total est estimé de 60 à 100 € par tonne de carbone séquestré. Si l'on en croit les demandes des associations du Sud-Ouest près du site expérimental de Total, reste aussi à convaincre les populations environnantes de l'acceptabilité du procédé... Le développement d'une chimie du CO₂ paraît aussi indispensable, malgré les exigences en hautes températures et peut-être en hydrogène.

Des études économiques et environnementales sont en cours ; il est clair que les recherches et le développement industriel de ces nouvelles technologies sur un « vieux » combustible seront une alternative aux permis d'émissions qui devraient alors être mondiaux et pas seulement européens, et probablement plus contraignants pour inciter aux investissements innovants.

Entre deux affirmations extrêmes – « le charbon ennemi de l'environnement » et « le charbon propre avenir de l'énergie » –, préférons « le charbon n'est pas un problème, c'est une partie de la solution énergétique. »

Jean-Claude Bernier,
le 11 février 2010

* IGCC : « integrated gasification combined cycle » ; PPCC : « pressurized pulverized coal combustion ».



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

Dans les bonbons de chocolat

Hervé This

Les émulsions sont des systèmes bien définis. Bien des systèmes alimentaires considérés comme tels n'en sont pas.



© Richard Villalon – Fotolia.com.

Les bonbons de chocolat sont délicieux... quand ils sont bien faits. Une coque suffisamment mince de chocolat « solide » doit enfermer un cœur tendre, souvent à base de chocolat parfumé, et la mode est aux parfums les plus étonnants : café, noisette, curry, lavande même... Ce cœur est une ganache, un système que les chocolatiers obtiennent en appliquant la « recette » suivante : dans un cul de poule (un grand récipient à fond bombé) ou une casserole, on fond du chocolat ; puis on y verse, au centre, de la crème que l'on a fait bouillir ; enfin, à l'aide d'une cuillère en bois, on « mélange » les deux masses en tournant la cuillère à la limite de la crème et du chocolat. La chose semble simple, mais il y a des écueils, tel le grainage, qui consiste à obtenir une préparation granuleuse.

De quelle nature physico-chimique est la ganache ? Sa compréhension permettrait-elle un perfectionnement de la recette ? Pourrait-on éviter le grainage ? Dans des articles précédents, nous avons considéré le formalisme CDS/NPOS, qui nous permettra d'y voir plus clair [1-2].

La question du beurre

Chocolat, beurre, crème, fromage, foie gras, huiles... tous ces systèmes culinaires comportent des phases variées et sont donc des dispersions colloïdales. Les manuels de cuisine disent souvent que ce sont des émulsions, mais cela n'est pas exact et doit être réformé.

Partons donc du plus simple : l'émulsion. Le mot vient du latin *emulgere*, qui signifie « traire » : il a été introduit par Ambroise Paré, chirurgien du roi, qui voulait désigner ainsi des préparations pharmaceutiques blanches comme le lait, avec une petite « épaisseur », ou consistance. Aujourd'hui, on considère comme émulsion une dispersion de matière grasse liquide dans une solution aqueuse (émulsion de type O/W), ou l'inverse, une dispersion d'une solution aqueuse dans une phase hydrophobe (émulsion de type W/O).

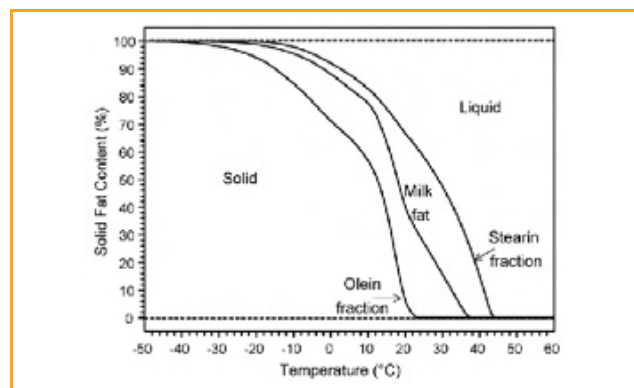
Le lait ? On dit souvent que c'est une émulsion, mais ce n'est pas vrai... alors même que, cette fois, ce sont des manuels de science des aliments qui sont inexacts. La preuve ? Le lait contient de la matière grasse, et cette matière grasse est celle du beurre. Or le beurre n'est pas liquide, comme l'huile, à la température ambiante : si l'on ne considère que la partie faite de triglycérides, il faut admettre qu'une partie est cristallisée,

et une partie solide. La preuve ? À la température d'environ -10 °C, toutes les fractions grasses du beurre sont solides... au point que la RMN du liquide ne « voit » rien. À 50 °C, tout le beurre est fondu, et là, il n'est pas nécessaire d'utiliser des appareils d'analyse complexe pour s'en rendre compte. Entre les deux bornes, l'application du théorème des triglycérides est cristallisée, et la fraction complémentaire sous la forme liquide. Bien sûr, il y a aussi de l'eau (ou du moins une solution aqueuse, avec comme solutés du lactose, des protéines, des ions minéraux variés) dans le beurre, et cette eau est dispersée dans la masse.

Tout cela ne fait pas une émulsion ! Comment décrire le beurre alors ? Si l'on fait l'hypothèse simpliste d'une transition linéaire entre les températures de début et de fin de fusion, on calcule une proportion de matière grasse liquide égale à 0,5 à 20 °C. Bien sûr, on peut faire mieux, notamment par calorimétrie différentielle, mais à quoi bon affiner à ce stade ? Restons avec l'idée que dans une plaquette de beurre, il y a environ la moitié de liquide et la moitié de solide. Comment les deux phases sont-elles organisées ? Je n'ai pas trouvé de bibliographie qui le dise, de sorte que trois possibilités existent, au vu de la proportion de solide et de liquide : (1) la phase liquide est dispersée dans la phase solide ($D_1(O)/D_3(S)$) ; (2) la phase solide est dispersée dans la phase liquide ($D_1(S)/D_3(O)$) ; (3) ou bien, comme pour les gels de gélatine, les deux phases sont interpénétrées ($D_3(O)/D_3(S)$).

Ici, des réactions postées sur le blog de gastronomie moléculaire [3] me montrent qu'il faut prendre le temps d'expliquer la formalisation, pourtant simple : D_1 désigne des structures « ponctuelles » (par rapport à la masse du beurre, telles des gouttelettes de matière grasse ou de petits cristaux solides), et D_3 des volumes. De ce fait, une formule comme ($D_1(S)/D_3(O)$) désigne de petits cristaux dispersés dans une phase liquide de taille macroscopique. On comprend alors la signification des deux autres formules.

Finalement, le beurre ? Aux trois possibilités précédentes, il faut ajouter la solution aqueuse, qui pourrait donc être soit incluse dans la phase liquide ($(D_1(W)/(D_1(O))/D_3(S))$, soit dispersée dans cette phase ($(D_1(W)/(D_1(O))/D_3(S))$, soit dispersée dans la phase solide avec la phase liquide ($(D_1(W) + (D_1(O))/D_3(S))$). Dans le troisième cas, celui des phases grasses solides et solides interpénétrées, deux solutions existent à nouveau : ($(D_1(W)/D_3(O)/D_3(S)$) et ($(D_1(W)/D_3(S)/D_3(O)$).



Courbes de fusion de la matière grasse laitière et de ses fractions (d'après Lopez *et al.*, 2009).

Finalement, quelle est la structure du beurre ? Je l'ignore, et je me réjouis de l'ignorer, parce qu'une question ouverte est bien plus merveilleuse qu'un savoir... dont la science nous apprend à douter.

Le chocolat, maintenant

Pour le chocolat, les choses sont à la fois plus compliquées et plus simples. Plus simples, parce que le chocolat ne contient pas d'eau, à l'exception d'une mince pellicule qui peut enrober les cristaux de sucre. Plus simples, aussi, parce que la composition en triglycérides du chocolat est plus homogène que celle du beurre : la chromatographie en phase liquide montre que 80 % du beurre de cacao est constitué par trois triglycérides, à savoir POP, POS et SOS (où P désigne l'acide palmitique, O l'acide oléique et S l'acide stéarique), le POS constituant à lui seul plus de 40 % de la masse. Plus compliquées, parce que la masse du chocolat contient également des cristaux de sucre et des particules de matières végétales. L'homogénéité supérieure de la composition en triglycérides a des conséquences, à savoir que la fusion de la masse solide se fait très différemment : le trajet de fusion évolue cette fois entre - 7 et 34 °C, mais 75 % du beurre de cacao fond entre 20 et 34 °C. Autrement dit, à 20 °C, un quart de la masse de matière grasse (beurre de cacao) est liquide.

De ce fait, la formule CDS/NPOS est ici plus simple : $(D_1(O) + D_1(S_1) + D_1(S_2))/D_3(S_2)$. Le premier solide serait le sucre (je devrais dire le saccharose, parce que je ne vois pas de raison pour que ce dernier accapare le nom de sucre, qui pourrait tout aussi légitimement revenir à du glucose ou à du fructose), le second solide serait la matière végétale, et le troisième doit être la matière grasse à l'état liquide, qui fait la matrice continue où le reste est dispersé.

Puisque j'ai évoqué les réactions postées sur le blog de gastronomie moléculaire, je voudrais faire ici une digression pédagogique appelant, je crois, une discussion qui aurait sa place dans une revue telle que *L'Actualité Chimique*. Puisque la formule du chocolat est « compliquée », on serait tenté, à des fins d'enseignement, de la « réduire » pour l'écrire seulement $(D_1(O) + D_1(S_1))/D_1(S_2)$. La simplification serait d'une nature analogue à celle qui consiste à admettre que la tension et l'intensité du courant électrique circulant dans un conducteur de résistance R sont liées par la relation bien connue $U = RI$. Cette loi d'Ohm est fautive, puisque le conducteur fond quand le courant est trop intense, et elle est également fautive quand on y regarde de près, ce qui a d'ailleurs valu un prix Nobel de physique à Klaus von Klitzing en 1985. Pourtant, devons-nous quand même enseigner la loi d'Ohm ? À quelle fin ? Une fin pratique, en raison du fait que, dans la majorité des cas, elle décrit suffisamment précisément les phénomènes ? Une fin pédagogique, en pensant que l'on doit d'abord montrer du simple avant de montrer du compliqué ? De même, pour nos formules qui décrivent des systèmes colloïdaux : pouvons-nous admettre de laisser penser que le chocolat soit une simple suspension solide $D_1(S_1)/D_3(S_2)$, alors qu'il est en réalité un système différent ? Ces questions sont un appel à discussion, je le répète.

La ganache, enfin

Ayant ainsi considéré les ingrédients de la ganache, nous pouvons chercher sa nature physico-chimique. La crème, tout d'abord, n'est donc pas *stricto sensu* une émulsion, puisqu'elle contient des gouttelettes de matière grasse, lesquelles ont un cœur solide, ce qui correspond à la formule $(D_1(S_1)@D_1(O))/D_3(S_2)$. Toutefois, quand on chauffe la crème jusqu'à l'ébullition, les cœurs solides fondent et la crème devient véritablement l'émulsion souvent décrite dans les manuels : $D_1(S_2)/D_3(O)$. Le chocolat fondu ? Toute la matière grasse passe à l'état liquide, où sont alors dispersés des grains de sucre et des particules végétales : le chocolat fondu est, lui, une simple suspension, de formule $D_1(S)/D_3(O)$.

Quand on fait le « mélange » des deux, il y a deux possibilités : soit la crème vient dans le chocolat fondu, soit le chocolat fondu vient dans la crème. La tendreté des ganaches bien faites, et aussi les observations au microscope optique, semblent indiquer que c'est plutôt la seconde solution qui prévaut, et que la matière grasse fondue du chocolat vient s'émulsionner dans l'émulsion qu'est la crème fondue, tout comme l'huile vient s'ajouter dans la sauce mayonnaise et non l'inverse. Il y a d'ailleurs d'autres arguments importants, à savoir que les interfaces tensioactifs, dans la crème comme dans la mayonnaise d'ailleurs, sont incurvés de sorte que l'on ait plutôt une émulsion de type O/W que de type W/O.

Au total, dans cette hypothèse, tant que la température du mélange est supérieure à 50 °C, on obtient une dispersion colloïdale de particules solides (sucre, matière végétale) et de gouttelettes de matière grasse à l'état liquide dans une phase aqueuse apportée par la crème. Cette fois, il faut décrire le système par la formule $(D_1(O) + D_1(S_1) + D_1(S_2))/D_3(W)$. Lors du refroidissement, la phase « huile » cristallise en partie, mais il subsiste, comme on l'a vu, une partie liquide. Est-elle incluse ? Dispersée ? Je l'ignore, et je propose que l'on s'en réjouisse : des études passionnantes s'offrent à nous.

Terminons d'ailleurs avec deux autres questions ouvertes. La première concerne un simple carré de chocolat à croquer, que je vous invite à mettre dans un verre d'eau : pourriez-vous expliquer pourquoi il s'éclaircit ? La seconde concerne le « massage » du chocolat, qui est cette prise en masse soudaine survenant lorsque l'on met un peu d'eau dans du chocolat fondu (elle n'a pas lieu quand on émulsionne du chocolat dans de l'eau) : pourquoi ce phénomène ?

Références

- [1] CDS : « complex disperse systems » ; NPOS : « non periodical organization of space », voir This H., Descriptions formelles pour penser et pour la formulation, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 11.
- [2] This H., Dans la famille « mousses au chocolat »..., *L'Act. Chim.*, **2008**, 319, p. 10.
- [3] <http://gastronomie-moleculaire.blogspot.com>

Bibliographie

- Pontillon J., La fabrication du chocolat, *Pour la Science*, **1995**, p. 118.
- Fincke H., *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, Springer, Berlin, **1965**.
- Russel Cook L., Meursing E., *Chocolat Production and Use*, Harcourt, Brace & Jovanovich, Inc., New York, **1982**.
- Ali A., Selamat J., Che Man Y.B., Suria A.M., Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate, *Food Chemistry*, **2001**, 72(4), p. 491.
- Choi Y.J., McCarthy K.L., McCarthy M.J., Oil migration in a chocolate confectionery system evaluated by magnetic resonance imaging, *Journal of Food Science*, **2005**, 70(5), p. E312.
- Lopez C., Ollivon M., Triglycerides obtained by dry fractionation of milk fat. 2. Thermal properties and polymorphic evolutions on heating, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2009**, 159(1), p. 1.
- Lavigne F., Polymorphisme et transitions de phase des triglycérides. Applications aux propriétés thermiques et structurales de la matière grasse laitière anhydre et de ses fractions, thèse, Université Paris 7, Paris 11 et ENSIA, **1995**.
- Lopez C., Lesieur P., Keller G., Ollivon M., Thermal and structural behavior of milk fat. 1. Unstable species of cream, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 229(1), p. 62.
- Hsu W.-D., Violì A., Order-disorder phase transformation of triacylglycerols: effect of the structure of the aliphatic chains, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(4), p. 887.
- This H., Molecular gastronomy, a scientific look at cooking, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42(5), p. 575.



Photo : L. Monier

Hervé This

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

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

Le pneu vert

Ou comment la chimie aide à réduire l'impact environnemental des pneumatiques

Marc Daniel et Claude Janin

Résumé C'est lors de son utilisation qu'un pneumatique a le plus d'impact sur l'environnement. En effet, un plein sur quatre sert à vaincre la résistance au roulement créée par l'hystérèse des matériaux du pneu. Pour créer des produits préservant au mieux l'environnement, réaliser des pneus à faible résistance au roulement est l'axe n° 1, sans concession aux autres performances, en particulier l'adhérence et l'usure. Néanmoins, d'autres éléments doivent être pris en compte comme l'utilisation de moins de matière fossile en allégeant le produit et de plus de matières renouvelables, le caoutchouc naturel en particulier. Au cours de son utilisation, le pneu laisse des débris d'usure qui font l'objet d'études commanditées par les principaux fabricants mondiaux. Enfin, en fin de vie, il doit faire l'objet d'une valorisation, soit matière, soit énergétique.

Mots-clés **Pneu, environnement, résistance au roulement, matières renouvelables, débris d'usure, valorisation en fin de vie.**

Abstract **"Green tires", or how chemistry helps to reduce the environmental impact of tires**
During its life, the most significant impact of a tire on the environment is during its use. One among of every four tanks of gas is used to overcome the rolling resistance resulting from hysteresis of the tire materials. With that in mind, the largest impact one can have on the environmental "friendliness" of tires is through the reduction of rolling resistance, without impacting others key performances such as traction and wear. Beyond rolling resistance, there are other factors that can be taken into account in order to lessen the environmental impact of the tire: increasing the amount of renewable products, particularly natural rubber, and reducing the amount of materials produced from fossil fuels used in the manufacture of the tire. In addition, during its use, a tire leaves wear debris on the road. This debris is being studied in a project sponsored by the main tire manufacturers in the world. Finally, at the end of its life, the tire must be valorized as a secondary raw material or as a combustible.

Keywords **Tire, environment, rolling resistance, renewable matters, wear debris, end life valorization.**

En 1999, un précédent article montrait l'importance majeure de la chimie dans l'atteinte des performances attendues par le client lors de l'achat d'un pneumatique [1]. Ces performances allaient de la sécurité au plaisir de la conduite en passant par la performance de durabilité, et y était déjà mentionnée l'intégration du pneu dans l'environnement.

Il est évident que la prise de conscience écologique intervenue depuis a renforcé le besoin de réaliser des pneumatiques mieux intégrés dans l'environnement. L'apport de la chimie dans cette évolution a été capital.



© Ericos-Fotolia.com.

moins de produits, augmenter la durée de vie des pneus pour espacer leur renouvellement et faire plus appel à des matières premières renouvelables. Les deux premiers leviers conduisent à la notion d'efficacité de la matière. L'allègement du pneu va dans le bon sens pour la résistance au roulement, donc dans la libération de CO₂, et l'utilisation de matières premières renouvelables, en particulier végétales, contribue également au piégeage du CO₂.

Enfin, tout au long de sa vie, le pneu laisse sur la route des débris d'usure. Il est important de vérifier que ces débris ne libèrent pas de

produits nocifs pour la santé et l'environnement. Le devenir du pneu après son usage doit également être pris en compte. Il n'est plus imaginable de mettre des pneus dans les décharges.

Ces trois chapitres sont traités dans la suite de l'article après quelques rappels généraux sur le pneu.

Que faut-il faire pour qu'un pneu s'intègre de manière optimale dans l'environnement ?

Le premier point sur lequel il est capital de travailler est la contribution du pneu dans l'émanation de CO₂. Un véhicule de tourisme qui fait 50 000 km par an émet 9 t de CO₂, dont 20 % dus au pneu de par sa résistance au roulement. Comment diminuer de manière drastique cette libération sans modifier les performances sécuritaires du pneumatique ?

La réalisation d'un pneumatique nécessite un certain nombre de produits chimiques issus de matières premières fossiles. Pour diminuer cette dépendance, on peut agir de trois manières différentes : alléger les pneus pour utiliser

Le pneumatique et ses constituants

Le pneumatique est un objet complexe constitué d'un assemblage de différents produits : mélanges de caoutchoucs, tissus textiles, tissus métalliques et tringles, comme le montre la figure 1. Chaque mélange et chaque tissu ont des

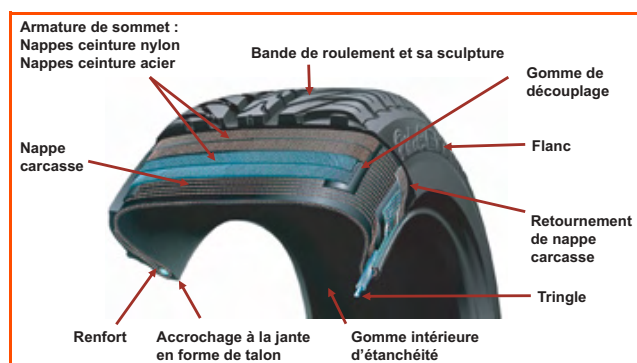


Figure 1 - Le pneumatique : un produit de haute technologie.
© Michelin.

propriétés déterminées par les architectes du pneu pour répondre aux diverses sollicitations que subit le produit.

L'art du caoutchoutier est de concevoir les mélanges pour satisfaire ce cahier des charges. Pour cela, le concepteur dispose d'un certain nombre de matières premières :

- des caoutchoucs : caoutchouc naturel (NR) et caoutchoucs synthétiques (principalement le SBR, « styrene-butadiene rubber ») ;
 - des charges renforçantes : noir de carbone et silice ;
 - des produits chimiques : plastifiants, système de vulcanisation, système de protection ;
- et de divers procédés de mélangeage et de mise en œuvre de ces mélanges.

Il faut ensuite assembler à ces mélanges des renforts métalliques et des renforts textiles pour réaliser les tissus, avec un soin tout particulier à apporter à l'adhérence renfort/caoutchouc et à sa pérennité, point clé de la performance en endurance du pneu, donc de la pérennité du produit.

Diminuer la résistance au roulement du pneu : le pneu vert et ses successeurs

Le paradigme adhérence/résistance au roulement

Pour un pneu « tourisme », la performance sécuritaire majeure est la performance d'adhérence sous toutes ses formes : sur sol humide ou sol sec, au freinage, en virage. Pour bien adhérer, un pneumatique doit maximiser les pertes d'énergie lors de sa déformation au contact avec les « indenteurs » du revêtement routier (macro- et microrugosités). À l'inverse, diminuer la résistance au roulement consiste à minimiser les pertes d'énergie lors de son écrasement répété à chaque tour de roue.

Est-on en face d'une contradiction ? Non, car les fréquences de sollicitation ne sont pas les mêmes, comme le montre la *figure 2* où est représentée la tangente de l'angle de perte ($\text{tg delta}^{(1)}$) en fonction de la température. Compte tenu des lois de superposition temps/température, une courbe du même type pourrait être tracée en fréquence en notant bien qu'une augmentation de fréquence est équivalente à une diminution de température.

Donc tout l'art du caoutchoutier va consister à maximiser la hauteur du pic de tg delta au niveau des basses températures (haute fréquence, typiquement 10^8 Hz) et à la minimiser à des fréquences de l'ordre de 100 Hz.

Le concept du pneu vert

C'est sur cette base qu'a été inventé le pneu dit « vert » en 1992. Mais qu'est-ce que le pneu vert ? Dans l'histoire du

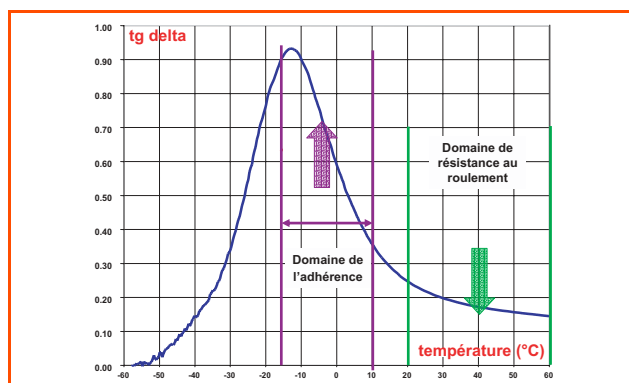


Figure 2 - La variation de tg delta en fonction de la température influence la résistance au frottement et l'adhérence.

pneu, la charge renforçante utilisée depuis une centaine d'années est le noir de carbone. Les connaissances acquises sur les charges ont conduit à mettre en évidence que pour qu'une charge ait un caractère renforçant, elle doit répondre à trois caractéristiques : être dispersible dans la matrice élastomère, avoir une taille inférieure à 100 nanomètres, et être liée avec la matrice élastomère.

La mise au point par les fabricants d'une silice HDS (« highly dispersive silica »), en travaillant très soigneusement sur les conditions de précipitation du produit à partir des silicates alcalins fondus, a permis de prendre en compte cette nouvelle charge dans l'industrie du pneumatique.

Le brevet Michelin [2] décrit la formulation des bandes de roulement des pneus tourisme en mettant en œuvre les quatre éléments suivants :

- la silice HDS mentionnée plus haut,
- un silane pour assurer la liaison chimique entre la charge et l'élastomère : le bis(triéthoxysilylpropyl)disulfure (TESPT) $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S-S-S-(CH}_2)_3\text{-Si-(EtO)}_3$,
- un polymère particulier SBR (« styrene-butadiene rubber ») en solution avec un taux de vinyle élevé,
- un procédé de mélangeage particulier.

L'apport de la chimie au pneu vert

C'est sur ce dernier point que la chimie a permis de faire une percée importante. En effet, si la haute dispersibilité était acquise, ceci n'était pas suffisant pour permettre la naissance du pneu vert. Dans le cas des charges à base de noir de carbone, la liaison élastomère/charge se réalise de manière naturelle (liaison de van der Waals). Le mélangeage consiste essentiellement à amener le noir de carbone à la taille d'agrégat (de l'ordre de 80 nm).

Ce n'est pas le cas pour la silice où il est important de maîtriser la réaction chimique permettant la fixation de l'agent de liaison sur la silice par l'intermédiaire des pieds triéthoxysilane. Cette molécule, outre sa fonction première d'agent de liaison, sert également d'agent de recouvrement de la silice, ce qui permet de la rendre plus hydrophobe et d'assurer son contact avec l'élastomère. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence que la fixation du « pied » éthoxysilane suivait deux lois cinétiques : une première qui correspond à la fixation de la première liaison éthoxy sur la silice, c'est-à-dire à la création de la liaison, puis une deuxième qui correspond à la condensation des éthoxysilanes vicinaux permettant le recouvrement de la silice (*figure 3*).

Il a donc fallu faire entrer des paramètres propres à la chimie dans le procédé de mélangeage, et en particulier la maîtrise très soignée des paramètres temps et température,

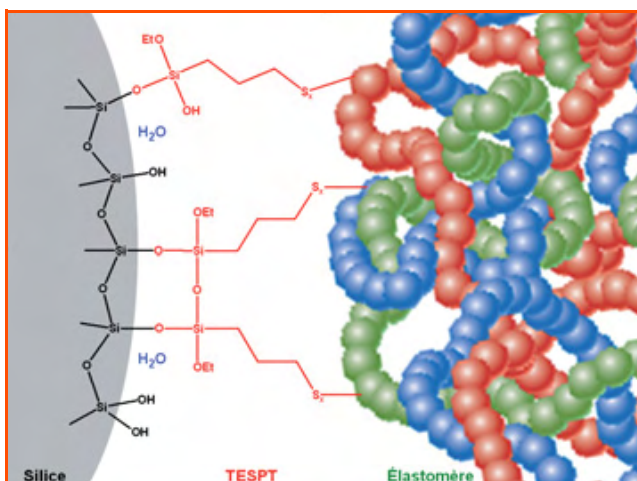


Figure 3 - Schéma de la liaison silice/élastomère.

comme dans toute réaction chimique. C'était nouveau dans les ateliers de mélangeage et il a été nécessaire de conduire les mélangeurs comme des réacteurs chimiques !

Après l'étude sur le « pied » de l'agent de liaison, il a fallu s'occuper de la « tête » tétrasulfure et optimiser la liaison de cette tête avec l'élastomère. Cette réaction a lieu principalement lors de la vulcanisation du pneu et ne doit pas se produire antérieurement pendant l'élaboration du pneu. Il a fallu trouver le polymère le plus apte à assurer une liaison solide avec le silane, et par conséquent avec la silice.

Les principaux polymères utilisés dans la formulation des bandes de roulement tourisme sont des SBR, copolymères du styrène et du butadiène. Ils permettent d'avoir des températures de transition vitreuse élevées nécessaires pour conférer au pneu ses performances d'adhérence.

Deux types de SBR sont industriels :

- ESBR : SBR synthétisé en émulsion par polymérisation radicalaire,
- SSBR : SBR synthétisé en solution par polymérisation anionique.

Ce deuxième procédé est beaucoup plus flexible et donne accès à un plus grand nombre de microstructures (taux de styrène, taux de vinyle) que le procédé en émulsion (figure 4). C'est ainsi qu'un grand nombre de microstructures ont été testées en gardant la température de transition vitreuse constante (voir encadré). L'optimum de liaison avec la silice a été obtenu avec un SSBR possédant un taux de liaisons vinyle supérieur à 50 % dans la partie butadiénique.

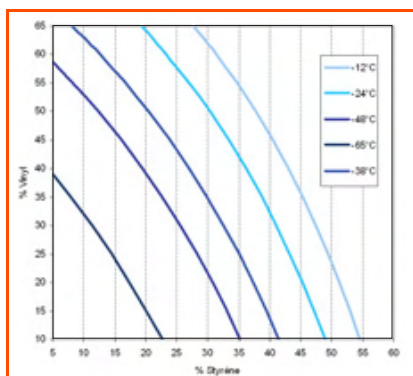


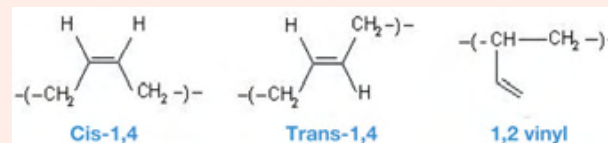
Figure 4 - Courbes iso-température de transition vitreuse en fonction du taux de vinyle et de styrène.

Les résultats obtenus

L'apport de la silice, de l'agent de liaison et du SBR associé au procédé adéquat a permis d'obtenir la caractérisation

Les diverses microstructures du polybutadiène

D'une façon générale, la polymérisation du 1,3-butadiène conduit à un polymère dans lequel on peut reconnaître les trois types d'enchaînements (microstructures) suivantes :



La proportion de ces trois microstructures dépend du procédé de polymérisation et en particulier de l'amorceur mis en œuvre, ainsi que des conditions opératoires (température par exemple). Elle va jouer sur les propriétés du polymère en fin de polymérisation : température de transition vitreuse, degré de réticulation, et sur la réactivité de ce polymère vis-à-vis des agents de vulcanisation.

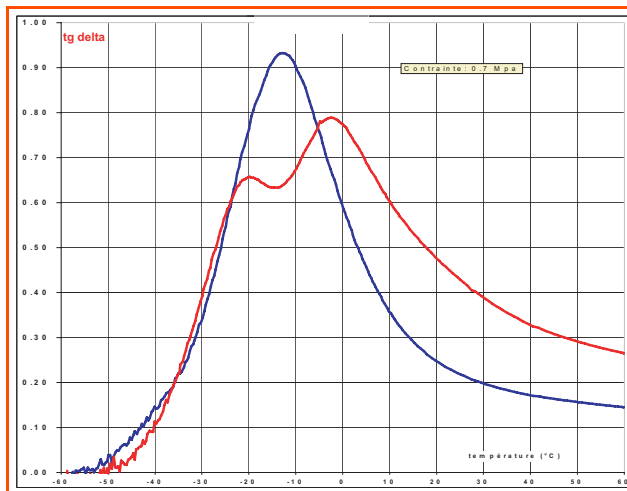


Figure 5 - Comparaison des propriétés viscoélastiques de mélanges noir et silice formulés avec le même élastomère.

viscoélastique illustrée dans la figure 5 où l'on constate que tg delta a été significativement augmentée dans la zone de l'adhérence (haute fréquence donc basse température) et abaissée dans la zone résistance au roulement (basse fréquence donc haute température).

La figure 6 montre l'analyse du cycle de vie d'un pneumatique. Comme mentionné plus haut, le pneu représente environ 20 % de l'émanation du CO₂ du véhicule de tourisme. L'utilisation de pneus verts permet de diminuer les émanations de CO₂ de 250 kg pour quatre pneus pendant la vie du pneu, ce qui multiplié par le nombre de pneus en circulation représente environ 25 millions de tonnes de CO₂.

Et la suite

La figure 7 illustre les progrès réalisés en trente ans en termes de résistance au roulement. Exprimée en kg/t, la résistance au roulement des pneus tourisme a diminué d'un facteur supérieur à 3. Il y a eu des évolutions incrémentales liées à des innovations de rupture (pneu radial, pneu vert) et des évolutions continues. Leurs contributions respectives ont été à peu près identiques.

La chimie offre encore de nombreuses possibilités pour continuer à baisser la résistance au roulement. Cette résistance est liée à l'hystérèse des compositions : elle est due principalement au fait que les gommages qui constituent les pneumatiques sont des matériaux viscoélastiques

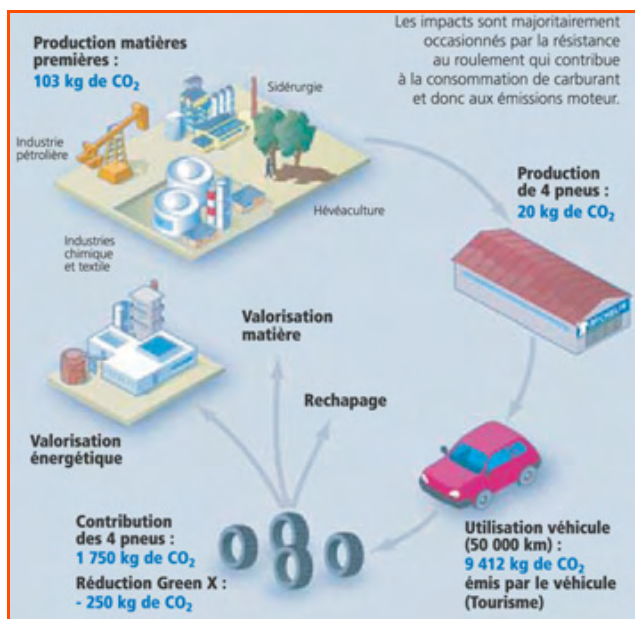


Figure 6 - Cycle de vie et impact environnemental d'un pneumatique. Émissions de CO₂ de quatre pneus tourisme (195/65 R15 H été). © Michelin.

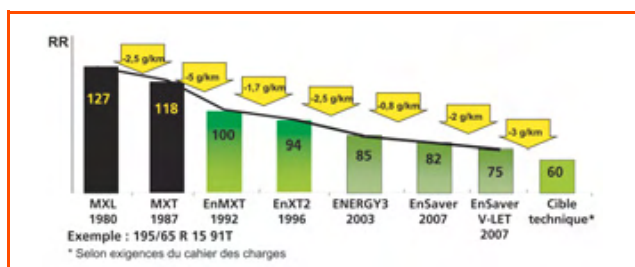


Figure 7 - Progrès en résistance au roulement des pneus tourisme Michelin Energy. © Michelin.

(figure 8). Ce type de matériau a la propriété de dissiper de l'énergie sous forme de chaleur lorsqu'il subit des déformations. Lorsqu'il roule, le pneumatique se déforme sous l'effet de la charge pour s'aplatir au sol. Ces déformations entraînent des déperditions d'énergie : c'est la résistance au roulement, définie comme l'énergie perdue par le pneu par unité de distance parcourue⁽²⁾. Pour vaincre la résistance au roulement, il faut donc fournir de l'énergie. Dans le cas d'un véhicule à moteur thermique ou électrique, cette énergie est fournie par la combustion du carburant ou la décharge des batteries. La résistance au roulement participe donc à la consommation des véhicules.

Du point de vue chimique, on peut identifier par exemple deux sources d'hystérèse : celle liée au mouvement des

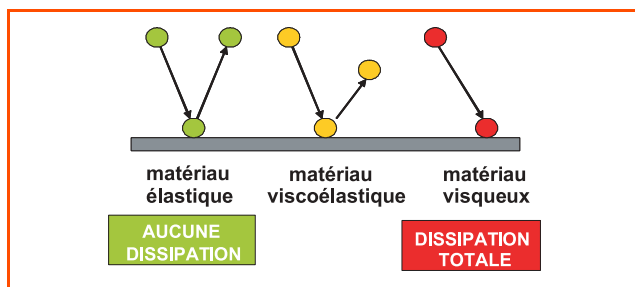


Figure 8 - Schéma de principe de dissipation pour trois matériaux caractéristiques.

bouts de chaîne des élastomères, et celle liée à l'existence d'un réseau charge (effet Payne).

À partir de cette analyse, il est par exemple possible de jouer sur l'hystérèse des bouts de chaîne et l'effet Payne en faisant appel à des polymères fonctionnalisés, comme le permet la polymérisation anionique. Une possibilité consiste à faire réagir sur le polymère vivant en fin de polymérisation un composé chimique présentant une affinité avec soit le noir de carbone, soit la silice. La figure 9 illustre la diminution de la valeur de tg delta à haute température (correspondant à des fréquences de l'ordre de 100 Hz).

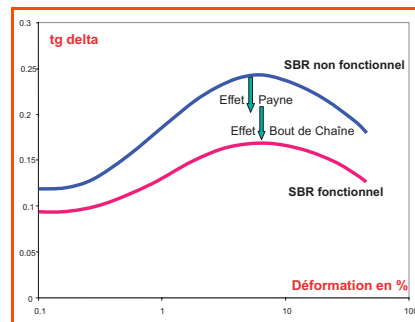


Figure 9 - Effet de la fonctionnalisation sur l'effet Payne (mélange silice).

D'autres actions sont également envisageables pour diminuer le réseau charge, tels des procédés optimisés de mélangeage. Tout cela ajouté à la formulation fait qu'il reste encore de nombreuses voies ouvertes pour diminuer la résistance au roulement.

Diminuer la dépendance aux ressources fossiles

Comme mentionné plus haut, trois voies sont possibles pour diminuer la dépendance aux ressources fossiles : faire des pneus plus légers, augmenter la durée de vie des pneus, et augmenter la quantité de ressources renouvelables.

Alléger les pneus

Concernant la diminution du poids des pneus, une étape majeure a été franchie avec l'introduction du pneu radial. À titre d'exemple, le gain est de l'ordre de 20 % pour des pneus d'avions commerciaux. Depuis, les pneus se sont encore significativement allégés sans aucune concession sur les performances et en particulier la performance usure comme le montre la figure 10.

On peut mentionner pour les poids lourds (PL) l'introduction du pneu « single » qui consiste à remplacer deux pneus jumelés à l'arrière des tracteurs PL et sur les remorques. Cela a conduit à un allègement de 23 % sans aucune concession sur les performances adhérence et usure et avec un gain significatif en résistance au roulement.

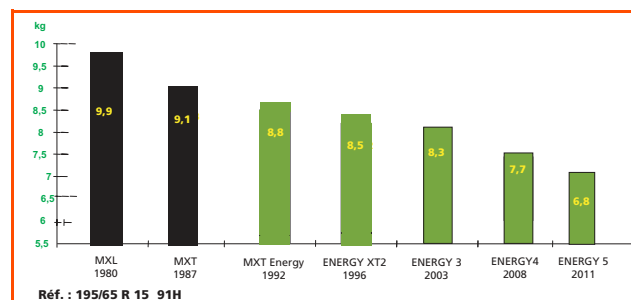


Figure 10 - Évolution du poids des pneus tourisme.

Deux voies de recherche peuvent mener à la diminution du poids du pneu. C'est bien entendu la définition de l'architecture du pneu qui permet de moins solliciter les matériaux, mais aussi corrélativement l'amélioration des propriétés intrinsèques du matériau qui entraînent une réponse plus efficace à ces sollicitations.

Augmenter la performance usure

L'amélioration de la performance usure a été une préoccupation majeure de l'ensemble des fabricants de pneumatiques depuis l'origine de cette industrie. Ainsi l'introduction du noir de carbone, charge renforçante pour les pneus, a permis au début du siècle dernier d'augmenter la performance usure d'un facteur 10 (de 500 à 5 000 km) en comparaison avec les pneus précédents qui utilisaient l'oxyde de zinc comme charge. Ensuite, la technologie radiale a permis une autre rupture dans la performance usure (approximativement un doublement du rendement kilométrique mesuré dans les années 1950). Et depuis, la performance usure s'est significativement améliorée pour les pneus PL et a pu être maintenue constante pour les véhicules de tourisme, malgré l'augmentation considérable à la fois des masses des véhicules et des couples moteur ces quinze dernières années.

Comme pour l'allègement, les matériaux ont un rôle prépondérant pour l'augmentation de la performance usure des pneumatiques. La micro- et macrostructure des élastomères, de nouveaux noirs de carbone avec de nouvelles morphologies, des systèmes de vulcanisation plus performants, des assemblages différents de ces matériaux dans les formulations, les procédés de réalisation des mélanges... ont permis ces progrès.

Utiliser des ressources renouvelables

L'industrie du pneumatique est l'une des industries qui utilise le plus de ressources renouvelables. En effet, le pneu d'un véhicule de tourisme contient de l'ordre de 15 à 20 % de caoutchouc naturel. Pour un pneu PL, cette valeur est comprise entre 40 et 50 %.

Les hévéas, dont la production principale se trouve en Asie du Sud-Est (Thaïlande, Indonésie, Malaisie) mais également en Afrique et en Amérique du Sud, permettent de piéger le gaz carbonique. Ainsi, un hectare d'hévéas consomme par assimilation chlorophyllienne 6 à 8 t de CO₂ par an, ce qui correspond au rejet d'un véhicule de tourisme ayant parcouru 40 000 km.

De plus, c'est une culture permanente (non saisonnière) qui fait vivre environ 30 millions de personnes dans le monde.

Malgré les possibilités de substitution par d'autres cultures, les risques liés à l'instabilité politique et les menaces parasitaires, la pérennité de la culture du caoutchouc naturel est un objectif majeur pour l'ensemble des fabricants de pneumatiques.

Dans le même contexte, il est à noter que pour son renforcement textile, le pneu utilise partiellement un produit issu de ressources naturelles : la rayonne. Enfin, comme nous le verrons plus loin, l'utilisation d'huile végétale comme plastifiant est devenue une réalité industrielle.

Les débris d'usure et le pneu en fin de vie

Chaque pneumatique tourisme qui finit sa vie par usure de la bande de roulement, laisse sur la route de l'ordre de 1 kg de caoutchouc sous forme de débris d'usure. Pour un

pneumatique PL, cela représente environ 9 kg par pneu. Le marché 2007 du pneumatique a été de 1,1 milliards de pneus tourisme et de 170 millions de pneus PL. La quantité de débris d'usure déposée dans le monde en 2007 a donc atteint environ 2,5 millions de tonnes.

Changement des huiles aromatiques

Un certain nombre d'articles [3] ont fait ressortir que ces dernières années, le taux de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) avait augmenté significativement dans les sédiments au fond des mers. Or les « huiles d'extension » utilisées dans les pneumatiques contiennent des HAP. Ces huiles, qui sont des composés pétroliers issus de la distillation sous vide des fractions lourdes, servent de plastifiants pour la mise en œuvre des caoutchoucs et jouent un rôle dans la performance adhérence des pneumatiques en permettant un réglage de la température de transition vitreuse des mélanges de caoutchouc et par l'effet de dilution d'ajuster la mobilité moléculaire des chaînes de polymères.

Sans entrer dans le débat de savoir si l'augmentation des HAP dans les sédiments est causée par les huiles d'extension des pneus, l'ensemble de la profession du pneumatique, par principe de précaution, a pris la décision d'éliminer les huiles aromatiques de la formulation des composants du pneu. Depuis le 1^{er} janvier 2010, plus aucun pneu fabriqué en Europe ne doit contenir d'huile aromatique et plus aucun pneu manufacturé après cette date ne pourra être importé en Europe s'il en contient.

Des produits de substitution ont été proposés par les fournisseurs. Il s'agit d'huiles d'origine pétrolière dans lequel le taux de HAP est nettement abaissé par rapport aux huiles traditionnelles. Ces nouvelles huiles qui plastifient les caoutchoucs utilisés dans la fabrication des pneumatiques ne sont pas interchangeables avec les huiles aromatiques utilisées antérieurement. En effet, additionnées aux élastomères, elles décalent significativement la température de transition vitreuse vers le bas par rapport au décalage procuré par les anciennes huiles aromatiques.

C'est pourquoi, pour ne rien concéder aux performances attendues d'un pneumatique, l'ensemble des manufacturiers de pneus a été conduit à faire évoluer significativement les formulations des mélanges et en particulier à recentrer le positionnement des pics de tg delta, soit en jouant sur les matrices élastomères, soit en jouant sur le système de renforcement avec les charges, soit encore en ajoutant des produits chimiques tels que des résines permettant le décalage vers des valeurs plus élevées de la température de transition vitreuse. Pour toutes ces modifications, la chimie macromoléculaire et la chimie organique ont joué un rôle prépondérant.

Ces contraintes d'origine environnementale ont conduit les concepteurs de pneumatiques à se tourner vers d'autres plastifiants. C'est ainsi que l'examen de plastifiants d'origine végétale a permis de dégager des potentialités intéressantes. Pour permettre un compromis favorable entre adhérence sol noir/sol blanc (enneigé), l'utilisation d'huiles de tournesol oléique a montré son intérêt [4]. C'est ainsi que Michelin a développé le concept appelé « héliocompound » qui permet d'améliorer les performances des pneus hivernaux tout en utilisant des ressources renouvelables.

Nous avons là une excellente illustration des possibilités de décalage des performances des pneumatiques, y compris des performances sécuritaires telles les adhérences, que l'on peut obtenir en faisant appel directement ou indirectement à des matières premières renouvelables.

Étude sur les débris d'usure

Conscients de la méconnaissance des impacts potentiels des débris d'usure, les onze principaux fabricants de pneumatiques du monde ont commandité une étude sur les débris d'usure des pneumatiques. Ils ont fait appel à la société Chemrisk Inc. qui a publié les premiers résultats fin 2008 [5]. Il en ressort que :

- les particules d'usure des pneus sont constituées pour partie de dérivés minéraux et de dérivés organiques ;
- les particules minérales sont pour la plupart incrustées dans des particules organiques ;
- la taille moyenne des particules minérales est faible (< 10 µm) ;
- la taille moyenne des particules organiques est située entre 50 et 100 µm, en fonction des conditions d'usage.

L'étude va se poursuivre :

- pour déterminer les produits susceptibles d'être extraits du pneu lors d'essais de lixiviation avec de l'eau légèrement acide,
- pour évaluer la toxicité aqueuse de ces débris d'usure,
- pour étudier la dégradation (oxydo, photo, bio...) des débris d'usure.

Le pneu en fin de vie

Se référant aux chiffres mentionnés plus haut pour les débris d'usure des pneus, si le tonnage de débris d'usure s'élève dans le monde à deux millions de tonnes, ce sont 20 millions de tonnes de pneus en fin de vie que l'on doit traiter chaque année.

Le rechapage permet de donner une deuxième vie aux pneus PL essentiellement, mais cela ne permet de traiter qu'une partie minime du problème. La solution utilisée auparavant était la mise en décharge des pneus, maintenant interdite dans la plupart des pays.

Depuis une quinzaine d'années, les fabricants qui commercialisent des pneus en Europe ont créé des filières pour récupérer les pneus usagés, et ils cherchent à identifier des voies de valorisation. C'est ainsi qu'en France, un consortium de fabricants de pneumatiques a créé la société Aliapur chargée de cette recherche.

Aujourd'hui, deux voies principales se dégagent pour cette valorisation :

- **Une voie énergétique** : il s'avère que le pneu a un pouvoir calorifique très proche de celui d'un charbon de bonne qualité, et que d'autre part, les fumées issues de cette combustion ont à peu près la même composition gazeuse que celles issues des charbons. En conséquence, le pneu peut être utilisé avec profit et sans investissement particulier comme carburant. Compte tenu de l'évolution du prix de l'énergie, les pneus sont particulièrement recherchés, en particulier pour les cimentiers.
- **Une voie « matière »** : il existe des installations industrielles qui réalisent le broyage des pneus en fin de vie et permettent la réalisation de trois types de produits :
 - du métal, qui peut être aisément recyclé dans l'industrie sidérurgique ;
 - du textile, pour lequel on peut envisager à la fois un recyclage énergétique et un recyclage matière ;
 - des granulats de caoutchouc.

Ces granulats de caoutchouc peuvent être obtenus avec des tailles très variables. Des fractions de 0,8 mm/2 mm, < 800 µm, < 500 µm, voire plus faibles en faisant appel à des techniques plus élaborées comme le cryobroyage, sont industriellement disponibles. Aujourd'hui, ils peuvent être

utilisés avec profit dans des applications comme par exemple les sols sportifs, les revêtements routiers, ou pour réaliser des objets en caoutchouc autres que les pneumatiques.

De nouvelles applications font actuellement l'objet de recherches, comme en particulier l'introduction de granulats de pneumatiques dans des polymères thermoplastiques. Cette technique confère aux pièces ainsi réalisées des propriétés intéressantes de tenue géométrique et d'insonorisation que recherche par exemple l'industrie automobile.

Enfin, le recyclage de ces granulats dans des formulations de caoutchouc neuf pour différentes applications a connu dernièrement un regain d'intérêt lié à l'évolution du coût des matières premières. Il convient de mentionner qu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale, 40 % du caoutchouc utilisé dans le monde était du « reclaim rubber ».

Conclusion

Cet article montre la contribution que la chimie a apportée à l'industrie du pneumatique pour que la conception d'un pneu puisse se faire en intégrant parfaitement la prise de conscience écologique nécessaire pour assurer l'avenir de notre planète.

Le passé a montré qu'en agissant de façon pertinente sur les élastomères, les charges et les autres auxiliaires de formulation, les chimistes ont non seulement permis des percées significatives vis-à-vis de la résistance au roulement (avec le concept du pneu vert), mais qu'ils ont également amélioré significativement les performances d'adhérence et de résistance à l'usure en proposant des matériaux plus robustes (élastomères, charges, systèmes de vulcanisation, procédé de mélangeage).

Nul doute que chimistes et physico-chimistes resteront très actifs pour découvrir des voies originales encore plus respectueuses de l'environnement, participant ainsi aux innovations de demain dans le domaine de la mobilité. Les défis majeurs qui demeurent dans les domaines de la résistance au roulement, des adhésions et de leur pérennité, de l'efficacité de la matière, de l'usure des produits et de leur recyclabilité en fin de vie, leur permettront d'exprimer pleinement tous leurs talents.

Notes et références

- (1) Une note explicative sur tg delta est téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (www.lactualitechimique.org), à partir de la page liée à cet article.
- (2) Définition de la norme ISO 8767 sur les méthodes de mesure de la résistance au roulement.
- [1] Janin C., Chimie et pneumatiques, *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 67. Cet article est en accès libre en format pdf sur le site de *L'Actualité Chimique* (www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=306).
- [2] Rauline R., Rubber composition and pneumatic envelopes made of the same, Brevet EP0501227 (A1), Compagnie Générale des Établissements Michelin, 1992.
- [3] *KEMI Report: HA oils in automotive tyres – prospects of a national ban*, The Swedish National Chemicals Inspectorate, 2003.
- [4] Vasseur D., Labauze G., Rubber composition for tyre running tread, Brevet WO2002088238, Société de Technologie, Michelin Recherche et Technique S.A., 2002.
- [5] 174th Technical meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Louisville (KY), 14-16 octobre 2008, Curran Associates Inc., 2009.



M. Daniel

Marc Daniel
est directeur Recherche Matériaux chez Michelin*.
Claude Janin
a été directeur Recherche Matériaux chez Michelin. Actuellement retraité, il est conseiller scientifique et technique du Laboratoire de Recherche et de Contrôle des Caoutchoucs et des Plastiques (LRCCP)**.

* Centre de Technologies Michelin, rue bleue, Z.I. de Ladoux, F-63118, Cebezat.
Courriel : marc.daniel@r.michelin.com
** 9 rue des Lilas prolongée, F-63200 Riom.
Courriel : claude.janin@orange.fr



C. Janin

Les particules mettent les formes

II - Quand le dieu romain Janus inspire les scientifiques

Adeline Perro, Stéphane Reculosa, Élodie Bourgeat-Lami,
Serge Ravaine et Étienne Duguet

- Résumé** Dans la mythologie romaine, Janus est un dieu à une tête mais avec deux visages opposés. Par analogie, le terme « Janus » qualifie tout objet dissymétrique, tel qu'une particule sphérique dont les deux hémisphères seraient chimiquement différents. Très attendues sur le plan de leurs propriétés et de leurs applications, ces particules Janus seraient en outre des briques élémentaires essentielles dans la réalisation future d'assemblages supraparticulaires. L'objectif de cet article est de mettre en valeur les efforts souvent très imaginatifs que les chimistes continuent de fournir pour leur synthèse et leur caractérisation.
- Mots-clés** **Particule Janus, procédés de dissymétrisation, modification de surface toposelective.**
- Abstract** **About shape-anisotropic and chemically patterned particles: Janus-like particles**
Because the Roman god Janus was usually represented with two heads placed back to back, the term Janus is used for the description of particles whose surfaces of both hemispheres are different from a chemical viewpoint. Original properties and applications are expected. Moreover, they could be used as building blocks for supraparticular assemblies. This review deals with the great and imaginative efforts which were devoted to the synthesis of Janus particles.
- Keywords** **Janus particle, dissymmetrization process, toposelective surface modification.**



Figure 1 - Le dieu romain Janus.

En 1991, à l'occasion de la conférence donnée devant la Royal Swedish Academy of Sciences, Pierre-Gilles de Gennes avait évoqué l'existence de « grains Janus » sur la base de résultats obtenus par ses collègues Casagrande et Veyssié [1]. En se référant à Janus, le dieu romain des portes (il gardait les portes du ciel et du domaine des dieux) généralement représenté avec deux visages – l'un tourné vers le passé et l'autre vers le futur (figure 1) –, il s'agissait de décrire des particules sphériques dont les surfaces des deux hémisphères portaient des fonctions chimiques différentes. Dans cet exemple, l'un des hémisphères était hydrophile et l'autre hydrophobe, conférant aux particules la propriété de s'organiser le long d'une interface air/eau, à la manière de molécules tensioactives [2]. Depuis, un certain nombre d'efforts ont été consentis par la communauté internationale pour produire des particules Janus en grandes quantités, en modéliser les propriétés et tenter de les valoriser à travers un certain nombre d'applications [3]. Le but de cet article est de résumer ces efforts, en rationalisant les différentes stratégies, et de faire état du chemin qui reste à parcourir avant l'avènement de réelles applications.

Des applications originales en ligne de mire

Cela fait déjà plus d'un siècle que Ramsden, puis Pickering, ont montré que des particules peuvent

efficacement stabiliser des émulsions directes ou inverses. Des calculs théoriques récents ont permis de prédire qu'il serait possible de multiplier par un facteur 3 l'énergie de désorption de ces particules à condition de leur conférer un caractère amphiphile de type Janus [4]. Dans la technologie des peintures, ces particules pourraient remplacer à terme les tensioactifs en jouant le rôle provisoire de stabilisants au moment de la fabrication, du stockage et de l'application, puis celui définitif de pigments une fois piégées dans le feuil⁽¹⁾.

Une autre application dans le domaine des vitrages intelligents ou des dispositifs d'affichage (tel que le papier électronique réutilisable [5]) serait prometteuse si les groupes de surface permettaient de ségréguer des charges négatives sur un hémisphère et des charges positives sur l'autre. Grâce à leur moment dipolaire géant, ces particules pourraient alors s'orienter par rotation dans un champ électrique en inversant la polarité de celui-ci et modifier ainsi la couleur d'un support ou l'intensité lumineuse transmise par un vitrage [6].

En outre, ces particules trouveraient un grand intérêt dans toutes les applications où des particules portant plusieurs fonctionnalités de surface sont attendues, telles que la catalyse hétérogène, la délivrance de médicaments, les capteurs, etc. En effet, en compartimentant la surface et en utilisant des réactifs susceptibles de réagir de manière discriminatoire avec les groupes de surface d'un seul hémisphère, les fonctions attendues pourraient être greffées dans des proportions contrôlées et pourraient agir sans risque d'interférences liées à des effets stériques ou électroniques.

Enfin, des particules Janus porteuses de deux types de fonctions antagonistes pourraient spontanément s'auto-assembler sous la forme de trains de particules à l'image de monomères divalents capables de former des macromolécules linéaires.

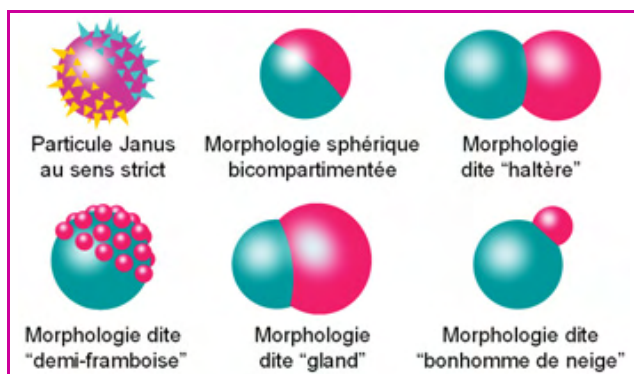


Figure 2 - Exemples de particules Janus et assimilées. Les particules sont symbolisées par des sphères et les fonctions chimiques par des triangles.

Parce que seules les fonctions de surface sont en jeu dans ces applications, nous étendrons ici la notion de particules Janus aux particules biphasées quelle que soit leur forme (figure 2).

La synthèse : un défi à la fois chimique et technologique

La première méthode permettant de préparer en une seule étape des particules Janus a consisté à utiliser une tournette dont les deux faces opposées du disque en rotation (environ 2 700 rotations/min) sont alimentées par deux résines fluides de couleurs différentes (figure 3). Sous l'effet combiné de la force centrifuge et du phénomène d'instabilités de Rayleigh, des gouttelettes de résine bicolores sont éjectées en périphérie du disque et forment des particules sphériques bicompartimentées d'environ 100 μm de diamètre [5]. Aujourd'hui, elles sont produites pour servir de composantes mobiles pour le papier électronique Gyricon développé par la société Xerox.

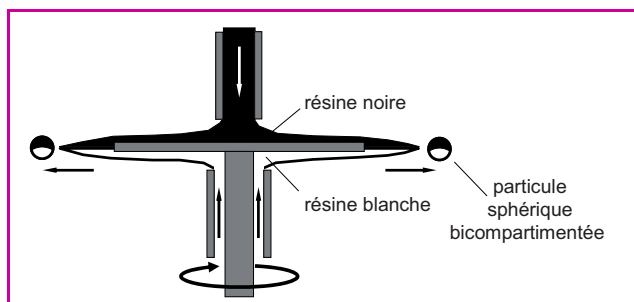


Figure 3 - Procédé Gyricon permettant de produire des particules bicompartimentées bicolores à l'aide d'une tournette alimentée simultanément par deux résines de couleurs différentes.

Plus récemment, les progrès de la microfluidique ont permis de préparer des particules bicompartimentées (30-120 μm) après polymérisation de gouttelettes biphasées obtenues grâce à des microcanaux en forme de Y [7] (figure 4). Par ailleurs, une technologie de jets parallèles de deux solutions macromoléculaires sous champ électrique a conduit à des particules de morphologie similaire et de taille micrométrique [8].

Malheureusement, ces techniques sont soit limitées en quantité de particules produites, soit inadaptées pour la production de particules de taille inférieure à quelques dizaines de micromètres. Dans ces cas-là, seule la

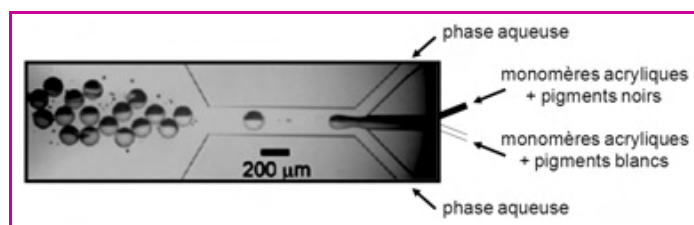


Figure 4 - Production de particules bicompartimentées bicolores au sein de microcanaux plans en forme de Y.

Adaptée de [7] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

dissymétrisation, selon un procédé chimique ou physico-chimique, d'une particule submicronique isotrope préparée au préalable s'est avérée efficace. Plusieurs stratégies ont été développées.

Modification toposélective d'un hémisphère

Il s'agit de modifier chimiquement l'un des hémisphères de la particule précurseur sans affecter l'autre (figure 5).

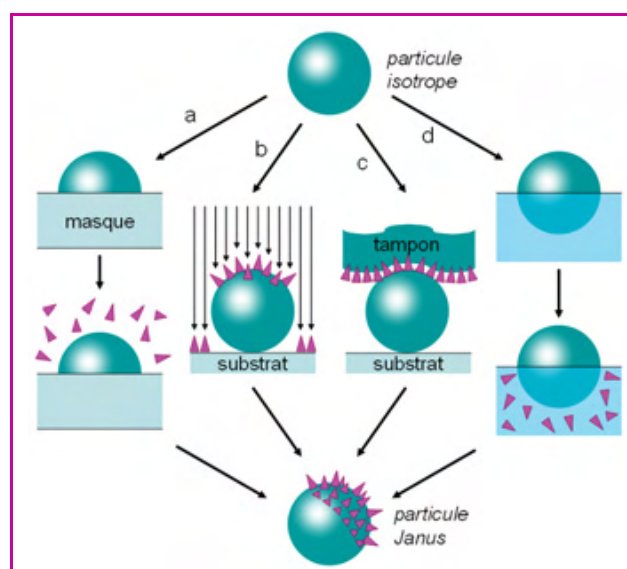


Figure 5 - Représentation schématique des quatre stratégies permettant de modifier toposélectivement l'un des deux hémisphères d'une particule initialement isotrope : a) technique du masque temporaire, b) utilisation d'un flux réactif directionnel, c) technique d'impression par microcontact et d) immersion partielle dans un milieu réactif.

Masquage temporaire d'un hémisphère

C'est la technique imaginée dans le travail pionnier de Casagrande et Veyssié [2]. Après avoir été partiellement engluées dans un vernis cellulosique d'épaisseur contrôlée, des billes de verre naturellement hydrophiles de 50 μm de diamètre ont été rendues hydrophobes par traitement avec l'octadécyltrichlorosilane. Après dissolution du vernis, les particules se sont avérées être amphiphiles car l'hémisphère masqué par le vernis était resté hydrophile. Leur comportement le long d'une interface eau/huile a ensuite été largement étudié [9].

En utilisant des vernis photosensibles [10] ou des gels de silicone [11], cette technique a plus récemment été étendue à des particules de quelques micromètres.

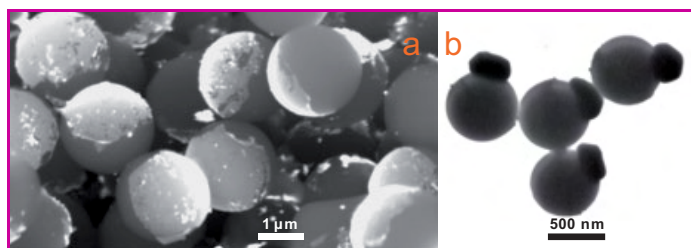


Figure 6 - Images par microscopie électronique de a) particules de silice recouvertes partiellement d'or, b) particules silice/or de morphologie « bonhomme de neige ».

Reproduite de [11] et [13] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA and ACS.

Modification sous flux réactif orienté

Il s'agit de soumettre les particules, généralement immobilisées sur une surface, à un flux réactif tel qu'une vapeur métallique dans un appareil de dépôt physique en phase vapeur [6] ou un faisceau laser activant une réaction photochimique [12]. L'hémisphère de la particule qui n'est pas directement exposé est supposé rester « dans l'ombre » et par conséquent, ne pas être affecté par la réaction. C'est ainsi que des particules Janus de silice de tailles variées portant par exemple une demi-coque d'or ont été obtenues (figure 6a) [11]. Sous certaines conditions de température, un phénomène de démouillage peut s'opérer et conduire à des morphologies « bonhomme de neige » [13] (figure 6b). En utilisant de manière discriminatoire la chimie des organosilanes sur la surface libre de la silice et celle des thiols sur la demi-coque d'or, des séquences d'oligonucléotides différentes ont pu être greffées sur chacun des hémisphères [14].

Impression par microcontact

Un exemple récent est basé sur l'attraction électrostatique entre un tensioactif ionique initialement déposé sur un tampon élastomère de poly(diméthylsiloxane), qui est amené au contact d'une monocouche de particules de latex de charge opposée. Seule la surface en contact avec le tampon est ainsi modifiée et peut par la suite être marquée avec des lipides fluorescents ou des nanoparticules [15].

Immersion partielle dans un milieu réactif

Cette technique exploite la propriété de certaines particules à s'organiser en une monocouche à la surface d'un liquide à la manière d'un film de Langmuir. Ainsi, en introduisant un réactif par la sous-phase, il est possible de ne modifier que l'hémisphère en contact avec le liquide, sous réserve que la monocouche soit suffisamment compacte pour bloquer mécaniquement la rotation des particules [16].

Vers de plus grandes interfaces

Bien qu'efficaces, les méthodes de dissymétrisation décrites ci-dessus ne permettent de produire que de très faibles quantités de particules Janus, car les masques, les supports, les tampons ou les interfaces utilisés sont infiniment plans : en faisant l'hypothèse d'une surface de dissymétrisation de 1 m^2 , on obtiendra au mieux quelques grammes de particules si elles sont micrométriques, quelques mg si elles sont nanométriques. De ce constat est née l'idée d'incurver ces surfaces en utilisant des dispersions de particules plus grandes comme supports,

ou des émulsions directes ou inverses comme interfaces réactives.

Des premiers travaux ont montré l'intérêt d'utiliser une émulsion stabilisée par des particules pour dissymétriser celles-ci en introduisant un réactif, soit dans la phase dispersée, soit dans la phase dispersante [17]. Selon une stratégie similaire, des particules de morphologie « bonhomme de neige » à base de magnétite et d'argent ont été obtenues récemment [18].

Une seconde série d'exemples concerne l'utilisation d'une émulsion d'huile cristallisable (paraffine) dans l'eau stabilisée par des particules micro- ou nanométriques de silice [19]. Après avoir abaissé la température de l'émulsion en dessous du point de fusion de la paraffine, les particules de silice se retrouvent partiellement engluées à la surface des billes de paraffine et la stratégie précédente de masquage temporaire d'un hémisphère peut être appliquée. Après modification chimique de l'hémisphère non protégé, les particules Janus sont simplement libérées par dissolution de la paraffine dans le chloroforme ou par séparation de phase après chauffage.

Phénomène de séparation de phases

En étudiant les phénomènes de séparation de phases et de démixtion au sein de milieux complexes, plusieurs auteurs ont observé la formation de nanoparticules dissymétriques.

Des phénomènes de démixtion ont notamment été parfois mis en évidence à partir de particules de morphologie initialement cœur-écorce. En particulier, lorsque des cœurs d'argent encapsulés dans une coque de silice sont dispersés dans une solution de diiode, cet oxydant profite de la porosité intrinsèque de la silice pour dissoudre le cœur métallique et créer en surface un plot d'iodure d'argent [20] (figure 7). Une démarche similaire a permis d'obtenir des particules de CdS/FePt [21].

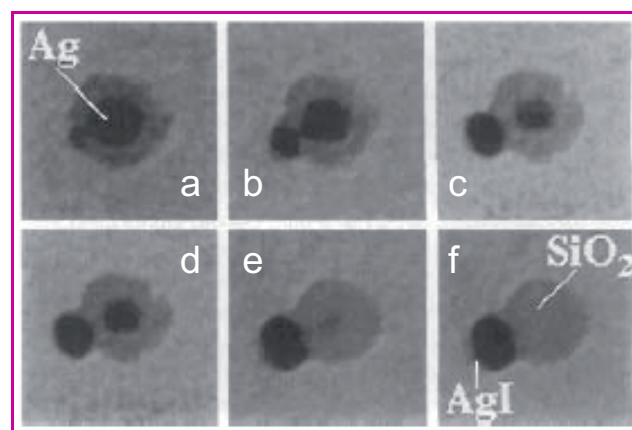


Figure 7 - Clichés de microscopie électronique montrant l'évolution au cours du temps (a à f) de la morphologie d'un cœur métallique d'argent encapsulé dans la silice et mis en présence de diiode.

Reproduite de [20] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Nucléation de surface contrôlée

Cette dernière stratégie consiste à provoquer la nucléation et la croissance d'un plot à la surface d'une particule de nature chimique différente pour conduire à des morphologies dites « haltère », « gland » ou « bonhomme de neige ».

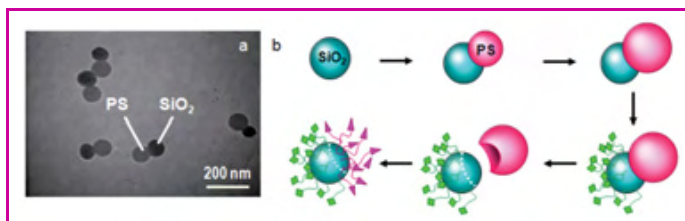


Figure 8 - a) Cliché de microscopie électronique montrant les particules hybrides silice/polystyrène issues de la polymérisation en émulsion ensemencée du styrène ; b) Stratégie de synthèse de particules Janus exploitant les particules hybrides silice/polystyrène.

Un premier exemple concerne la croissance d'un seul plot de Co_3S_9 à la surface de germes de PdS_x [22]. Le second relève de la polymérisation en émulsion du styrène en présence de germes de silice préalablement modifiés en surface par des fonctions méthacrylate (figure 8a) [23]. Dans ce cas-là, il a été montré que le latex de polystyrène peut être éliminé par ultracentrifugation ou sous ultrasons, ce qui permet de l'utiliser comme un masque temporaire (figure 8b) [24]. L'intérêt de cette stratégie par rapport aux précédentes est qu'ici, chaque particule porte son propre masque.

Conclusion

Depuis les travaux pionniers de l'équipe de Pierre-Gilles de Gennes, de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules Janus ont été mises au point (figure 9) [3]. En particulier, des particules Janus de quelques nanomètres de diamètre peuvent maintenant être synthétisées. Cependant, la mise en évidence du caractère dissymétrique de ces objets reste complexe, car même si les analyses par microscopie électronique sont à présent couramment employées, elles ne permettent pas (encore) de différencier deux hémisphères différents à l'échelle moléculaire.

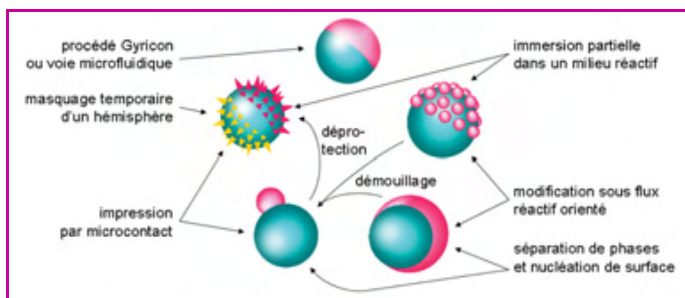


Figure 9 - Récapitulatif et interdépendance des différentes voies explorées pour la synthèse de particules Janus. Les particules sont symbolisées par des sphères et les fonctions chimiques par des triangles.

Certaines des propriétés attendues pour les nanoparticules Janus ont été mises en évidence : leur capacité à stabiliser des émulsions, de s'orienter sous l'effet d'un champ extérieur, etc. Les champs d'applications de ces nano-objets sont très vastes, mais nécessitent encore pour la plupart le développement de stratégies de synthèse fiables pouvant être extrapolées à une production à grande échelle.

Notes et références

- NDLR : la première partie de cette trilogie d'articles est parue en janvier 2010.
- (1) Dans la terminologie de l'industrie des peintures, le *feuil* désigne la fine couche de peinture après application et séchage.
- [1] de Gennes P.-G., Nobel lecture, 1991, accessible sur http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/gennes-lecture.html.
- [2] Casagrande C., Veyssié M., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1998**, 306, p. 1423.

- [3] Perro A., Reculusa S., Ravaine S., Bourgeat-Lami E., Duguet E., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, p. 3745.
- [4] Binks B.P., Fletcher P.D.I., *Langmuir*, **2001**, 17, p. 4708.
- [5] Sheridan N.K., Richley E.A., Mikkelsen J.C., Tsuda D., Crowley J.M., Oraha K.A., Howard M.E., Rodkin M.A., Swidler R., Sprague R., *Proceeding of the IDRC, SID/IEEE*, **1997**, Toronto, Canada.
- [6] Takei H., Shimizu N., *Langmuir*, **1997**, 13, p. 1865.
- [7] Nisasaki T., Torii T., Takahashi T., Takizawa Y., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, p. 1152 ; Nie Z., Li W., Seo M., Xu S., Kumacheva E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 9408 ; Shepherd R.F., Conrad J.C., Rhodes S.K., Link D.R., Marquez M., Weitz D.A., Lewis J.A., *Langmuir*, **2006**, 22, p. 8618.
- [8] Roh K.H., Martin D.C., Lahann J., *Nature Mater.*, **2005**, 4, p. 759.
- [9] Raphaël E., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1988**, 307, p. 9 ; Casagrande C., Fabre P., Raphaël E., Veyssié M., *Phys. Lett.*, **1989**, 9, p. 251.
- [10] Bao Z., Chen L., Weldon M., Chandross E., Cherniavskaya O., Dai Y., Tok J.B.H., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, p. 24.
- [11] Paunov V.N., *Langmuir*, **2003**, 19, p. 7970 ; Paunov V.N., Cayre O.J., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 788.
- [12] Hugonnot E., Carles A., Delville M.H., Panizza P., Delville J.P., *Langmuir*, **2003**, 19, p. 267.
- [13] Lu Y., Xiong H., Jiang X., Xia Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 12724.
- [14] Bajaj M.G., Laibinis P.E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, EXS-1, p. H1.2.1.
- [15] Cayre O., Paunov V.N., Velev O.D., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, p. 2445 ; Cayre O., Paunov V.N., Velev O.D., *Chem. Commun.*, **2003**, 18, p. 2296.
- [16] Nakahama K., Kawaguchi H., Fujimoto K., *Langmuir*, **2000**, 16, p. 7882 ; Petit L., Sellier E., Duguet E., Ravaine S., Mingotaud C., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, p. 253.
- [17] Rossmly G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1998**, 111, p. 17 ; Chane Ching J.Y., brevet FR 2,808,704, **2001** ; Chane Ching J.Y., Monin D., brevet FR 2,832,076, **2004**.
- [18] Gu H., Yang Z., Gao J., Chang C.K., Xu B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 34.
- [19] Hong L., Jiang S., Granick S., *Langmuir*, **2006**, 22, p. 9495 ; Jiang S., Granick S., *Langmuir*, **2008**, 24, p. 2438 ; Perro A., Meunier F., Schmitt V., Ravaine S., *Colloids Surf. A*, **2009**, 332, p. 57.
- [20] Giersig M., Ung T., Liz-Marzan L.M., Mulvaney P., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, p. 570.
- [21] Gu H., Zheng R., Zhang X., Xu B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 5664.
- [22] Teranishi T., Inoue Y., Nakaya M., Oumi Y., Sano T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 9914.
- [23] Reculusa S., Poncet-Legrand C., Perro A., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Mingotaud C., Ravaine S., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, p. 3338.
- [24] Perro A., Reculusa S., Pereira F., Delville M.H., Mingotaud C., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Ravaine S., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 5542.



A. Perro



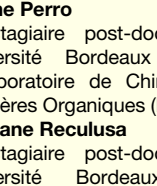
S. Reculusa



E. Bourgeat-Lami



S. Ravaine



Adeline Perro

est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 dans le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

Stéphane Reculusa

est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP).



E. Duguet

Élodie Bourgeat-Lami

est directrice de recherche au CNRS au Laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères, Procédés (C2P2) à Villeurbanne¹.

Serge Ravaine

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP)².

Étienne Duguet (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)³.

¹ C2P2, UMR 5265, ESCPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne.
Courriel : bourgeat@lcpp.cpe.fr

² CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, av. du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac.

³ Courriel : ravaine@crpp-bordeaux.cnrs.fr
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 av. du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.
Courriel : duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Les particules mettent les formes

III - Des atomes aux molécules colloïdales

Adeline Perro, David Nguyen, Élodie Bourgeat-Lami, Serge Ravaine et Étienne Duguet

Résumé	Le concept de molécules colloïdales a été évoqué pour la première fois par van Blaaderen en 2003 pour décrire de petits agrégats supraparticulaires dont l'assemblage pourrait conduire à des matériaux complexes aux propriétés originales, notamment dans le domaine de l'optique. Cet article décrit les travaux qui se sont avérés les plus pertinents pour élaborer ces premières briques élémentaires.
Mots-clés	Molécules colloïdales, particules à valence contrôlée, particules à patches.
Abstract	About shape-anisotropic and chemically patterned particles: from colloidal atoms to colloidal molecules The concept of colloidal molecules was first evoked by van Blaaderen in 2003 for describing small non-spherical colloids made of the aggregation of a small number of particles. He predicted original properties to the complex assemblies of such colloids, in particular in optics. This paper deals with the first successful elaboration routes of such new building bricks.
Keywords	Colloidal molecules, valence-controlled particles, patchy particles.

Dès que les chercheurs ont su préparer en grande quantité des particules de distribution en taille étroite, ils ont été tentés d'étudier l'aptitude de celles-ci à développer des interactions de van der Waals entre elles et à former spontanément des empilements cubiques ou hexagonaux donnant naissance aux cristaux colloïdaux à deux ou trois dimensions [1]. Ces derniers ont rapidement trouvé des applications en tant que matériaux de porosité contrôlée et périodique, cristaux photoniques à bande interdite, etc. L'analogie entre particule sphérique et atome a alors permis de progresser dans la compréhension générale des phénomènes d'interaction, de nucléation/croissance et de transition de phases. En étendant cette analogie aux molécules, van Blaaderen a récemment avancé le concept de molécules colloïdales (petits agrégats de particules) et prédit la possibilité d'assemblages beaucoup plus nombreux et complexes [2]. Des simulations numériques ont permis de calculer la structure de ces assemblages [3], tels que des cristaux colloïdaux de structure diamant (c'est-à-dire des cristaux photoniques à bande interdite complète), si les briques élémentaires présentaient la forme ou la fonctionnalité de tétraèdres [4].

Parallèlement, plusieurs équipes de chimistes se sont attelées à la synthèse de ces molécules colloïdales constituées d'un nombre contrôlé de particules élémentaires (chimie supraparticulaire). Il s'agit notamment d'imiter des molécules simples en combinant des particules de natures chimiques si possible différentes et en contrôlant les figures de répulsion autour de la sphère centrale pour simuler divers types d'hybridation.

Une autre piste explorée consiste à conserver la structure sphérique des briques élémentaires, mais à décorer leur surface par des patches judicieusement positionnés. Ces patches de natures chimiques différentes de celle du reste de la surface serviraient de « point de colle » entre les particules, dont l'empilement serait alors contrôlé

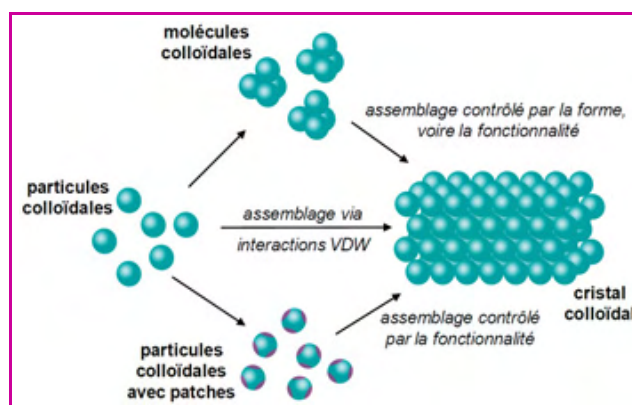


Figure 1 - Stratégies d'élaboration de cristaux colloïdaux (VDW : van der Waals).

par l'optimisation du nombre de patches en contact [5]. L'objectif de cet article est de présenter les différentes stratégies de synthèse (figure 1) et de faire le point sur les verrous qui restent à lever.

De l'agrégation contrôlée à l'assemblage en milieu confiné

Ces dernières décennies, la communauté des chimistes et des physico-chimistes a largement contribué à comprendre et combattre les phénomènes d'agrégation spontanée de particules, sous l'effet notamment des interactions de van der Waals [6]. Des stratégies de stabilisation électrostatique, stérique, voire électrostérique, ont permis de préparer des dispersions stables et homogènes de particules dans un liquide porteur. Aujourd'hui, un nouvel objectif est de contrôler ces phénomènes d'agrégation pour limiter la taille des agrégats [1, 7].

Les techniques d'agrégation contrôlée ont été développées à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation. On distingue l'homoagrégation (entre particules de même type) et l'hétéroagrégation (entre particules de types différents). Dans le premier cas, le contrôle de la taille des clusters formés dans un liquide porteur est très délicat [8] et une étape de consolidation est souvent nécessaire pour rendre les clusters manipulables. Dans le second cas, les résultats sont plus encourageants, sous réserve de prendre garde notamment à la concentration relative des deux populations de colloïdes et au rapport de leur diamètre. C'est pourquoi les morphologies décrites dans la littérature sont essentiellement de type « framboises » (grosse particule entourée d'un grand nombre de petites particules), obtenues grâce à des interactions électrostatiques [9], covalentes [10] ou encore des ponts hydrogène [11]. Cette technique ne semble néanmoins pas appropriée à la préparation de clusters regroupant un faible nombre de particules et de dimensions comparables. Pour obtenir ces derniers, il semblerait que seules des stratégies d'agrégation en milieu confiné soient efficaces.

Confinement sur supports lithographiés

Plusieurs équipes se sont intéressées à la mise en contact de dispersion de particules colloïdales avec des surfaces structurées – par exemple, des spots de diamètre contrôlé, chargés négativement et régulièrement répartis sur une surface chargée positivement [12]. Ainsi des colloïdes cationiques viennent préférentiellement s'adsorber sur ces spots et s'organiser en des figures géométriques planes au fur et à mesure de l'évaporation du liquide porteur. Grâce à un réseau de cavités obtenu par lithographie, il est aussi possible de combiner l'effet du confinement géométrique avec les forces attractives capillaires (figure 2) [13]. En jouant sur la taille des colloïdes, la taille des cavités et l'ordre de passage des solutions colloïdales, des morphologies planes (ou tridimensionnelles si la profondeur des cavités le permet) ont été obtenues sur la base de particules de polystyrène et/ou de silice. Néanmoins, les principales limites de cette technique utilisant des supports structurés plans sont le coût du procédé de lithographie, la faible quantité d'agrégats

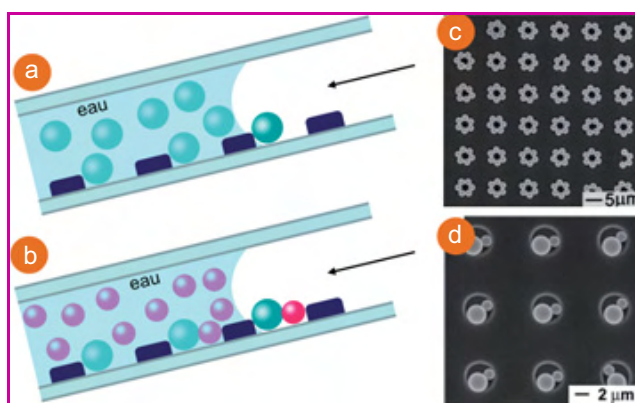


Figure 2 - Élaboration d'agrégats colloïdaux calibrés, selon le principe du confinement géométrique, par démouillage de dispersions colloïdales aqueuses dans une cellule constituée de deux lames de verre dont la surface de l'une a été structurée par lithographie : a) passage d'une 1^{ère} dispersion colloïdale ; b) passage d'une 2^{nde} dispersion colloïdale ; c) agrégats obtenus en un passage à l'aide de cavités capables d'accueillir six colloïdes ; d) hétéroagrégats obtenus en deux passages avec des colloïdes de tailles différentes.

Adaptée de [13] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

préparés à chaque « batch » et la faible résolution de la lithographie, qui ne permet pas (encore) d'assembler des particules nanométriques.

Confinement au sein de gouttelettes

Le problème du rendement pourrait être aisément réglé si les zones de confinement pouvaient être réparties dans les trois directions de l'espace, comme des gouttelettes dans une émulsion. En 1969, Stöber *et al.* avaient déjà étudié l'homoagrégation de billes de silice dans un atomiseur, où la dispersion colloïdale est fragmentée sous la forme de gouttelettes d'eau dispersées dans l'air et l'eau forcée à s'évaporer pendant le temps de vol [14]. Plus récemment, cette idée a été reprise sous la forme d'une émulsion d'hexane dans l'eau et a permis d'obtenir simultanément toute une série de clusters dont la géométrie est contrôlée par la minimisation du second moment de la distribution de masse [15]. En contrôlant mieux la distribution en taille des gouttelettes, des doublets, des triangles et des tétraèdres ont pu être préparés (figure 3) [16]. La technique s'applique également à des mélanges de colloïdes de tailles différentes [17].

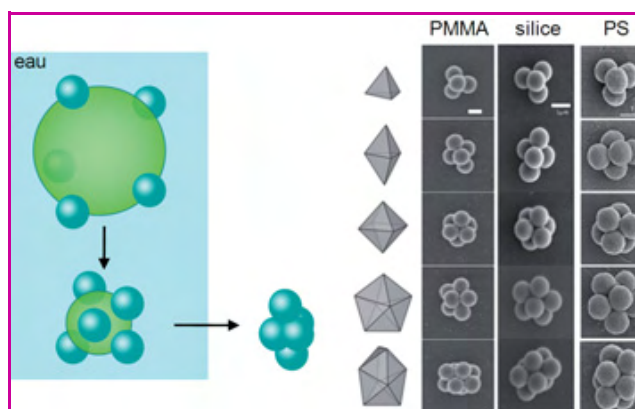


Figure 3 - Élaboration d'agrégats colloïdaux par confinement au sein d'une émulsion directe : les colloïdes précurseurs sont stabilisés à la surface des gouttelettes et entrent en contact au fur et à mesure de l'évaporation de la phase dispersée. Les agrégats de différentes tailles sont ensuite séparés par centrifugation.

Adaptée de [15] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Nucléation/croissance

Cette stratégie consiste à construire les agrégats colloïdaux à partir d'un germe autour duquel viennent nucléer puis croître des nanoparticules de natures chimiques différentes. Ainsi, il est possible de créer des molécules colloïdales à partir de germes de silice au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion conventionnelle du styrène ou du méthacrylate de méthyle [18-19]. Le succès de ces synthèses dépend très subtilement de la manière dont la silice est préalablement modifiée en surface pour interagir de manière optimale avec les particules de latex en croissance [20]. Par exemple, le greffage en faible densité d'alkoxysilanes porteurs de fonctions méthacrylate s'est avéré efficace, tout comme l'adsorption de macromonomères à base d'oligomères de poly(oxyéthylène).

Il a été alors montré que la morphologie de ces molécules colloïdales peut être contrôlée soit par le rapport nombre de particules de latex susceptibles de nucléer/germes de silice [20], soit par la taille des germes de silice [21]. Une fois viables à la surface de la silice, les particules de latex de polystyrène

en croissance s'auto-organisent pour minimiser leurs interactions sous la forme de figures de répulsion semblables à celles du modèle moléculaire VSEPR (figure 4). Les rendements atteignent actuellement 40 à 70 % et devraient pouvoir être sérieusement optimisés par un contrôle sévère de la distribution en taille des germes de silice.

De façon plus anecdotique, ces particules peuvent être « post-formées » tant que les nodules de polymère restent gonflés de monomère [22]. Ainsi des morphologies planes ont

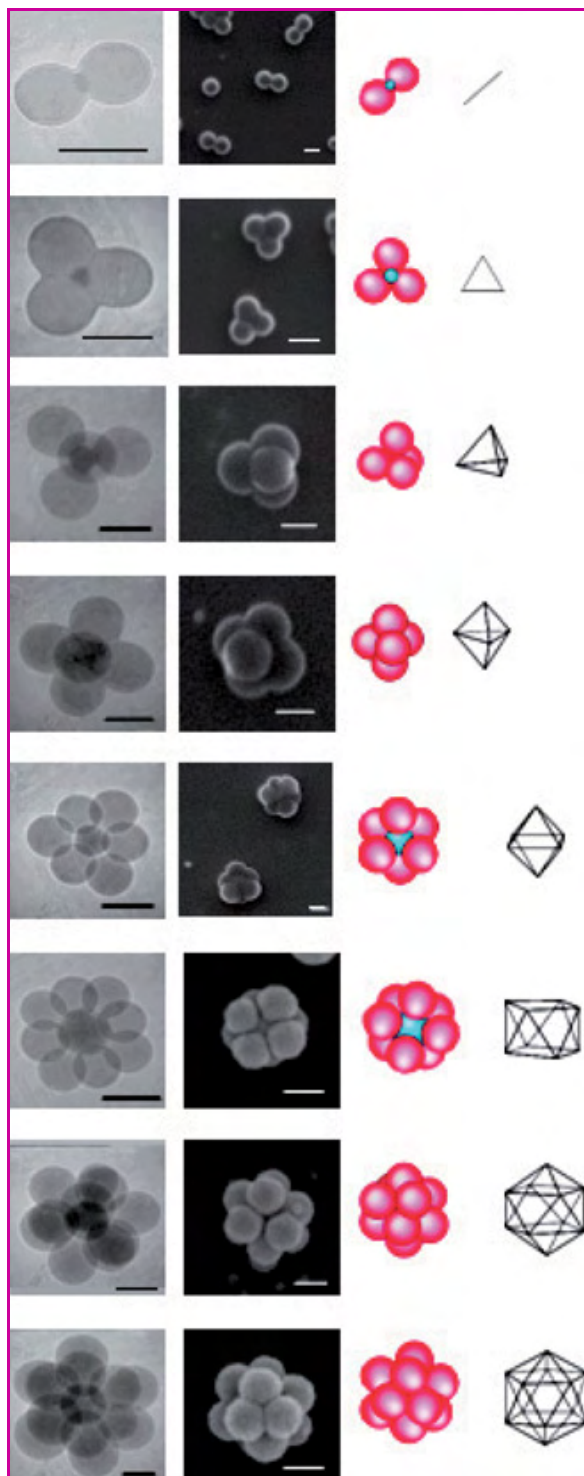


Figure 4 - Morphologies obtenues par nucléation/croissance de particules de latex de polystyrène à la surface de germes de silice dont la taille varie ici de 42 à 255 nm (barre d'échelle : 200 nm). Adaptée de [21] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

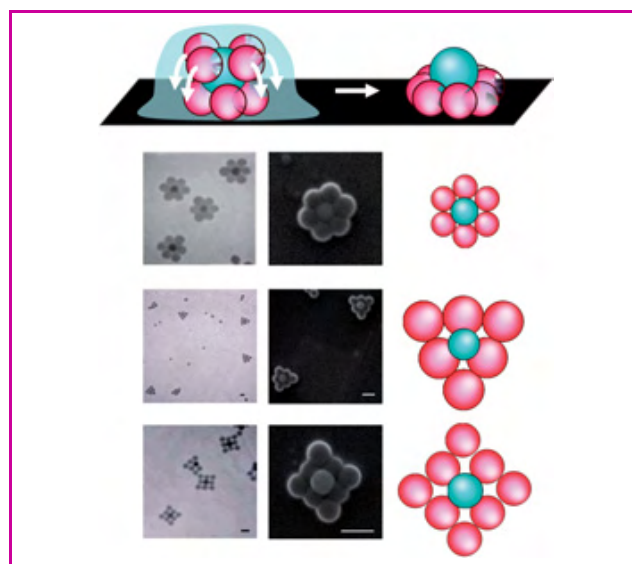


Figure 5 - Morphologies planes obtenues par effondrement sur une grille de microscopie électronique à transmission de molécules colloïdales identiques à celles de la figure 4.

Ce phénomène résulte très vraisemblablement des forces de drainage qui s'exercent lorsque l'excès de liquide est éliminé soudainement à l'aide d'un papier filtre placé contre la face opposée de la grille (barre d'échelle : 200 nm).

été spontanément obtenues par simple dépôt sur des grilles de microscopie électronique (figure 5).

Les particules à patches

Les propriétés d'assemblage des particules à patches ont été largement simulées, mais jusqu'à présent, peu de voies de synthèse explorées se sont avérées satisfaisantes, à la fois en termes de rendement et en termes de contrôle précis de la position des patches.

L'une de ces techniques consiste à utiliser en tant que masques les couches superficielles de particules dans un cristal colloïdal pour déposer de l'or sur les couches inférieures. En éliminant la première couche de particules, il est possible de révéler sur la seconde couche des patches d'or sous la forme de triangles, de carrés ou de nœuds papillons (figure 6) [23]. En jouant au niveau encore inférieur, d'autres formes et d'autres localisations sont possibles.

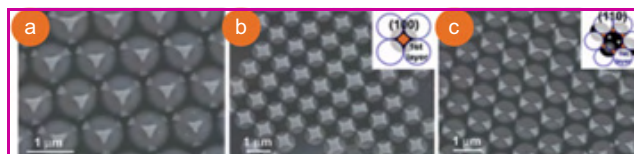


Figure 6 - Patches d'or formés sur un réseau de sphères de polystyrène (925 nm de diamètre) au sein d'un cristal colloïdal. La forme du patch dépend de la face par laquelle l'or a pénétré dans le cristal : a) (111), b) (100) et c) (110). Adaptée de [23] avec permission.

Une autre voie consiste à utiliser une émulsion d'huile photoréticulable stabilisée par des particules de latex de polystyrène [24]. Sous l'effet d'un traitement sous ultrasons, l'émulsion est fragmentée, conduisant à des gouttelettes contenant un nombre limité N de particules de latex émergeant à leur surface (figure 7). Ainsi, lorsque N vaut 2, 3 ou 4, des figures de répulsion semblables à celles d'environnements atomiques sp , sp^2 et sp^3 sont observées.

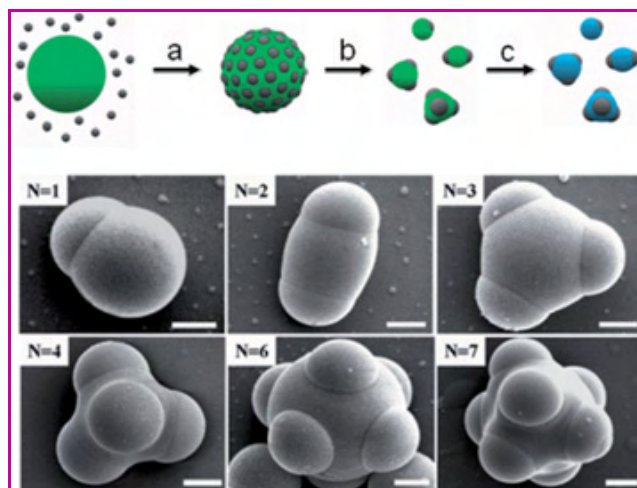


Figure 7 - Principe d'élaboration de particules à patches grâce à une émulsion photoréticulable : a) les particules de latex de polystyrène s'adsorbent à la surface des gouttelettes d'huile, b) celles-ci sont disloquées sous ultrasons et c) les petites gouttelettes d'huile comprenant une à plusieurs particules de latex sont durcies par photopolymérisation sous UV. Adaptée de [24] avec permission.

Conclusion

Au regard des formidables développements attendus, il apparaît que nous ne vivons que les premiers balbutiements de l'organisation hiérarchique de particules colloïdales, et ce nouveau champ disciplinaire est aujourd'hui dans la même situation que la chimie supramoléculaire il y a une vingtaine d'années [1]. En effet, tels les chasseurs de l'ère préhistorique avec leurs armes, les chercheurs taillent grossièrement leurs nouvelles briques presque une par une. Il est évident qu'il faut désormais s'orienter vers des voies d'élaboration robustes, permettant de produire simultanément de grandes quantités d'objets présentant les valences requises pour diriger leur assemblage. Ceux-ci auront alors immanquablement un certain nombre de défauts et il conviendra alors de trouver des moyens pour les éliminer. Mais ce n'est qu'à ce prix que les propriétés escomptées seront observées, que des théories seront ou non confirmées et que des applications pourront sans doute voir le jour.

Remerciements

Les auteurs remercient leurs institutions respectives pour leur soutien logistique et financier et l'ANR pour avoir soutenu le projet blanc « Towards colloidal molecules and functional materials ».

Références

- NDLR : la première partie de cette trilogie d'articles est parue en janvier 2010 et la deuxième en avril 2010.
- [1] Edwards E.W., Wang D., Möhwald H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, p. 439.
 - [2] van Blaaderen A., *Science*, **2003**, *301*, p. 470.
 - [3] Glotzer S.C., Solomon M.J., *Nature Mater.*, **2007**, *6*, p. 557.

- [4] Ngo T.T., Liddell C.M., Ghebrebrhan M., Joannopoulos D., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, p. 241920.
- [5] Zhang Z., Keys A.S., Chen T., Glotzer S.C., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 11547.
- [6] Widmaier J., Pefferkorn E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *203*, p. 402.
- [7] Yang S.M., Kim S.H., Lim J.M., Yi G.R., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, p. 2177.
- [8] Yake A.M., Panella R.A., Snyder C.E., Velegol D., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 9135.
- [9] Yates P.D., Franks G.V., Biggs S., Jameson G.J., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, *255*, p. 85.
- [10] Fleming M.S., Mandal T.K., Walt D.R., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 2210.
- [11] Wang J., Yang X., *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *286*, p. 283.
- [12] Aizenberg J., Braun P.V., Wiltzius P., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, p. 2997.
- [13] Xia Y., Yin Y., Lu Y., McLellan J., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, p. 907.
- [14] Stöber W., Berner A., Blaschke R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1969**, *29*, p. 710.
- [15] Yi G.R., Manoharan V.N., Michel E., Elsesser M.T., Yang S.M., Pine D.J., *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, p. 1204.
- [16] Zerrouki D., Rotenberg B., Abramson S., Baudry J., Goubault C., Leal-Calderon F., Pine D.J., Bibette J., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 57.
- [17] Cho Y.S., Yi G.R., Lim J.M., Kim S.H., Manoharan V.N., Pine D.J., Yang S.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 15968.
- [18] Reculosa S., Poncet-Legrand C., Ravaine S., Mingotaud C., Duguet E., Bourgeat-Lami E., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 2354.
- [19] Cheng X., Chen M., Zhou S., Wu L., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, p. 3807.
- [20] Reculosa S., Poncet-Legrand C., Perro A., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Mingotaud C., Ravaine S., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 3338.
- [21] Perro A., Duguet E., Lambert O., Taveau J.-C., Bourgeat-Lami E., Ravaine S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 361.
- [22] Perro A., Nguyen D., Ravaine S., Bourgeat-Lami E., Lambert O., Taveau J.-C., Duguet E., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 4225.
- [23] Zhang G., Wang D.Y., Möhwald H., *Nano Lett.*, **2005**, *5*, p. 143.
- [24] Kim S.H., Yi G.R., Kim K.H., Yang S.M., *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 2365.



A. Perro



D. Nguyen



E. Bourgeat-Lami



S. Ravaine

Adeline Perro
est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 dans le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

David Nguyen
est ingénieur R & D dans la société Pylote à Toulouse.



E. Duguet

Élodie Bourgeat-Lami
est directrice de recherche au

CNRS au Laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères, Procédés (C2P2) à Villeurbanne¹.

Serge Ravaine
est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP)².

Étienne Duguet (auteur correspondant)
est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)³.

¹ C2P2, UMR 5265, ESCPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne.

Courriel : bourgeat@lcpp.cpe.fr
² CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, av. du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac.

Courriel : ravaine@crpp-bordeaux.cnrs.fr
³ CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 av. du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.
Courriel : duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

La simulation moléculaire : un outil au service de l'industrie

Application aux opérations de captage et de stockage du CO₂

Véronique Lachet

Résumé

L'application des méthodes de simulation moléculaire aux calculs de propriétés d'équilibre et de transport est un domaine en plein développement, tant sur le plan scientifique que sur celui des applications industrielles. Le but de cet article est de fournir au lecteur un aperçu des potentialités de ces méthodes de simulation à travers la présentation de quelques exemples d'application dans le domaine des opérations de captage et de stockage du dioxyde de carbone. Les différents exemples présentés montrent comment la simulation moléculaire peut permettre de prédire des propriétés thermophysiques du CO₂ ou de mélanges contenant du CO₂, offrant ainsi une voie intermédiaire entre les mesures expérimentales et les modèles thermodynamiques classiques.

Mots-clés

Simulation moléculaire, captage et stockage du CO₂.

Abstract

Molecular simulation: a tool for the industry. Applications to CO₂ capture and storage operations

The use of molecular simulation for the calculation of equilibrium and transport properties is a field in constant development, both from a fundamental and an applied point of view. The purpose of this article is to provide the reader with a brief survey of the possible uses of these simulation techniques through the presentation of a few applications in the field of carbon dioxide capture and storage operations. The different examples proposed here show how molecular simulation allows reliable predictions of thermophysical properties of CO₂ or CO₂ bearing mixtures, providing an intermediate way between experiments and classical thermodynamic models.

Keywords

Molecular simulation, CO₂ capture and storage.

Parmi les différentes mesures proposées pour lutter contre l'effet de serre (économies d'énergies, transports propres, énergies renouvelables...), le recours au captage et au stockage géologique du dioxyde de carbone est une solution de plus en plus étudiée. Cette solution de transition, en attendant l'arrivée de nouvelles formes d'énergie, consiste à remettre dans le sous-sol, sous forme de CO₂, une partie du carbone qui a été extrait sous forme d'hydrocarbures ou de charbon. Une telle opération peut se diviser en trois étapes : le captage du CO₂, son transport, puis son stockage géologique. Ces différentes étapes sont schématisées sur la *figure 1*. Le captage du CO₂ consiste à récupérer ce gaz là où il est produit en quantité importante, comme par exemple en sortie des cheminées des centrales thermiques, des cimenteries ou des aciéries... La principale difficulté est de séparer le CO₂ des autres constituants (vapeur d'eau et azote notamment). Pour transporter le CO₂, depuis le site de captage jusqu'au site de stockage, deux options existent : le transport par bateaux où le CO₂ sera acheminé sous forme liquide et le transport par canalisations où il sera généralement à l'état supercritique. Dans les deux cas, le CO₂ aura été préalablement déshydraté, comprimé et possiblement purifié (la présence d'impuretés diverses pouvant gêner les opérations de transport, de compression et d'injection). Enfin, le CO₂ sera stocké dans des couches géologiques

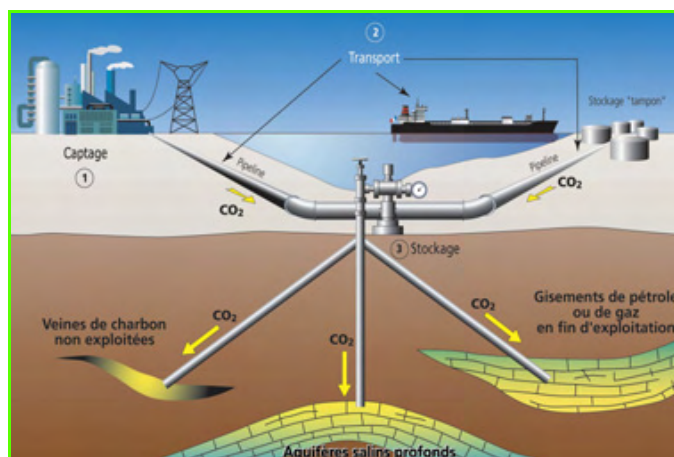


Figure 1 - Les différentes étapes d'une opération de captage-stockage de CO₂. © ADEME-BRGM-IFP.

profondes : aquifères salins profonds, gisements pétroliers et gaziers en voie d'épuisement ou veines de charbon profondes inexploitées. Tout l'enjeu des projets de stockage est de garantir l'absence d'impacts environnementaux, et en particulier l'absence de risques de remontée du CO₂ en surface.

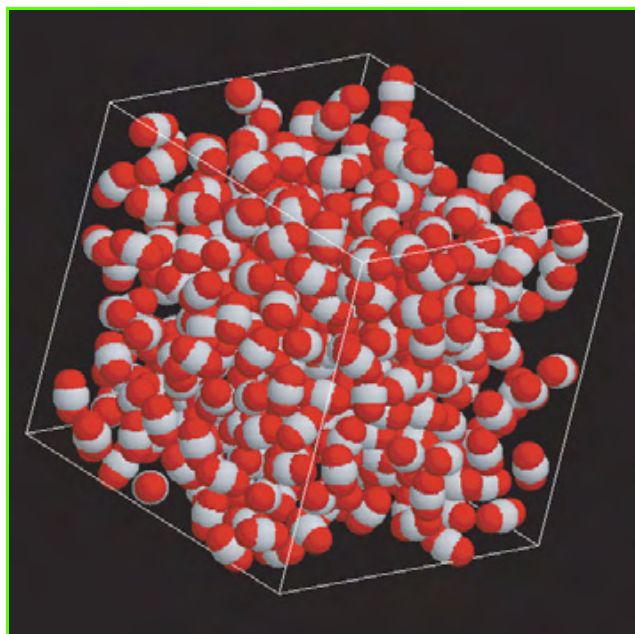


Figure 2 - Exemple de boîte de simulation de CO₂ supercritique à 350 K et 500 bar. Cette boîte de forme cubique fait 32,4 Å de côté et contient 400 molécules de CO₂.

Les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'oxygène en rouge. Au cours des simulations, des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace.

Afin de pouvoir dimensionner ces différentes opérations (captage, transport et stockage), il est nécessaire de bien connaître, dans toutes les conditions rencontrées, le comportement thermodynamique et les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone et de son environnement. Il est ainsi important de connaître avec précision les équilibres de phase des fluides impliqués, ainsi que les propriétés enthalpiques qui vont contrôler le bilan énergétique de l'opération. Les propriétés de transport intervenant également dans la conception des opérations, avec notamment la viscosité qui va contrôler les pertes de charge. L'objectif du présent article est de montrer que la simulation moléculaire peut être un outil pertinent pour répondre à certains de ces besoins.

La simulation moléculaire est une technique qui permet de modéliser un système à l'échelle de quelques nanomètres. La *figure 2* illustre, dans le cas d'une phase CO₂ supercritique, la taille des objets considérés par ces simulations. Grâce à un calcul précis des interactions entre les molécules et une prise en compte de toutes les positions que ces molécules peuvent adopter les unes par rapport aux autres, cette approche permet de calculer les propriétés thermophysiques du fluide considéré. Cette technique est de plus en plus utilisée pour répondre aux besoins de divers secteurs industriels [1-2]. Différentes raisons peuvent expliquer cette utilisation croissante. Premièrement, cette approche, qui se situe entre l'expérience et la théorie, fournit une aide à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques en rendant compte des spécificités du système à l'échelle moléculaire. Deuxièmement, les modèles thermodynamiques classiques, tels les équations d'état, les modèles d'activité, les modèles corrélatifs ou les méthodes de contributions de groupes, manquent souvent de pouvoir prédictif dans les cas où les données expérimentales font défaut. Troisièmement, cet essor se justifie par le fait que les performances des ordinateurs ne cessent de croître, leur rapidité et puissance

de calcul augmentent fortement par rapport à leur prix, alors que les études expérimentales coûtent de plus en plus cher.

Nous allons dans un premier temps donner une très brève introduction aux méthodes de simulation moléculaire classique. Ensuite, nous illustrerons l'emploi de ces techniques à travers différents exemples qui intéressent la problématique du captage, du transport et du stockage géologique du dioxyde de carbone. On verra à travers ces quelques illustrations comment la simulation moléculaire peut aider à répondre à diverses questions, comme : quel est l'état thermodynamique du CO₂ le long de la chaîne captage-transport-stockage ? Quelles sont les capacités d'un matériau ou d'un solvant à séparer sélectivement le CO₂ d'autres composés gazeux ? Les impuretés présentes dans le flux de CO₂ vont-elles entraîner une séparation de phases ? Comment ces impuretés vont-elles modifier les propriétés du CO₂ ?

Introduction aux méthodes de simulation moléculaire classique

La simulation moléculaire est un ensemble de méthodes permettant de calculer les propriétés de la matière à partir d'une description de la structure des molécules qui constituent le système à étudier. Selon la nature du problème, ces structures moléculaires vont être définies de manière plus ou moins fine, avec prise en compte des électrons dans le cas des simulations moléculaires quantiques ou bien à des niveaux plus grossiers dans le cas des simulations moléculaires classiques, où les plus petits objets considérés seront des atomes ou des groupes d'atomes. Dans cet article, nous ne nous intéresserons qu'aux méthodes de simulation moléculaire classique qui permettent de calculer, en des temps de calcul raisonnables, de nombreuses propriétés structurales, physiques, thermodynamiques et dynamiques sur des systèmes réels de plus en plus complexes. La démarche suivie lors de telles simulations peut être schématisée en deux étapes.

La première consiste en l'élaboration de modèles moléculaires décrivant le comportement microscopique de la matière. Pour cela, diverses informations, issues de calculs quantiques ou de mesures spectroscopiques, sont utilisées. Une part importante d'empirisme est également introduite, puisque le choix des fonctions analytiques utilisées pour représenter les différentes interactions ainsi que les valeurs numériques des paramètres associés peut se faire par ajustement sur des données expérimentales macroscopiques. L'établissement de modèles moléculaires précis et fiables est une étape indispensable dont dépendra très largement la qualité des simulations. Toutefois, un éventail assez large de paramétrisations est disponible dans la littérature scientifique.

La seconde étape consiste à calculer les propriétés recherchées. La démarche adoptée pour cela est d'engendrer des collections de configurations possibles du système étudié. Cette étape est généralement conduite de telle façon que les collections engendrées constituent des ensembles statistiques, afin de pouvoir leur appliquer les lois de la thermodynamique statistique et donc de pouvoir calculer des propriétés macroscopiques moyennes. Selon le problème considéré, on devra faire appel pour engendrer ces collections de configurations à l'une ou l'autre des techniques existantes : principalement la dynamique moléculaire ou les méthodes de Monte Carlo (*figure 3*). Pour plus d'informations sur ces techniques de simulation, le lecteur est invité à se

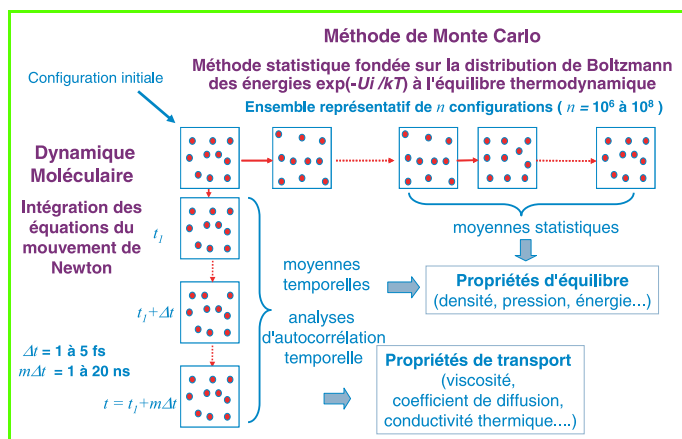


Figure 3 - Deux façons de construire un ensemble statistique : la dynamique moléculaire et le Monte Carlo. Les propriétés moyennes sont déterminées à partir de moyennes temporelles en dynamique moléculaire et à partir de moyennes d'ensemble en Monte Carlo.

référer aux deux principaux ouvrages de référence [3-4]. Dans le présent travail, seules des méthodes de Monte Carlo ont été mises en œuvre. L'outil utilisé est le logiciel de simulation GIBBS, dans lequel un grand nombre d'algorithmes de Monte Carlo et de modèles moléculaires sont disponibles [1]. Nous n'aborderons pas le calcul de propriétés de transport par dynamique moléculaire (viscosité, coefficients de diffusion...) qui fait aussi l'objet d'applications dans plusieurs domaines (voir par exemple les travaux de C. Nieto-Draghi [5]).

Propriétés du CO₂ par simulation moléculaire

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone. Des propriétés volumétriques et enthalpiques du CO₂ ont notamment été calculées par simulation de Monte Carlo dans différentes conditions thermodynamiques : gaz et liquide à saturation ainsi que supercritique. Le modèle moléculaire utilisé pour décrire la molécule de dioxyde de carbone est celui proposé par Harris et Yung [6]. Dans ce modèle, la répulsion entre atomes à courte distance et l'énergie attractive de dispersion sont représentées par un potentiel de type Lennard-Jones, avec trois centres de force placés sur les atomes de carbone et d'oxygène de la molécule. Les interactions électrostatiques sont prises en compte grâce à une distribution de trois charges ponctuelles permettant de reproduire le moment quadripolaire de la molécule.

La figure 4 montre les masses volumiques et les capacités calorifiques à pression constante calculées par simulation moléculaire pour du CO₂ liquide, gazeux ou

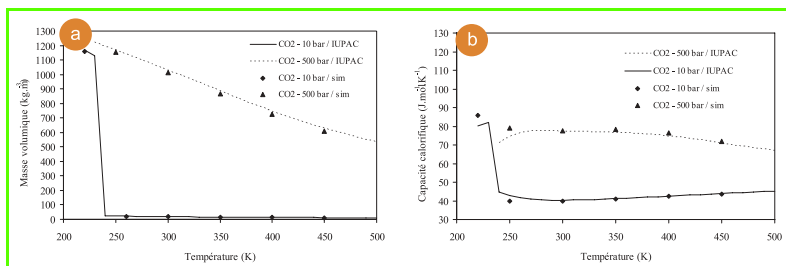


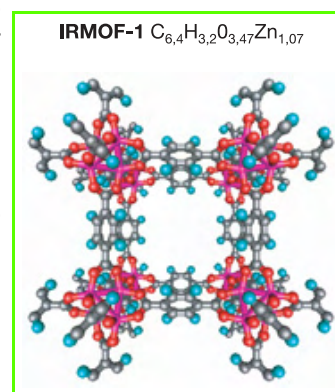
Figure 4 - Masses volumiques (a) et capacités calorifiques à pression constante (b) du CO₂ dans différentes conditions de température et de pression. Comparaison des données calculées par simulation Monte Carlo aux données IUPAC.

supercritique. Ces données simulées sont comparées aux valeurs de référence des tables IUPAC. On observe que la simulation permet de bien reproduire les propriétés du CO₂ dans ces différentes conditions thermodynamiques. Bien entendu dans le cas du CO₂, de nombreuses données expérimentales ainsi que diverses corrélations ajustées sur ces données existent pour une large gamme de pressions, températures, propriétés. Il n'est donc en général pas nécessaire d'avoir recours à la simulation moléculaire pour étudier le comportement thermodynamique de ce gaz. En revanche, dans le cas de systèmes plus complexes, notamment pour des mélanges de gaz, les données expérimentales font parfois défaut et, comme nous le verrons par la suite, la simulation moléculaire peut alors jouer un rôle. Il était toutefois nécessaire de s'assurer que le modèle moléculaire utilisé permet de bien restituer les propriétés du CO₂ pur avant de s'attaquer à des mélanges.

Simulation moléculaire et captage du CO₂

Dans le contexte du captage du CO₂, différentes équipes travaillent sur la possible utilisation de matériaux nanoporeux de type MOF (« metal-organic framework ») afin de capter sélectivement le CO₂ issu des fumées, en sortie des centrales thermiques par exemple. Les MOF sont des matériaux hybrides dans lesquels des sommets métalliques sont reliés ensemble par des ligands organiques plus ou moins flexibles (voir le dossier paru dans *L'Act. Chim.* [7]). Ils présentent de nombreuses analogies avec les zéolites, notamment une structure cristalline et une porosité élevée. Ils offrent cependant une plus grande variété de structures avec la possibilité d'adapter la forme et la taille des pores par le choix du bon système cation/ligand. La variabilité des combinaisons cation/ligand/conditions de synthèse a déjà abouti à la découverte de plus de mille structures différentes, d'où un grand intérêt porté à ces matériaux dans différents domaines comme le stockage de carburants alternatifs (H₂, CH₄) et les procédés de séparation.

La simulation moléculaire peut être mise à profit pour caractériser et prévoir la capacité d'adsorption et de diffusion des gaz à effet de serre dans différentes structures MOF. L'exemple présenté ci-dessous est extrait des travaux de Skoulidas [8] et montre comment la simulation moléculaire peut renseigner sur les propriétés d'adsorption du solide IRMOF-1, qui est un matériau nanoporeux



de la famille des MOF iso-réticulés (cf. [9] et figure 5). Les isothermes d'adsorption de différents gaz calculées par simulation Monte Carlo

Grand Canonique sont présentées sur la figure 6. On constate que le CO₂ est fortement adsorbé dans ce matériau comparativement aux autres gaz étudiés, alors que c'est l'hydrogène qui est le moins adsorbé. Ce résultat laisse présager des propriétés de séparation intéressantes de ce type de matériau pour le captage du CO₂.

Figure 5 - Cavité du solide nanoporeux IRMOF-1, matériau de la famille des MOF iso-réticulés.

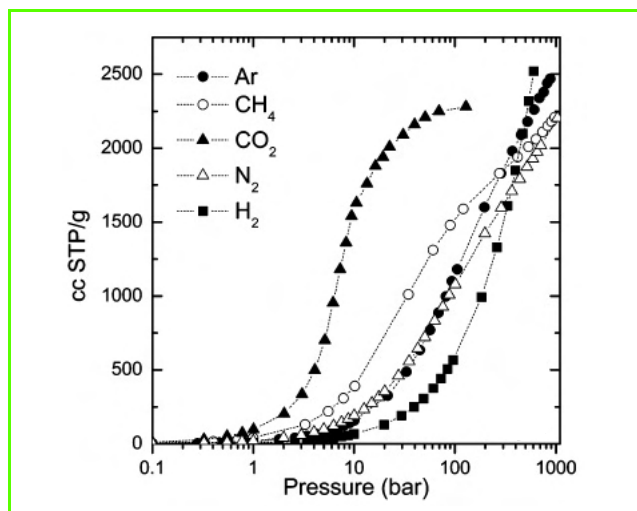


Figure 6 - Isothermes d'adsorption, calculées par simulation Monte Carlo, de différents gaz (Ar, CH₄, CO₂, N₂ et H₂) dans le solide nanoporeux IRMOF-1.

Adaptée de [8] avec permission. © 2005 American Chemical Society.

Simulation moléculaire et transport du CO₂

Nous allons maintenant illustrer l'utilisation de la simulation moléculaire pour répondre à des besoins dans le contexte du transport du dioxyde de carbone depuis le site de captage jusqu'au site de stockage. Cet élément important de la chaîne captage-stockage n'est pas totalement maîtrisé aujourd'hui, en particulier à cause de la présence des diverses impuretés (oxydes d'azote, oxydes de soufre, azote, oxygène...) susceptibles d'être produites pendant les opérations de captage du CO₂ et de modifier le comportement du gaz transporté. Une bonne maîtrise de la thermodynamique du CO₂ en présence de ces impuretés permettra de mieux dimensionner les réseaux de transport en termes de risques d'apparition d'eau libre et donc de corrosion, et aussi d'éviter les risques d'apparition de phases gazeuses, susceptibles de gravement diminuer le rendement des installations.

La simulation moléculaire peut être utilisée afin de compléter les données thermodynamiques disponibles sur ces mélanges CO₂-impureté. Par exemple, des calculs ont été réalisés sur le mélange CO₂-SO₂ pour lequel les seules données expérimentales disponibles dans la littérature datent de plus d'un siècle : Caubet en 1904 [10] et Bluemcke en 1888 [11]. Les enveloppes de phase calculées par simulation Monte Carlo à 273 et 343 K sont présentées sur la figure 7. À 273 K, on constate un très bon accord entre les données simulées et les pressions de bulle expérimentales. En revanche, l'accord est nettement moins bon à 343 K, où les pressions de bulle et de rosée simulées sont systématiquement en dessous des données expérimentales de Caubet. À cette température, le diagramme présente un point critique puisque l'on se situe à une température supérieure à la température critique du CO₂ (T_c = 304,21 K). En revanche, les deux températures étudiées étant inférieures à la température critique du SO₂ (T_c = 430,75 K), les diagrammes de phase viennent se fermer à droite sur les valeurs de pression de vapeur

saturante du SO₂ pur. Or, sur la figure 7b, en extrapolant les mesures expérimentales vers une fraction molaire de SO₂ égale à 1, on observe un décalage par rapport aux données corps purs. On peut donc s'interroger sur la validité des températures rapportées par Caubet, ce qui pourrait expliquer l'écart entre ces mesures expérimentales et les données simulées.

Dans cet exemple, la simulation moléculaire a donc permis de générer des données thermodynamiques sur un système pour lequel les données expérimentales étaient peu nombreuses et de valider ou contredire certaines de ces données expérimentales.

Simulation moléculaire et stockage du CO₂

Enfin, nous terminerons par un exemple d'application intéressant plus particulièrement l'étape de stockage géologique du dioxyde de carbone. Le succès de telles opérations de stockage dépend en grande partie de la capacité à s'assurer que ce gaz sera bien contenu sous terre. Les principales propriétés influençant le stockage sont les conditions d'injection, les propriétés pétrophysiques de la roche (porosité, perméabilité, etc.), les propriétés thermodynamiques, la pression, la température et les propriétés interfaciales. En effet, pour que le stockage souterrain de CO₂ soit sûr, il est indispensable de s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse qui se trouve au sommet du réservoir et au-dessous de laquelle la phase riche en CO₂ est piégée. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée, est très peu poreuse et très peu perméable. La phase riche en CO₂ peut cependant s'échapper si la pression dans le réservoir devient trop élevée : elle déplace l'eau lorsque la pression de la phase riche en CO₂ excède celle dans l'eau d'une valeur égale à la pression de Laplace :

$$P_{CO_2} > P_{H_2O} + P_{ce}$$

$$P_{ce} = \frac{2\gamma_{eau/fluide} \cos\theta}{R}$$

où $\gamma_{eau/fluide}$ est la tension interfaciale entre l'eau et le CO₂, θ l'angle de contact et R la largeur maximale des pores de la roche. Une bonne connaissance des tensions interfaciales entre le CO₂ et l'eau est donc un paramètre clef dans l'estimation des risques de fuite de CO₂ par perçage capillaire dans la couverture.

Diverses méthodes permettent de calculer la tension interfaciale par simulation moléculaire : la voie « mécanique », qui utilise la différence entre composantes normales et

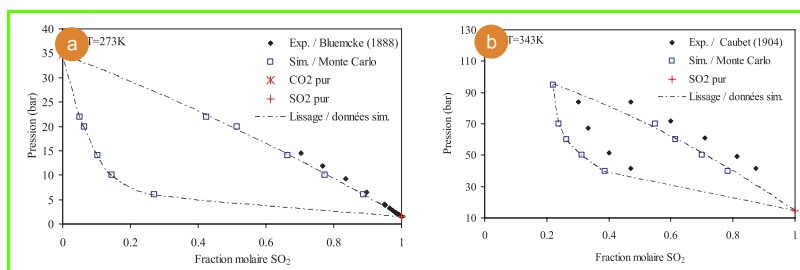


Figure 7 - Diagrammes de phase du mélange CO₂-SO₂ à 273 K (a) et 343 K (b). Les enveloppes de phase calculées par simulation Monte Carlo sont comparées aux données expérimentales de Caubet [10] et de Bluemcke [11].

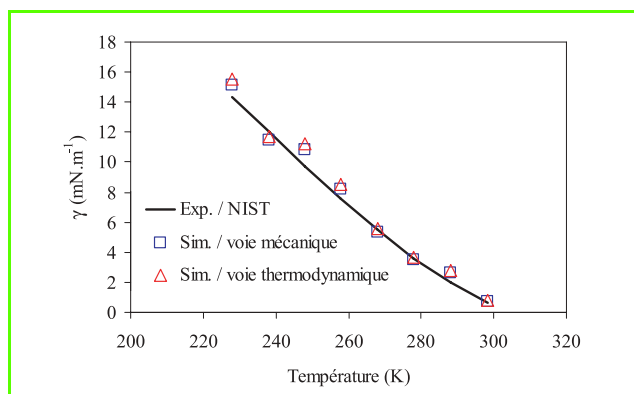


Figure 8 - Tensions interfaciales liquide-vapeur du CO₂ calculées par simulation Monte Carlo et comparées aux données expérimentales (référence [13] issue de la base de données du NIST).

tangentes du tenseur de pression, et la voie « thermodynamique », qui exprime la tension interfaciale comme la dérivée de l'énergie libre par rapport à la surface de l'interface. Ces calculs de tension interfaciale par simulation moléculaire sont illustrés ici dans le cas de la tension interfaciale liquide-vapeur du CO₂ pour des températures comprises entre 228 et 298 K [12]. Les résultats obtenus par simulation Monte Carlo sont comparés sur la figure 8 aux données expérimentales disponibles dans la littérature [13]. La voie « mécanique » comme la voie « thermodynamique » permettent de bien reproduire la diminution de la tension interfaciale à mesure que la température augmente. Les écarts entre données simulées et données expérimentales sont inférieurs à 10 %.

Conclusion

Les potentialités de la simulation moléculaire, et plus précisément des méthodes de Monte Carlo, ont été présentées ici à travers quelques exemples choisis autour de la problématique du captage et du stockage du dioxyde de carbone. Nous nous sommes notamment attachés à montrer que la simulation moléculaire est une technique transverse, bénéficiant à l'ensemble de la chaîne captage-stockage du CO₂, grâce aux données thermodynamiques de base qu'elle apporte et qui sont nécessaires à la conception et l'analyse des opérations industrielles.

Dans de nombreux autres secteurs industriels, comme l'industrie pétrolière et gazière, l'industrie automobile, l'industrie chimique..., la simulation moléculaire peut également être mise à profit. Ses principaux atouts sont résumés ci-après. Premièrement, la simulation moléculaire est largement compétitive en termes de coût et de délai comparativement à l'expérimentation. Deuxièmement, elle n'impose pas de limitations sur les conditions opératoires, contrairement à l'expérience qui est rendue délicate dans bien des cas, voire impossible, en raison de la toxicité éventuelle des produits mis en jeu ou bien des conditions extrêmes de pression ou de température qu'il peut être nécessaire de couvrir. Enfin, la simulation moléculaire offre une unité dans la représentation des fluides, c'est-à-dire qu'un même groupe d'atomes va pouvoir être représenté de la même manière dans des molécules appartenant à des familles chimiques différentes, et ceci pour calculer des propriétés thermophysiques différentes. En d'autres termes, les modèles moléculaires utilisés sont transférables d'une

molécule à une autre ou d'une propriété à une autre, ce qui confère un caractère prédictif à la technique, contrairement à la majorité des modèles thermodynamiques utilisés classiquement dans l'industrie.

Ces différents atouts expliquent l'importance des développements en cours tant sur le plan des méthodes que sur celui des logiciels proposés. En ce qui concerne l'offre de logiciels, différents codes de simulation moléculaire, soit académiques soit commerciaux, sont actuellement disponibles. Le travail qui a été présenté dans cet article a été majoritairement réalisé à l'aide du logiciel de simulation GIBBS développé conjointement par l'IFP et le Laboratoire de chimie-physique d'Orsay (CNRS/Université Paris-Sud) et commercialisé par la société Materials Design. Un programme actif de recherche se poursuit en collaboration avec des laboratoires français et étrangers pour étendre le champ d'application de ces méthodes.

Remerciements

L'auteur remercie Aziz Ghoufi (Université de Rennes 1), Patrice Malfreyt (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand), Carlos Nieto-Draghi (IFP) et Philippe Ungerer (IFP) pour leurs contributions aux travaux présentés dans cet article.

Références

- [1] Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry. Monte Carlo Methods*, Éditions Technip, Paris, **2005**.
- [2] Bourasseau E., La simulation moléculaire : un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures, *L'Act. Chim.*, **2009**, 332, p. 13.
- [3] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publication, **1987**.
- [4] Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [5] Nieto-Draghi C., de Bruin T., Perez-Pellitero J., Bonet Avalos J., Mackie A.D., Thermodynamic and transport properties of carbon dioxide from molecular simulation, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, p. 064509.
- [6] Harris J.G., Yung K.H., Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 12021.
- [7] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [8] Skoufidas A.I., Sholl D.S., Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 15760.
- [9] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keefe M., Yaghi O.M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, **2002**, 295, p. 469.
- [10] Caubert F., Die Verflüssigung von Gasgemischen, *Z. Kompr. Fluess. Gase Pressluft-Ind.*, **1904**, 8, p. 65.
- [11] Bluemcke A., II. Über die Bestimmung der spezifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlsäure, *Ann. Phys. Leipzig*, **1888**, 34, p. 10.
- [12] Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., Surface tension of water and acid gases from Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, p. 154716.
- [13] Rathjen W., Straub J., *Temperature Dependence of Surface Tension, Coexistence Curve, and Vapor Pressure of CO₂, CClF₃, CBrF₃, and SF₆ in Heat Transfer in Boiling*, Academic Press, New York, **1977**.



Véronique Lachet

est ingénieur de recherche à l'IFP*.

* IFP, 1-4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Courriel : veronique.lachet@ifp.fr

Thlaspi caerulescens, un indicateur de la pollution d'un sol ?

Réflexion partagée entre étudiants et chercheurs autour d'un problème environnemental

Claude Grison, José Escarré, Marie-Laure Berthommé, Julie Couhet-Guichot, Claire Grison et Fanny Hosy

Résumé	La présence et l'abondance de certaines espèces végétales peuvent-elles donner des informations sur l'état de pollution d'un sol ? Après avoir choisi des sites d'étude, y avoir caractérisé des peuplements végétaux et la pollution du sol pour établir des corrélations, une mise en culture des plantes a permis de mettre en évidence deux écotypes de <i>Thlaspi caerulescens</i> et une préférence de l'un des deux pour les sols pollués.
Mots-clés	Pollutions minières, métaux lourds, bioindicateur, <i>Thlaspi caerulescens</i>, phytostabilisation.
Abstract	<i>Thlaspi caerulescens</i>, an indicator of soil pollution? Can the existence and the density of particular plant species give several informations about the degree of soil pollution? After having chosen different sites for this survey, the identification of collected plant species and the soil characteristics of collection sites were compared and some correlations were established. Data on growth of collected plants indicated the existence of two ecotypes of <i>Thlaspi caerulescens</i> . It has been shown the preference of one of the ecotypes for the metal-contaminated soils.
Keywords	Metallurgical contaminations, heavy metals, biological indicator, <i>Thlaspi caerulescens</i>, phytostabilisation.

Les questions d'environnement sont devenues une préoccupation majeure. Les effets non maîtrisés des multiples activités humaines affectent aujourd'hui la dynamique biologique et les équilibres biogéochimiques. Changement climatique et érosion de la biodiversité témoignent de la nécessité d'élaborer rapidement des stratégies pour protéger la biosphère. La réalisation de tels objectifs nécessite une approche pluridisciplinaire associant des savoir-faire complémentaires. Dans ce contexte, le rapprochement de la chimie et de l'écologie joue un rôle fondamental. La sensibilisation et la formation des chercheurs du futur à ces grandes orientations sont également essentielles si l'on veut véritablement évoluer vers un concept de développement durable.

C'est dans cet esprit que deux chercheurs du Centre d'Écologie Fonctionnelle et Évolutive du CNRS (Montpellier) et quatre étudiantes de classes préparatoires aux grandes écoles du lycée Joffre de Montpellier se sont associés pour développer un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE) en rapport avec le thème annuel « l'information », et un grand problème environnemental, la pollution due aux exploitations minières.

La région de Ganges, en bordure des Cévennes, est connue pour son ancienne activité minière. Aux alentours du petit village de Saint-Laurent-le-Minier, on peut trouver plusieurs anciens sites d'exploitation potentiellement pollués en zinc et en plomb. Le peuplement végétal y apparaît visiblement modifié par rapport aux sites environnants de mêmes conditions climatiques et pédologiques⁽¹⁾. Ces observations sont à l'origine de notre interrogation : la

présence ou l'abondance de certaines espèces végétales peuvent-elles donner des informations sur l'état de pollution d'un sol ?

Pour y répondre, il a fallu choisir précisément des sites d'étude, afin d'y caractériser les peuplements végétaux et la pollution du sol pour établir d'éventuelles corrélations. Il a ensuite été étudié, par une mise en culture sur différents milieux plus ou moins pollués, le comportement d'une espèce trouvée en abondance sur les sites miniers : *Thlaspi caerulescens*.

Corrélation entre la présence de métaux lourds dans le sol et celle de *T. caerulescens*

Choix des sites d'étude

Deux mines proches de Saint-Laurent, les Avinières et les Malines, ont donné lieu à l'extraction jusqu'à une époque assez récente (une vingtaine d'années) de baryte, bournonite et sphalérite [1]. Ces deux sites, possiblement pollués par ces métaux et ayant une végétation originale par rapport aux forêts ou taillis alentours, ont été retenus pour cette étude (figure 1). Le premier (site 1) est un ancien bassin de décantation situé en contrebas des Avinières. Au niveau même du bassin, la végétation est totalement absente à sa périphérie. Le second site (site 2) est une pelouse proche des Malines entourant un ancien four utilisé pour trier et griller les minerais [1].

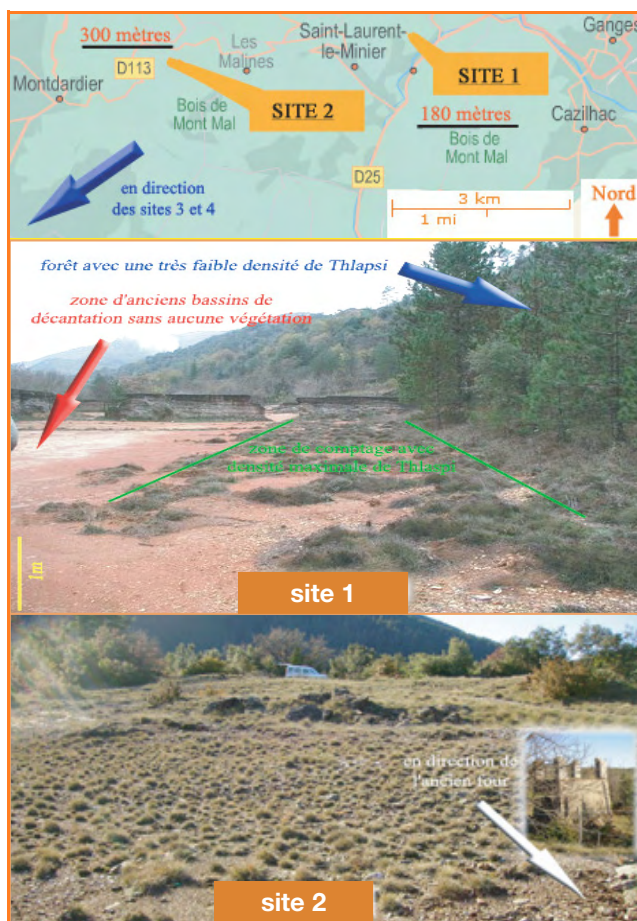


Figure 1 - Présentation des sites 1 et 2.

Choix et comptage de la plante

Étude qualitative

Sur les sites choisis, la végétation environnante (forêt, taillis, où le chêne vert et le pin d'Alep sont abondants) est absente et fait place à une végétation particulière. À l'époque de l'étude (début hiver 2008), un petit nombre d'espèces sont présentes : une plombaginacée, *Armeria arenaria*, une caryophyllacée, *Arenaria agregata* et une brassicacée, *Thlaspi caerulescens* (figure 2).



Figure 2 - Espèces présentes sur les sites étudiés.

Présentation de *Thlaspi caerulescens* dans la flore [2] : plante vivace de 3 à 30 cm fleurissant en grappes de fleurs blanches à rosées d'avril à juin. C'est une plante sans poils, dont les feuilles entières et arrondies sont disposées à la base en rosette.

Ces identifications ont été effectuées en partie avec une flore [2], mais en l'absence de fleurs et de fruits en cette saison, la confirmation de ces espèces a été réalisée par le Dr J. Escarré. Étant donné leur abondance sur les sites et leur quasi-absence dans les milieux ouverts environnants, ces espèces sont ainsi potentiellement indicatrices de pollution. Pour tenter de le montrer, nous choisissons d'étudier *T. caerulescens* (figure 2), petite plante présente en grand nombre, donc se prêtant bien à une étude quantitative, et qui est de plus assez facile à cultiver en laboratoire.

Étude quantitative

Dans le but d'établir, si elle existe, une corrélation entre la pollution du sol et l'abondance de *T. caerulescens*, un comptage des individus a été effectué par la méthode des quadrats, qui consiste à compter les individus dans une surface bien délimitée. Sur chaque site, 16 carrés de 50 cm de côté ont été délimités avec de la ficelle et des piquets. Les carrés ont été disposés aléatoirement pour caractériser au mieux la pelouse. Leur nombre et leurs dimensions sont un compromis établi après quelques essais qui permet de par la densité des *T. caerulescens*, de limiter le nombre d'individus et de carrés à compter, et de donner ainsi les résultats les plus représentatifs possibles du terrain.

Les résultats du comptage montrent une grande abondance de *T. caerulescens* significativement différente entre les deux sites (figure 3).

Mesure de la pollution en métaux lourds

La pollution du sol a été évaluée par dosage du zinc et du plomb contenus dans les minerais extraits ainsi que du cadmium [3-4]. Les échantillons de sol sont prélevés au niveau du bassin de décantation, de la pelouse à *Thlaspi* du site 1 et au niveau de la pelouse à *Thlaspi* du site 2, à 10 cm de profondeur et à divers points de chaque site. À titre de témoin (sol non pollué), des échantillons de sols naturels d'autres sites éloignés de la mine ont été dosés ainsi que le terreau utilisé pour la mise en culture.

Mise en solution des ions

Préalablement aux analyses, un prétraitement des échantillons a été effectué. Les cations métalliques sont extraits du sol et mis en solution par l'acide éthylène diamine

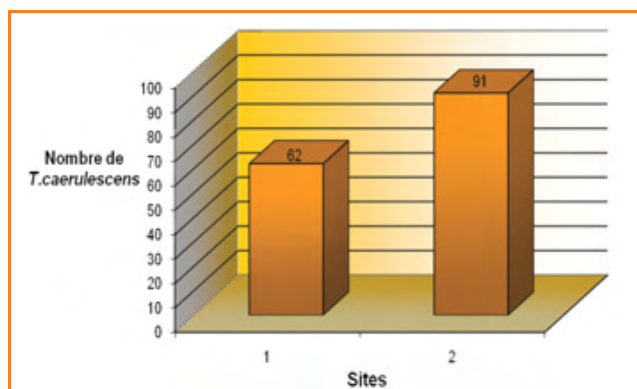


Figure 3 - Nombre moyen de *T. caerulescens* sur des surfaces de 50 x 50 cm.

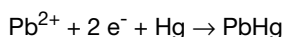
tétraacétique (EDTA). L'extraction chimique à l'aide d'EDTA permet le transfert des cations métalliques polluants vers la solution par formation de complexes solubles. Compte-tenu des propriétés acides de l'EDTA ($pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,2$; $pK_{a4} = 10,2$), les complexes formés sont sous forme MEDTA au pH d'extraction, où M est le cation divalent polluant et extrait.

Protocole adapté de mise en solution des ions [5]

La mise en solution des ions est précédée d'un séchage de l'échantillon à l'étuve à 70 °C jusqu'à obtention d'une masse stable, suivi d'un broyage et d'un tamisage de la terre. 20 g de broyat sont ensuite dispersés dans 100 mL d'une solution tamponnée à pH = 4,65, puis l'EDTA est ajouté (43,1 mL, 0,02 M). Après 3 h d'agitation et 10 min de centrifugation à 2 500 tours/min, le surnageant est récupéré et analysé. Chaque cation métallique est alors dosé par une méthode adaptée à sa nature.

Dosage du plomb par polarographie

Les mesures polarographiques ont été réalisées à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier⁽²⁾ suivant un procédé classique selon lequel le plomb est amalgamé par le mercure *via* la réaction suivante :



Trois solutions étalons ont été préparées, à 10^{-4} , 5×10^{-4} et 10^{-3} mol.L⁻¹ dans l'électrolyte, KNO₃, HNO₃. Le milieu acide permet la décomplexation des éléments avec l'EDTA. La solution a été dégazée par barbotage d'azote avant d'effectuer les mesures, pour s'affranchir de la présence de dioxygène.

Il a été nécessaire de diluer cent fois les solutions provenant des terrains contaminés et dix fois les autres pour se rapprocher des concentrations étalons. Les mesures ont été répétées trois fois pour chaque solution. Les moyennes des résultats obtenues sont présentées dans le tableau I.

Dosage du zinc et du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique

Les concentrations en zinc et cadmium des différentes solutions ont été mesurées par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les dosages ont été réalisés à l'Institut Européen des Membranes (IEM)⁽²⁾ à l'aide d'un spectromètre Spectra Varian AA 220FS.

Après étalonnage, chaque solution a été dosée trois fois. Les concentrations en ions obtenues ont été ramenées en pourcentage massique par rapport aux masses de terre traitées. Les moyennes des résultats sont rassemblées dans le tableau I.

Conclusion

Les sites étudiés contiennent zinc, plomb et cadmium en quantités largement supérieures aux limites imposées par les normes européennes : ils sont véritablement pollués. De si grandes valeurs nous semblaient tellement invraisemblables que nous avons vérifié leur conformité avec des données bibliographiques [4-5].

- La pollution générale est différente d'un site à l'autre ; par ordre décroissant : bassin de décantation (site 1), terrain végétalisé (site 1), terrain végétalisé (site 2).
- Cependant, le zinc ne varie pas d'un site à l'autre comme le plomb et le cadmium ; il est plus abondant dans le terrain végétalisé du site 2 que dans celui du site 1.

Si l'on admet que les bassins de décantation sont trop pollués pour permettre la présence d'une quelconque végétation, les *Thlaspi* abondants sur les sites pollués et rares dans les milieux ouverts équivalents non pollués de la région sont bien des indicateurs de pollution.

Deux hypothèses peuvent être faites pour expliquer leur abondance sur les sites pollués :

- *T. caerulescens* tolère la pollution plus que d'autres espèces de terrains végétalisés, qui ne peuvent ainsi les concurrencer.
- *T. caerulescens* préfère les sols pollués aux sols non pollués. Cela pourrait être le cas vis-à-vis du zinc et expliquerait alors leur plus grande abondance sur la pelouse 2 que sur la pelouse 1. En effet, abondance de *T. caerulescens* et pollution par zinc varient dans le même sens : quand la densité est multipliée par 1,5, la concentration l'est par 3.

Tableau I - Résultats des dosages.

Échantillon dosé	Cd (g/kg de terre)	Zn (g/kg de terre)	Pb (g/kg de terre)	Densité moyenne de <i>Thlaspi</i>
Site 1 : sol où poussent les <i>Thlaspi</i>	0,398 x 200	9,5 x 31	37,5 x 375	61,8
Site 1 : sol au niveau des anciens bassins de décantation	1,329 x 650	15,5 x 50	84,1 x 841	0
Site 2 : sol où poussent les <i>Thlaspi</i>	0,03 x 10	34,4 x 115	22,9 x 229	91,4
Terreau utilisé pour les cultures	5×10^{-4} x 0,25	$1,6 \times 10^{-2}$ x 0,05	$5,5 \times 10^{-2}$ x 0,55	x n : comparaison à la norme européenne [3]
Normes européennes limites	2×10^{-3}	0,3	0,1	

Le choix entre l'une ou l'autre hypothèse ainsi que la confirmation des conclusions précédentes ont nécessité la mise en culture et la quantification de *T. caerulea* sur des milieux contrôlés plus ou moins pollués.

Étude de la croissance de *T. caerulea* en fonction de la pollution

Procédé de mise en culture

Pour la mise en culture, quatre substrats différents ont été préparés :

- un terreau horticole (dont les teneurs en cations métalliques mesurées sont nettement inférieures aux normes européennes de pollution) ;
- deux mélanges du même terreau avec respectivement 10 % et 50 % en masse de sol provenant des bassins de décantation des Avinières (site 1) ;
- un dernier substrat avec 100 % de terre des bassins.

Le choix de la terre du bassin de décantation comme polluant permet de reproduire la pollution du site, mais pas de distinguer les effets éventuels de chacune des espèces métalliques.

Les différentes proportions des mélanges permettent de tester d'éventuels effets de dose sur le comportement des plantes. Les mélanges ont été obligatoirement réalisés par le personnel technique et expérimenté du CEFE, car le tamisage des terres peut produire des poussières toxiques.

Pour chacun des quatre substrats, onze pots de culture ont été préparés : deux pour la culture de spécimens d'*Arabidopsis thaliana* servant de témoins, et neuf réservés à la culture de *T. caerulea*. À raison de deux *Thlaspi* par pots, c'est 18 individus par substrats, et 72 en tout qui ont été préparés, ce qui semble être un bon compromis entre le nombre de données pour pouvoir caractériser le comportement des plantes et un nombre de pots matériellement facile à surveiller.

Les graines de *T. caerulea* récoltées sur la mine des Avinières ont été fournies par le CEFE, car la plante fleurit entre avril et juin. Toutes les plantes ont d'abord été mises à germer sur de l'argile calcinée pour commencer les cultures à un même stade de développement et ne pas prendre en compte la germination qui demanderait des mesures trop précises de suivi cinétique pour des tailles très petites⁽⁴⁾. Pour le témoin, qui a lui aussi germé avant d'être replanté dans les substrats, huit *Arabidopsis* ont été mis par pot du fait de sa petitesse et de sa fragilité lors d'un replantage.

Afin d'étudier le comportement des plantes vis-à-vis de la pollution, une densité d'individus a été évaluée sur le terrain, et quelques paramètres cinétiques de leur croissance ont été mesurés : le nombre et la surface des feuilles de chaque plante, et le nombre de pertes.

La mesure de la surface des feuilles a été établie grâce à des photos de chaque pot prises toutes les semaines avec un carton de 1 cm² constituant l'échelle (figure 4). Le traitement des photos a été effectué avec le logiciel libre Image J avec lequel un tracé manuel du contour des feuilles a été réalisé pour comparer l'aire

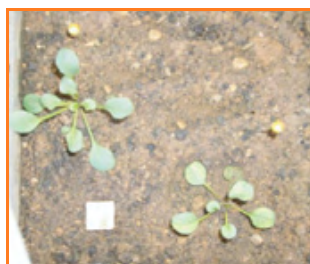


Figure 4 - Photographie d'un pot.

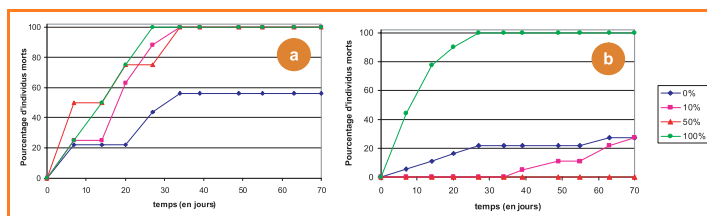


Figure 5 - Pertes des *Arabidopsis thaliana* (a) et des *Thlaspi* (b) en fonction du temps et du substrat (100, 50, 10 et 0 % du sol des Avinières en mélange avec du terreau non contaminé).

à la référence. En effet, les logiciels permettant de déduire automatiquement la surface foliaire confondaient la couleur des feuilles et de la terre et ne permettaient pas un bon traitement des données.

Les plantes ont été cultivées à partir du 20 décembre dans une véranda afin qu'elles reçoivent un maximum de lumière de façon homogène. La température a été surveillée (elle n'est jamais descendue en dessous de 10 °C) et identique pour toutes les plantes. Au bout d'un mois de culture, les plantes montrant des signes d'étiollement, un tube fluorescent a été installé pour intensifier l'éclairage de 7 h du matin à 19 h. L'arrosage a été effectué tous les trois jours, chaque plante recevant 10 mL les trois premières semaines et 30 mL après. Les mesures ont été réalisées tous les sept jours en moyenne. Des photos ont été réalisées pendant 70 jours, c'est-à-dire jusqu'au flétrissement des premières feuilles.

Résultats et conclusion

Pertes cumulées

Les pertes d'*Arabidopsis thaliana* déjà importantes sur substrat neutre (peut-être à cause des manipulations ou des conditions de culture non optimales) sont bien supérieures sur tous les substrats pollués : c'est donc un bon témoin négatif ne supportant pas la pollution (figure 5a).

À l'exception de la terre des bassins de décantation qu'ils ne supportent pas, les plants de *T. caerulea* survivent mieux sur les milieux faiblement ou moyennement pollués que sur le substrat neutre (figure 5b). Cette espèce non seulement s'y développe, mais semble « préférer » un sol pollué.

Nombre et surface des feuilles

Le nombre de feuilles, donc le processus d'initiation foliaire, semble être accru et stimulé par la présence de cations métalliques à faible dose (figure 6a). Au contraire, étant donné les écarts types, aucun effet n'est montré sur la surface (figure 6b).

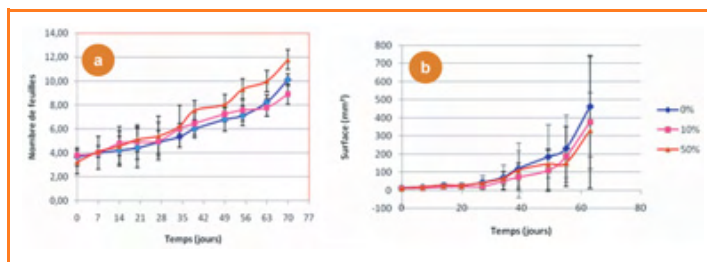


Figure 6 - Nombre (a) et surface (b) de feuilles de *T. caerulea* en fonction du temps et du substrat.

Conclusion

Un effet positif de la teneur en métaux du sol sur la survie de *T. caerulescens* et négatif sur celle du témoin *Arabidopsis thaliana* a été clairement mis en évidence. En revanche, les effets sont plus complexes et mitigés sur la croissance de *T. caerulescens*.

Cela confirme bien que la densité des individus de *T. caerulescens* peut être un indicateur de pollution et apporte la précision d'une « préférence » de *T. caerulescens* pour les milieux pollués alors que les autres plantes ne les supportent pas.

Il restait à vérifier que *T. caerulescens* ne pouvait pas être trouvée en abondance sur des sites non pollués.

Les sites non contaminés

La présence de *T. caerulescens* est connue des botanistes du CEFÉ sur deux terrains situés à une dizaine de kilomètres des mines, donc *a priori* non pollués (figure 7). Des études similaires ont donc été effectuées à la Baume-Auriol (cirque de Navacelles, site 3) et au sommet de la Serrane (site 4) pour quantifier la présence de *T. caerulescens*.

Présentation des sites et pollution des sols

Sur ces deux terrains, la méthode de comptage utilisée précédemment s'est révélée inefficace, car la population de *T. caerulescens* était répartie de façon hétérogène et surtout en très faible quantité. La présence de *T. caerulescens* a été observée de façon plus qualitative (figure 8). Les individus sont plus petits, cachés sous des buissons et dans une



Figure 9 - Végétation des terrains 3 et 4.

proportion bien moindre (figure 9). Leur faible densité peut être expliquée par une influence des autres végétaux qui représentent une forte compétition (en proliférant sur les terrains non pollués alors qu'ils étaient absents sur les terrains pollués).

Des prélèvements de sol ont été réalisés sur ces deux sites pour vérifier qu'ils n'étaient pas pollués ou du moins en quantité moindre. Les dosages ont été effectués avec les mêmes méthodes que précédemment. Les résultats sont consignés dans le tableau II. Ils montrent que ces sites sont non pollués, ce qui peut potentiellement être mis en relation avec la faible densité de *T. caerulescens*.



Figure 7 - Situation des sites 3 et 4.

Site	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Navacelles	1	18	38
Séranne	5	23	7
Normes européennes limites [3]	2	300	100

Étude de la croissance et de la survie

Pour expliquer leur présence dans des milieux que l'on peut considérer comme non pollués, des cultures de graines provenant de Navacelles ont été réalisées. Nous avons opté pour neuf pots pour chacun des quatre substrats déjà mis en place avec toujours deux individus par pot et donc 72 en tout. Les mesures de la croissance sont faites de la même manière que pour les plantes se développant sur les sols contaminés.

Ces individus de *T. caerulescens* ne vivent que sur des milieux non pollués. En effet, le nombre de pertes est nul pour un substrat neutre, de 20 % pour un sol faiblement et moyennement pollué, et de 100 % pour un sol fortement pollué (figure 10a). La mesure du nombre de feuilles (figure 10b) semble montrer un effet négatif de la pollution sur la croissance, après environ deux mois. Au vu des écarts types, aucune conclusion ne peut être tirée de la surface foliaire (figure 10c).

Les *T. caerulescens* des sites non pollués ont un comportement expérimental différent de celui des types



Figure 8 - *Thlaspi* sur le site 3.

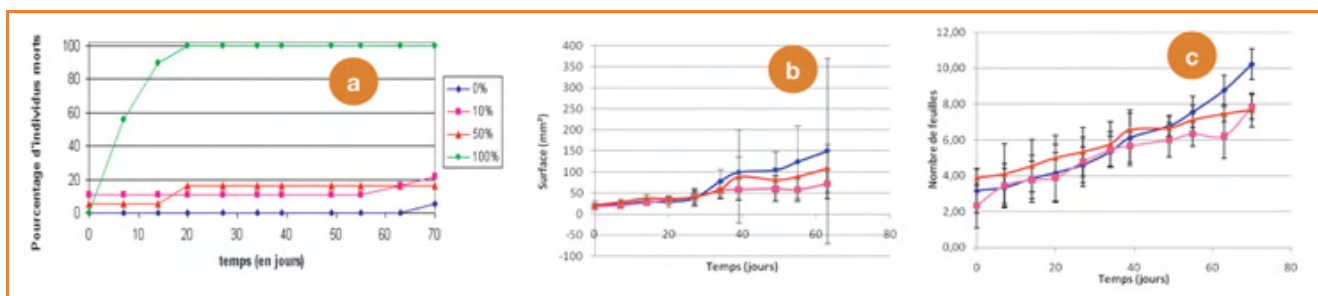


Figure 10 - Pertes (a), nombre de feuilles (b) et surface des feuilles (c) de *T. caerulescens* en fonction du temps et du substrat.

pollués et peuvent donc être considérés comme un écotype⁽⁵⁾ au sein de l'espèce. Ceci est vérifié par la bibliographie [4-5], qui nous apprend de plus que cet écotype particulier des sites non pollués ne se rencontre que rarement et à des altitudes supérieures à 600 m, où la concurrence des autres végétaux est moins importante et permet leur développement. Ces deux écotypes diffèrent aussi par leur capacité à concentrer le zinc : l'écotype de sites pollués limite la teneur en zinc des tissus aériens à moins de 10 g/kg, tandis que celui de sols non pollués peut en accumuler jusqu'à trois fois plus [4].

Conclusion

Les expériences de culture ont bien montré l'existence de deux écotypes différents de *Thlaspi caerulescens*, même si la croissance foliaire donne des résultats peu nets (ce qui peut être dû à des conditions de culture insuffisamment contrôlées, ou à un traitement statistique incorrect des données).

Les études de terrain et les mesures de pollution des sols confrontées aux études précédentes, suggèrent que l'abondance de *T. caerulescens* peut bien être un indicateur de pollution, à condition que celle-ci soit présente en grand nombre d'individus et associée à d'autres espèces végétales constituant une composition floristique caractéristique. Cependant, ces études ne montrent pas si l'abondance de *T. caerulescens* est liée à un métal particulier. Des mises en culture plus spécifiques pourraient peut-être le révéler.

Par ailleurs, l'intérêt scientifique porté à cette espèce ne vient pas uniquement de sa valeur d'indicateur de pollution, mais aussi d'intéressants problèmes de biologie évolutive posés par la répartition et l'existence de ses écotypes. De plus, l'écotype des sols pollués donne lieu à des expériences de phytostabilisation prometteuses.

Remerciements

Les auteurs remercient le professeur D. Breton (lycée Joffre Montpellier, classe CPGE, section BCPST) pour ses conseils lors de la réalisation de ce travail.

Notes et références

- (1) *Pédologie* : étude des sols et de leur évolution en fonction de leurs caractéristiques chimiques, physiques et biologiques.
- (2) M. Cretin, ENSCM, Institut Charles Gehhardt (UMR 5635), Electrochimie et matériaux membranaires.
- (3) V. Bonniol, technicienne à l'Institut Européen des Membranes (UMR5635 CNRS-ENSCM-UM2).
- (4) M. Dauzat et C. Granier, Laboratoire d'écophysiologie des plantes sous stress environnementaux, Institut de Biologie Intégrative, INRA, Sup Agro, Equipe SPIC (stress environnementaux et processus intégrés).

- (5) *Écotype* : ensemble de populations d'une espèce qui présentent des caractéristiques génétiques particulières adaptées à leur environnement.
- [1] Vincent M., *Les mines des Cévennes*, Éd. Terre Cévenole, 2006.
- [2] Bonnier G., *La grande flore en couleur*, illustration tome 1 planche 56, 1999, p. 89-90.
- [3] *Évaluation des risques issus des sites pollués*, Règlements et pratiques de 16 pays européens, données 2004, BRGM, 2005.
- [4] Escarré J., Lefèbre C., Gruber W., Leblanc M., Lepart J., Rivière Y., Delay B., Zinc and cadmium hyperaccumulation by *Thlaspi caerulescens* J. et C. Presl from metalliferous and non-metalliferous sites in the Mediterranean area: implications for phyto-remediation, *New Phytologist*, 2000, p. 429.
- [5] Frérot H., Aspects génétiques et écologiques de l'hyperaccumulation et de la tolérance aux métaux lourds chez *Thlaspi caerulescens* (Brassicaceae). Perspectives en phytoremédiation, Thèse de l'Université de Montpellier 2 spécialité Biologie des populations et écologie, 2004.



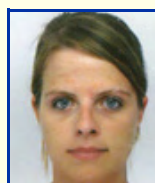
C. Grison



J. Escarré



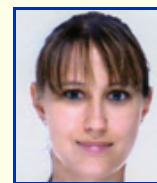
M.-L. Berthommé



J. Couhet-Guichot



C. Grison



F. Hosity

Claude Grison (auteur correspondant) est professeure à l'Université de Montpellier 2 et chercheuse au Centre d'Écologie Fonctionnelle et Évolutive*. Elle travaille actuellement à l'interface de la chimie et de l'écologie en développant des procédés originaux de biotechnologies blanches et en étudiant le métabolisme de bactéries métallocoles d'intérêt écologique. **José Escarré** est chargé CNRS dans ce même centre. Il étudie l'adaptation des espèces végétales à des environnements extrêmes dans le but de les utiliser pour la restauration d'écosystèmes pollués.

Marie-Laure Berthommé, **Julie Couhet-Guichot**, **Claire Grison** et **Fanny Hosity** sont étudiantes en 2^e année de classes préparatoires aux grandes écoles en section Biologie-chimie-physique-sciences de la Terre au lycée Joffre de Montpellier**.

* Centre d'Écologie Fonctionnelle et Évolutive, UMR 5175, campus CNRS, 1919 route de Mende, F-34293 Montpellier Cedex 5.

Courriels : claud.grison@cefe.cnrs.fr, jose.escarre@cefe.cnrs.fr

** Lycée Joffre, 150 allée de la Citadelle, F-34000 Montpellier.

Courriels : mberthomme@gmail.com, julie_couhetguichot@hotmail.fr, claire.grison@gmail.com, fanh@hotmail.fr

Sensibiliser les étudiants à la démarche scientifique

Le cas de la cinétique chimique

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Hélène Carrié, Nicolas Cheymol et Michel Vigneron

La résolution d'un problème ouvert lors d'activités expérimentales met au premier plan l'aptitude des étudiants à concevoir et à conduire une démarche scientifique pour sa résolution. Ils apprennent à formuler des explications scientifiques utilisant l'expérimentation pour prouver leurs hypothèses, à communiquer leurs résultats et à les exploiter. Avec cette approche, les étudiants font davantage preuve d'esprit d'initiative, d'esprit critique, de curiosité et de créativité. Ils se sentent responsabilisés et par conséquent s'investissent davantage dans le travail qui leur est demandé et dans leur formation. Dans cet article, nous proposons quelques exemples de problèmes ouverts autour du thème de la cinétique chimique en post-bac.

Principales compétences mobilisées dans ces activités : s'approprier un problème et utiliser ses connaissances pour le résoudre, analyser un problème ; élaborer et mettre en œuvre un protocole expérimental : choisir la technique de mesure, faire preuve d'esprit critique (choisir les conditions expérimentales, faire le lien entre la grandeur mesurée et la loi cinétique) ; tester son protocole ; analyser et exploiter ses résultats et conclure ; réaliser un compte-rendu ; travailler en équipe, s'organiser.

Exemple de séance en CPGE (PCSI)

Cette activité expérimentale a été réalisée durant la première période de PCSI une fois le cours de cinétique achevé. Les étudiants doivent mettre au point une méthode pour déterminer l'ordre de la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène par les ions iodure en milieu acide. Aucun protocole n'est donné. Seule est fournie une liste de matériel indicative ainsi que le texte d'un exercice présentant une méthode colorimétrique de suivi de la réaction. L'objectif est de confronter les étudiants à l'élaboration d'un protocole expérimental et à la communication de leur démarche et de leurs résultats à un autre groupe. D'un point de vue organisationnel, les 47 étudiants de la classe ont formé 14 groupes de trois ou quatre étudiants répartis en deux séances. Le sujet (disponible en *annexe* sur le site*) est distribué pour préparation deux semaines avant la première séance. L'activité expérimentale s'est déroulée sur deux séances de 4 heures. Chaque groupe de la première séance a transmis son cahier de laboratoire à un groupe de la deuxième séance.

Déroulement des séances

Première séance : pendant 30 min, les étudiants travaillent en groupe et expliquent au professeur le principe du protocole qu'ils veulent mettre en œuvre. Les points clés (mode de suivi de la réaction, choix des concentrations, etc.) sont soulignés et mis en évidence. Le temps restant est consacré à la manipulation et à la rédaction du cahier de laboratoire.

• Deux groupes ont choisi de suivre la réaction par additions successives de quantités connues de thiosulfate, méthode présentée en exercice. Les 3 h 30 ont permis de déterminer les valeurs pertinentes des concentrations des différents réactifs pour observer les « recolorations » successives, mais le suivi n'a pu se

faire sur une longue durée en raison des réactions parasites liées à l'utilisation du thiosulfate en milieu acide.

• Cinq groupes ont choisi de suivre la réaction par spectrophotométrie. Le principal problème rencontré a été le choix des concentrations des réactifs pour qu'il n'y ait pas de saturation de l'absorbance et que la transformation soit observable durant un temps raisonnable.

Deuxième séance : pendant 30 min, les étudiants lisent le cahier de laboratoire transmis par le groupe de la 1^{ère} séance et font un point avec le professeur. Le temps restant est consacré à la manipulation et à la rédaction. Tous les groupes ont été confrontés à l'imprécision des informations contenues dans les cahiers de leurs camarades, et donc à la difficulté de reproduire les expériences...

Bilan

Le sujet proposé aux étudiants n'a pas été achevé mais les objectifs ont été en partie atteints : les étudiants ont compris ce qu'est une démarche expérimentale. L'élaboration du protocole a été parfois laborieuse mais gratifiante. Ce travail d'investigation pourrait être amélioré en insistant plus sur la partie communication : par exemple avec un nombre plus restreint de groupes, une partie des séances pourrait être consacrée à une présentation orale aux autres étudiants de l'avancée des travaux. Le travail a été rendu à la fin de la 2^e séance. Les erreurs de raisonnement, d'unités (et autres) ont été corrigées.

Exemple de séance en CPGE (PC)

Le suivi cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle par conductimétrie est un grand classique des formations post-bac. Nous avons proposé aux étudiants de seconde année de CPGE (option PC) de déterminer la loi de vitesse (ordres, constante de vitesse, énergie d'activation) pour cette réaction en identifiant les paramètres intéressants à faire varier, puis de mettre au point un protocole expérimental (en termes de connaissance, ils avaient déjà étudié la cinétique chimique et en chimie organique, les dérivés halogénés). Les étudiants pouvaient s'aider d'ouvrages à caractère expérimental mis à leur disposition.

L'*encadré 1* présente un extrait du rapport de synthèse (introduction et conclusion) écrit par une des élèves sur le déroulement de la séance (il s'agit du texte original, nous ne l'avons pas corrigé, même s'il comporte quelques imperfections...). Ce travail de synthèse met bien en évidence la capacité des étudiants à mobiliser un ensemble de compétences pour répondre à un problème posé. Pourvu que l'on donne du sens au travail demandé, les étudiants s'investissent fortement et sont ainsi capables de mieux saisir le sens d'une démarche scientifique.

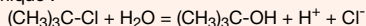
Exemple de séance en filière BTS, seconde année

La réaction de céto-lisation à l'extracteur de Soxhlet est un grand classique de la chimie organique. On la retrouve dans tous les livres,

Encadré 1

Extrait du rapport de synthèse

« Nous avons considéré la réaction de solvolysse du chlorure de tertio-butyle d'équation chimique :



Nous nous sommes intéressés à l'influence de divers paramètres sur cette substitution nucléophile d'ordre 1. Les différents groupes disposent de deux méthodes de mesure différentes : pH-métrie et conductimétrie. Les manipulateurs doivent choisir l'appareil de mesure pour réaliser le suivi cinétique. Chaque groupe est constitué de trois manipulateurs et d'un chef de groupe, chargé de diriger les opérations. En plus des chefs de groupe, un chef de séance a été désigné (moi-même) par le professeur. Mon rôle était principalement d'aider les différents groupes à gérer leur temps et à répondre à leurs questions concernant les manipulations. Leur but est de déterminer la constante de vitesse de cette réaction dans différentes conditions expérimentales afin d'étudier l'influence de certains paramètres spécifiques sur la réaction. Plus particulièrement, certains groupes ont été amenés à déterminer l'énergie d'activation de la réaction dans le cadre de l'étude de l'influence de la température, de la classe de l'halogénoalcane, du solvant. Voici donc un compte-rendu global du travail effectué par les élèves. Les produits disponibles (2-chloro-2-méthylpropane, 2-chlorobutane, 2-bromobutane, 1-chlorobutane, acétone, eau déminéralisée, éthanol) [...]

Les différents groupes qui ont étudié spécifiquement l'influence de quelques paramètres sur la réaction de solvolysse du chlorure de tertio-butyle ont permis de conforter certains résultats connus par les élèves qui ont ainsi pu les rétablir par leurs propres moyens. Ainsi, un substrat tertiaire favorise la cinétique de ce type de substitution nucléophile. De plus, les élèves ont pu prendre conscience de l'influence du solvant sur la cinétique d'une réaction. On remarque ici qu'un solvant non protogène comme l'acétone présent en grande quantité défavorise fortement la réaction d'un point de vue cinétique. Par contre, l'utilisation d'un solvant protogène organique de type alcool permet d'accélérer la cinétique de la réaction. Ces résultats ont pu être confirmés par la détermination des énergies d'activation pour différents solvants utilisés. Ainsi, on voit bien que l'énergie d'activation a augmenté lorsque l'on est passé d'un solvant avec une grande quantité d'acétone à un solvant contenant moins d'acétone. Malgré plusieurs difficultés rencontrées par les élèves, ceux-ci ont tout de même réussi à obtenir des résultats cohérents les uns avec les autres dans la globalité. »

mais elle est peu pratiquée. Nous avons proposé aux étudiants de seconde année de BTS-chimiste de mettre en place le protocole à partir d'acétone et de réaliser un suivi cinétique par CPG. La séance a débuté par un travail collectif à l'issue duquel quatre groupes ont été constitués (encadré 2).

Cette réaction illustre un aspect intéressant de la synthèse puisqu'il s'agit d'un des rares cas de catalyse hétérogène où la réaction est catalysée à l'interface solide (catalyseur)/liquide (acétone). Pour valider ce mécanisme biphasique, des essais de dissolution des pastilles de soude dans l'acétone ont été réalisés, et des pesées de la cartouche avant et après la manipulation effectuées. Cette expérience a permis d'aborder des thèmes très variés : les aspects cinétiques mécanistiques et thermodynamiques, de même que la catalyse hétérogène, le déplacement d'équilibre avec recyclage (technique très employée en génie chimique).

Conclusion

Un des intérêts de la démarche d'investigation ou de la résolution de problèmes ouverts réside dans la sensibilisation des étudiants à la démarche scientifique. Nous proposons en guise de réflexion et de conclusion un extrait du projet de nouveau programme de seconde : « La science est un mode de pensée qui s'attache à comprendre et décrire la réalité du monde à l'aide de lois toujours plus universelles et efficaces, par allers et retours inductifs et déductifs entre modélisation théorique et vérification expérimentale. Contrairement à la pensée dogmatique, la science n'est pas faite de vérités révélées intangibles, mais de questionnements, de recherches et de réponses qui évoluent et s'enrichissent avec le temps. Initier l'élève à la démarche scientifique, c'est le rendre capable de mettre en œuvre un raisonnement pour identifier un problème, formuler des hypothèses, les confronter aux constats expérimentaux et exercer son esprit critique. Il doit pour cela pouvoir mobiliser ses connaissances, rechercher, extraire et organiser l'information utile, afin de poser les hypothèses pertinentes. Il lui faut également raisonner, démontrer

Encadré 2

Travail collectif. L'extracteur de Soxhlet est connu des étudiants, il est notamment utilisé pour l'extraction de produits naturels. La réaction de céto-lisation est connue aussi. La première étape a été de choisir les réactifs. Plusieurs bases ont été proposées : les hydroxydes de baryum, calcium et sodium. La cétone choisie est de l'acétone Recta Pure sur tamis moléculaire.

Bilan du groupe 1. Les étudiants ont montré que les seuls rendements intéressants sont obtenus par une catalyse par des pastilles de soude. Le problème rencontré, mais qui n'a eu aucune conséquence : la dégradation de la cartouche.

Bilan du groupe 2. L'étude cinétique suivie par CPG a montré que la réaction arrive à un rendement de 45 % à la suite d'une cinquantaine de siphonages.

Bilan du groupe 3. Ce groupe s'est chargé de rechercher les étalons, a réalisé les essais préalables de mise au point de la CPG puis les essais avec les deux produits, choisissant les températures initiales, finales et la rampe de température. Ils ont préféré la méthode de normalisation interne à celle de l'étalon interne. En moins d'une heure, ils avaient mis au point la méthode.

Bilan du groupe 4. Ces étudiants, chargés de réaliser l'étude théorique de cette réaction, ont étudié les aspects mécanistiques et recherché les données thermodynamiques (pK_A , calculs de K°) et cinétiques (k et E_A). Le WebBook, site du National Institute of Standards and Technology (NIST) a été utilisé. Ils ont également dû réfléchir à la liste des produits secondaires pouvant être formés (produits de déshydratation, appelée ici crotonisation, et de double céto-lisation), de façon à réfléchir aux conditions opératoires permettant de les minimiser.

et travailler en équipe. En devant présenter la démarche suivie et les résultats obtenus, l'élève est amené à une activité de communication écrite et orale susceptible de le faire progresser dans la maîtrise des compétences langagières. »

* Annexe téléchargeable librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org, via la page liée à l'article.

Bibliographie

- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 et *Le Bup*, **2009**, 918, p. 973.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41 et *Le Bup*, **2009**, 919, p. 1127.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique, un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !, *L'Act. Chim.*, **2010**, 337, p. 44.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., *Expérimenter en chimie post-bac : de l'enquête à la réalisation*, Ellipses, **2010** (parution prévue en juin).
- éducol : <http://eduscol.education.fr>
- Site de ressources nationales de chimie : www.educnet.gouv.fr/rmchimie. Depuis mars 2009, ce site hébergé sur Educnet propose une rubrique « démarche investigation » dans laquelle vous pouvez proposer vos contributions.



X. Bataille



E. Beauvineau



H. Carrié



N. Cheymol

Xavier Bataille et **Erwan Beauvineau** sont professeurs agrégés en BTS chimiste à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB)*.

Hélène Carrié et **Nicolas Cheymol** (auteur correspondant) sont professeurs en classes préparatoires aux grandes écoles à l'ENCPB*.

Michel Vigneron est inspecteur d'académie-inspecteur régional (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles.



M. Vigneron

* ENCPB, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.
Courriel : cheymol.n@aliceadsl.fr

Il y a cent ans... naissait le pH

Élisabeth Bardez

Résumé

En 1909, le biochimiste danois S.P.L. Sørensen, comprenant que les vitesses des réactions enzymatiques dépendaient de la concentration des ions hydrogène et non de l'acidité totale, inventait le pH. Rapidement adopté par les biochimistes, le pH fut plus tardivement accepté par les chimistes, plus critiques, et qui n'en ressentirent pas de suite l'utilité. Après avoir évoqué les progrès de la physico-chimie qui, depuis le milieu du XIX^e siècle, furent le prélude à l'introduction du pH, cet article précise le contexte de l'invention, puis celui de la mutation, en 1924, de la grandeur pH en p_{aH} . Mais au terme d'un siècle d'existence, le pH, sous son apparente banalité, soulève encore des questions : d'abord les interrogations posées par sa mesure, car l'activité d'un ion individuel n'est pas directement mesurable par une méthode thermodynamiquement valide, mais également les questions fondamentales relatives à la structure de l'ion hydrogène et à sa mobilité. La versatilité de cette espèce, traduite par la formule $H(H_2O)_n^+$, et sa propagation en relation avec la dynamique des liaisons hydrogène de l'eau, sont autant de sujets qui continuent à passionner les chercheurs d'aujourd'hui, de la chimie à la biologie.

Mots-clés

pH, ion hydrogène, H⁺, proton, Sørensen.

Abstract

One hundred years ago... pH was born

In 1909, the Danish biochemist S.P.L. Sørensen, who had understood that enzymatic kinetics depended on the hydrogen ion concentration rather than on the total concentration of acid, invented the pH. This quantity was readily supported by biochemists, but was less well received by chemists who were more critical and less concerned. The present paper first reminds of the progress made in physical chemistry since the middle of the 19th century, that led up to the introduction of pH. The context of both the invention and the transformation of pH into p_{aH} in 1924 is then depicted. However one century after its birth, pH, an apparently so common quantity, still raises issues: first the continual questioning about its measurement, because the activity of single ions cannot be directly measured by a thermodynamically valid method, and also fundamental questions about the structure and mobility of the hydrogen ion. The versatility of this species, shown by the formula $H(H_2O)_n^+$, and its propagation associated to the dynamics of the water hydrogen bonds, are still exciting questions for today scientists, from chemistry to biology.

Keywords

pH, hydrogen ion, H⁺, proton, Sørensen.

Inventé en 1909 par le biochimiste Søren Peter Lauritz Sørensen [1], le pH a fêté son centenaire en 2009⁽¹⁾. Paramètre dont la valeur caractérise l'acidité ou la basicité d'un milieu aqueux, le pH est totalement banalisé aujourd'hui. Il fait l'objet de contrôles de routine, en production comme en recherche, dans un très grand nombre de domaines relevant des sciences chimiques et des sciences de la vie : alimentaire, médecine et pharmacie, agriculture, cosmétiques, environnement, conservation des œuvres d'art, etc. La mesure au moyen d'un pH-mètre comportant une électrode indicatrice de verre et une électrode de référence, rassemblées au sein d'une sonde unique, passe pour être, en général, facile à réaliser.

Pourtant, le pH possède une histoire complexe, en relation avec une définition plusieurs fois réajustée. En réalité, dès que se pose la question du véritable sens physique qu'il convient de lui attribuer, survient la perplexité. Cent ans d'existence n'ont pas levé les paradoxes de cette grandeur à la fois indispensable au plan utilitaire, et insaisissable au plan fondamental. Cet article le rappelle, en s'appuyant sur la genèse du concept, la réalité de la mesure et la rémanence des questions sur la structure même, en solution aqueuse, de cette espèce versatile appelée « ion hydrogène », dont le pH est sensé quantifier la présence.

L'« exposant des ions hydrogène »

L'éclosion du pH dans un terrain préparé

Bien que les grands progrès réalisés à partir des années 1850 en chimie des solutions comme en électrochimie aient ouvert la voie à l'introduction du pH, cette notion n'est pourtant pas due à un physico-chimiste. Le pH a en effet été inventé par un biochimiste très attentif aux importantes évolutions de la chimie de son époque : S.P.L. Sørensen, directeur depuis 1901 du département de chimie du Laboratoire de recherches Carlsberg à Copenhague, qui étudiait alors la cinétique de réactions enzymatiques (*encadrés 1 et 2*).

Dès 1881, son prédécesseur à la direction du laboratoire, J.G. Kjeldahl, avait observé que l'activité de la saccharase variait en fonction de la quantité d'acide ajouté au milieu. Elle présentait une valeur maximale pour une certaine quantité d'acide, mais cette dernière dépendait à chaque fois des conditions expérimentales [2]. De ce fait, aucune relation claire entre l'acidité totale et l'activité enzymatique n'avait pu être établie. Ce fut Sørensen qui, s'appuyant sur la théorie de la dissociation électrolytique et de l'acido-basicité de S. Arrhenius (1887) [3], comprit que le facteur déterminant des cinétiques enzymatiques n'était pas la concentration totale en acide, mais celle des ions hydrogène.

Encadré 1

Søren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939)



S.P.L. Sørensen

S.P.L. Sørensen est né à Havrebjerg (Danemark) le 9 janvier 1868. Fils d'un propriétaire fermier, il manifeste tôt ses aptitudes intellectuelles. En 1886, à l'issue de ses études secondaires, il se dirige d'abord vers la médecine mais, dès le premier examen réussi, il opte pour la chimie dont il est diplômé en 1891. De 1892 à 1901, il est assistant du professeur S.M. Jørgensen à l'Université Technique de Copenhague, effectuant des travaux relevant de la chimie analytique et/ou inorganique, dont sa thèse soutenue en 1899 ; son goût de la rigueur et de la précision s'y manifeste déjà. Puis en 1901, il succède à J.G. Kjeldahl, décédé brutalement,

à la tête du Département de chimie du Laboratoire de recherches Carlsberg à Copenhague. Il se consacre alors à l'étude des aminoacides et des protéines, en particulier des enzymes protéolytiques. L'intérêt particulier qu'il manifeste pour l'acidité (détermination de la concentration des ions hydrogène par les méthodes colorimétrique et électrométrique, pH, tampons, etc.) n'est qu'un des aspects de son activité de recherche [1]. Les dernières années, Sørensen travaille la plupart du temps avec sa seconde épouse, Margrethe Høytrup. Son successeur à la tête du Département de chimie, K. Linderstrøm-Lang, qui fut aussi longtemps son collaborateur, peint un homme ayant construit sa vie pour et par la science [1a]. Il décrit Sørensen comme un chercheur méticuleux, peu enclin à théoriser, menant avec beaucoup d'esprit critique des travaux expérimentaux de pionnier, dont la fécondité est due à l'intuition que beaucoup d'aspects de la chimie des protéines devaient être interprétés au travers des connaissances récentes de la physico-chimie. Honoré en particulier par la présidence de l'Académie danoise des sciences, Sørensen prend sa retraite en 1938 et décède le 12 février 1939 à Copenhague.

[1] a) Linderstrøm-Lang K., S.P.L. Sørensen (1868-1939), *The Carlsberg Laboratory 1876/1976*, H. Holter, K.M. Møller (eds), Rhodos, Copenhague, 1976, p. 63-81 ; b) Bye R., S.P.L. Sørensen, *Kjemi*, 2003, *Spec. Issue*, p. 19.

Les principaux jalons historiques qui conduisirent à l'émergence de la théorie d'Arrhenius, puis à la conception du pH, sont remarquables et doivent être rappelés [4-5]. L'étape initiale est l'introduction de la notion d'ion par M. Faraday à partir de 1832. Mais les ions sont alors considérés comme résultant de la scission des molécules sous l'influence de la tension imposée entre les électrodes. La connaissance des solutions électrolytiques doit ensuite beaucoup aux travaux de J.W. Hittorf, montrant que les ions migrent avec des vitesses différentes dans un champ électrique (1850), et au progrès que constituent, tant la méthode de F. Kohlrausch pour la mesure de la résistance d'une solution (utilisation d'un pont en courant alternatif pour éviter la polarisation des électrodes), que l'introduction par ce dernier de la notion très féconde de conductivité équivalente des ions, associée à leur mobilité. Cela conduit Kohlrausch à énoncer en 1876 la loi de l'indépendance du mouvement des ions, puis à signaler vers 1880 les anomalies observées avec les acides et bases faibles comme l'acide acétique ou l'ammoniac. Il établit également qu'en solution très diluée, la mobilité des ions hydrogène est environ six fois supérieure à celle des ions halogène [6a].

Encadré 2

Le laboratoire Carlsberg et son département de chimie [II]

Le laboratoire Carlsberg fut créé en 1875 par le brasseur J.C. Jacobsen, qui l'établit définitivement dès 1876 en le faisant administrer et financer par la Carlsberg Foundation et en le dotant d'une tutelle au sein de l'Académie danoise des sciences et des lettres. Marqué par les conférences publiques de H.C. Ørsted, impressionné par le développement de la biochimie depuis la découverte de la diastase en 1833, fasciné par L. Pasteur et sa méthode scientifique, Jacobsen voulut doter l'industrie de la bière d'une recherche de haut niveau dont les résultats seraient largement diffusés. Bien que de petite taille, ce laboratoire a joué un rôle scientifique remarquable, en particulier en raison de la carrure des dirigeants de ses deux seuls départements de chimie et de physiologie.

La notoriété du département de chimie doit beaucoup à ses trois premiers directeurs : J. Kjeldahl (de 1876 à 1900), S.P.L. Sørensen (de 1901 à 1938) et K. Linderstrøm-Lang (de 1938 à 1959). D'abord lié à l'industrie de la bière avec Kjeldahl (dont le nom est resté associé au dosage de l'azote dans les composés organiques), le département s'est orienté vers la chimie des protéines avec Sørensen. Les liens avec l'industrie de la bière se sont alors progressivement détendus, la recherche prenant un caractère fondamental. Le laboratoire s'est agrandi (personnels permanents, locaux) et a acquis une renommée internationale, attirant de nombreux visiteurs. Sous Linderstrøm-Lang, un nouveau tournant s'est dessiné vers la cinétique des processus biochimiques à l'échelle cellulaire. Les protéines furent pour la première fois conçues comme des systèmes dynamiques. Un sous-département de cytochimie fut créé. La portée des travaux fut telle que la Rockefeller Foundation attribua des bourses de recherche à partir de 1937.

Les années 70 virent une restructuration avec la fusion entre Carlsberg et Tuborg ; le laboratoire Carlsberg fut séparé de la Carlsberg Foundation pour être pris en charge par les brasseries et le Carlsberg Research Center fut créé. Au sein de l'ancien laboratoire Carlsberg, les deux départements initiaux ont fusionné en 2004. Les recherches se développent aujourd'hui autour de six thématiques allant de la biologie de l'orge ou des levures, à la reconnaissance moléculaire et à la chimie des carbohydrates.

[II] a) *The Carlsberg Laboratory 1876/1976*, H. Holter, K.M. Møller (eds), Rhodos, Copenhague, 1976 ; b) Walsh J., *Carlsberg Laboratory: ferment over future of Copenhagen lab*, *Science*, 1972, 175(25), p. 973.

Les déterminations conductimétriques sur des solutions très diluées qu'Arrhenius entreprend ensuite, lors de son travail de thèse, montrent une augmentation de la conductivité équivalente des électrolytes avec la dilution. Cela le conduit à proposer dès 1884 que les électrolytes comportent une partie active conductrice, en équilibre avec une partie inactive non conductrice, l'équilibre se déplaçant en faveur de la partie active par dilution. Reprenant une hypothèse émise par R. Clausius en 1857, mais qui n'avait alors pas trouvé d'écho, Arrhenius pressent que les espèces constituant la partie active peuvent être des ions libres produits par la scission de molécules inactives, et ce indépendamment de toute tension imposée à la solution.

Les célèbres travaux de J.H. van't Hoff sur la pression osmotique, publiés en 1886, permettent à Arrhenius de consolider sa théorie. Van't Hoff découvre que la pression osmotique π d'une solution diluée s'exprime, dans la plupart des cas, par une loi analogue à l'équation du gaz parfait : $\pi = c RT$ (où c est la concentration molaire du ou des solutés, R la constante du gaz parfait et T la température absolue). Cependant, les acides, les bases et les sels font exception et van't Hoff doit modifier l'équation pour ces espèces

selon : $\pi = c i RT$, le coefficient i ayant des valeurs supérieures à 1.

Arrhenius, rapprochant conductivité d'une solution électrolytique et pression osmotique, comprend que les anomalies rapportées par van't Hoff peuvent être interprétées à la lumière de son hypothèse de 1884, tout comme les résultats des mesures d'abaissement cryoscopique de F.M. Raoult (1882-1884). Arrhenius énonce donc, dans sa théorie de la dissociation électrolytique de 1887, que la solution d'un électrolyte contient des molécules non dissociées et des ions libres [3a]. Il introduit le degré de dissociation α , rapport du nombre d'ions à la quantité totale d'espèces provenant de l'électrolyte, puis définit les acides comme des substances susceptibles de se dissocier en solution aqueuse en donnant des ions hydrogène, et les bases comme étant susceptibles de donner des ions hydroxyle.

Cette théorie fut peut-être l'une des plus controversées de l'histoire de la chimie car aucune connaissance de la structure de l'atome ne pouvait venir étayer la différence entre atomes et ions monoatomiques. Les détracteurs de la théorie, attendant la même réactivité pour les espèces ioniques que celle des corps simples correspondants, et ne l'observant pas, pensaient démontrer ainsi que les ions n'existaient pas dans une solution : pourquoi l'ion K^+ , appartenant à l'élément potassium, ne décomposait-il pas l'eau avec un dégagement de dihydrogène ?

Dans les années qui suivirent, le produit ionique de l'eau (appelé constante de dissociation de l'eau) fit l'objet de plusieurs déterminations, par Ostwald en 1888, J.J. Wijs en 1893, et F. Kohlrausch et A. Heydweiller en 1894 [6b], donnant des valeurs voisines de 1×10^{-14} à 25 °C. Compte tenu de cette relation, H. Friedenthal recommanda en 1904 de ne caractériser la réactivité (acido-basique) d'une solution qu'au moyen de la concentration des ions hydrogène [7]. Dans ce contexte, Sørensen pouvait suggérer, en accord avec Friedenthal, de corréliser l'activité enzymatique à la seule concentration des ions hydrogène.

Pendant, la concentration des ions hydrogène varie dans un très large domaine dans les solutions aqueuses courantes, de 10^{-14} à 1 mol.L^{-1} . Remarquant que cette concentration peut toujours s'écrire sous forme d'une puissance négative de 10, Sørensen introduit le pH de la façon suivante : « la valeur numérique de l'exposant sera désignée par p_H^+ et appelée exposant des ions hydrogène » [1a]. Par exemple, si la concentration des ions hydrogène s'exprime par 10^{-2} , p_H^+ vaudra 2.

L'avantage pour Sørensen est non seulement de manipuler des grandeurs numériques moins encombrantes que celles donnant les concentrations, mais également de relier la force électromotrice π (en V) d'une pile constituée d'une électrode à hydrogène immergée dans une solution où la concentration des ions hydrogène est $10^{-p_H^+}$ et d'une électrode au calomel (à jonction liquide de KCl à $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$) au pH par la relation simple donnée à 18 °C :

$$\pi = \text{constante} + 0,0577 \times p_H^+$$

L'électrode à hydrogène, un outil révélateur

Sørensen fut de fait le premier à utiliser une méthode électrométrique avec une électrode au calomel en référence pour une mesure de pH. Il bénéficiait des connaissances récentes sur la réponse d'une électrode à hydrogène à la présence d'ions hydrogène en solution, connaissances dues tant à W. Nernst qu'à M. Le Blanc.

En effet, la théorie d'Arrhenius avait permis à Nernst d'interpréter les forces électromotrices d'éléments galvaniques dans une série d'expériences réalisées en 1888 et 1889, le conduisant à formuler le potentiel d'une électrode en fonction du logarithme de la concentration des espèces dont elle est indicatrice (selon la loi de Nernst bien connue, qu'il faut cependant écrire aujourd'hui avec les activités des espèces). Par ailleurs, Le Blanc démontra en 1893 que l'électrode à hydrogène était réversible par rapport aux ions hydrogène. Il fut dès lors établi que l'utilisation de cette électrode permettait, grâce à la formule de Nernst, de déterminer la concentration des ions hydrogène.

La méthode électrométrique venait compléter la méthode colorimétrique qui était moins pesante et bien comprise depuis les clarifications apportées par Ostwald en 1891 sur le fonctionnement des indicateurs colorés. Sørensen employa les deux méthodes. Pour la méthode colorimétrique, il se référait à des solutions tampons étalons de sa confection (encore appelés tampons de Sørensen) dont il déterminait néanmoins le pH à l'aide de l'électrode à hydrogène. Pour les mesures électrométriques, les solutions de référence étaient des solutions d'acide chlorhydrique, dont le pH était calculé à partir des mesures de conductivité d'Arrhenius [1].

Or, ignorant l'existence des interactions ioniques et, *a fortiori*, la possibilité de modéliser ces dernières par un coefficient d'activité, Arrhenius avait dû interpréter ses mesures avec les électrolytes forts en supposant que ces derniers n'étaient pas complètement dissociés, et ce d'autant moins que la concentration était élevée [3]. Par exemple, l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ était supposé n'être dissocié qu'à 91,6 %. Il faudra attendre 1916 pour que N. Bjerrum explique que les électrolytes forts sont totalement dissociés, mais qu'à forte concentration, leur conductivité est affectée par les forces interioniques.

En outre, en 1909, on ignorait que les potentiels d'électrode dépendaient de l'activité des espèces et non des concentrations. Or Sørensen avait recours pour chacune des méthodes à l'électrode à hydrogène. Les bases sur lesquelles reposait l'interprétation de ses mesures devaient donc être revues, et la toute première définition du pH, pour être compatible avec la détermination électrométrique, devait évoluer. En la modifiant en 1924, Sørensen et Linderstrøm-Lang inaugurèrent une autre histoire, celle d'une grandeur théoriquement satisfaisante, mais conceptuellement non mesurable, comme relaté ci-après.

Le symbole pH

Dans les deux articles de Sørensen de 1909, respectivement en français et en allemand, les symboles du pH sont différents : p_H^+ [1a] et p_H^* [1b], sans doute pour des raisons typographiques. Cependant, dans chaque cas, la lettre p est minuscule et la lettre H, majuscule. C'est pourquoi, W. Mansfield Clark, dès la première édition en 1920 de son ouvrage de référence, *The Determination of Hydrogen Ions*, propose d'adopter (comme, écrit-il, le fait déjà le *Journal of Biological Chemistry*) le symbole « pH » par simplification typographique [8a]. Notons que le symbole pH ne sera pas pour autant généralisé dès 1920.

En tout cas, sans que Sørensen le dise explicitement, il est très vraisemblable que la lettre « p » doit être associée au danois « potens », comme à l'allemand « potenz » ou au français « puissance » et non, comme il arrive de le rencontrer dans certains textes, à « potentiel » [9].

Accueil du concept de pH par la communauté scientifique

Le pH reçut un accueil favorable parmi les biochimistes et enzymologistes qui le considèrent très vite comme un outil commode pour caractériser l'acidité, paramètre clé des processus biochimiques [5]. C'est ainsi que le premier ouvrage paru sur le pH, *Die Wasserstoffionen-Konzentration* (Berlin, 1914), a pour auteur le médecin et biochimiste Leonor Michaelis (figure 1), célèbre pour ses travaux en cinétique enzymatique (avec Maud Menten).

Les chimistes se montrèrent plus critiques et manifestèrent une inertie certaine avant d'adopter le pH. W. Mansfield Clark, chimiste au département américain de l'Agriculture, mentionne dans chacune des éditions de son ouvrage [8] : « *It is unfortunate that a mode of expression so well adapted to the treatment of various relations should conflict with a mental habit. [H⁺] represents the hydrogen ion concentration, the quantity usually thought of in conversation when we speak of increases or decreases in acidity. pH varies inversely as [H⁺]. This is confusing. [...] The inconvenience is unquestionable*

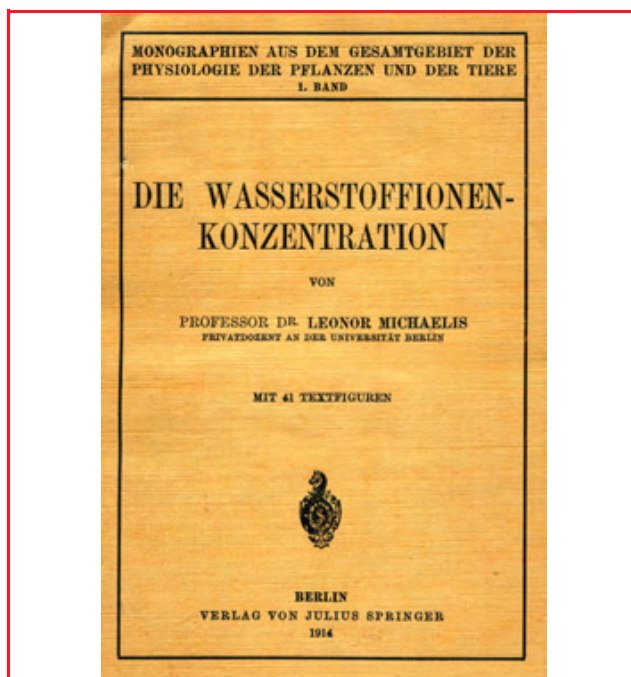


Figure 1 - Page de titre de *Die Wasserstoffionen-Konzentration* de Leonor Michaelis (1875-1949), premier ouvrage traitant du pH, qui contribua à divulguer et à généraliser cette grandeur.

and very largely because of it the pH scale has been seriously criticized. »

D'autres échelles d'acidité furent proposées, en particulier par E.T. Wherry [10], sans améliorations telles qu'elles puissent supplanter celle de Sørensen. Quant à la distance marquée par les chimistes, elle est illustrée par le fait que le pH n'est pas encore mentionné dans un ouvrage d'enseignement tel que la seconde édition française du *Traité de Chimie Générale* de Nernst paru en 1922 (d'après la 10^e édition allemande de *Theoretische Chemie* de 1921).

Malgré cela, W. Mansfield Clark préface la 3^e édition de son ouvrage en insistant sur l'essor, en une vingtaine d'années, des applications où le pH s'imposait. Ayant compilé la littérature s'y rapportant, il montre la croissance exponentielle des publications (figure 2) [8c].

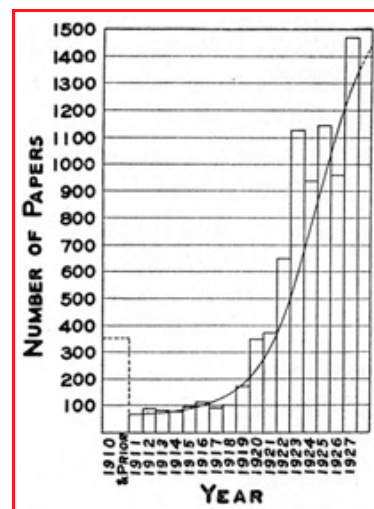


Figure 2 - Croissance exponentielle des articles consacrés au pH des années 1911 à 1927 [8c, p. x].

Le pH et l'activité des ions hydrogène

Sørensen et Linderstrøm-Lang introduisent p_{aH}

L'observation que les lois thermodynamiques établies en solution diluée n'étaient plus vérifiées aux pressions ou aux concentrations élevées avait conduit G.N. Lewis en 1907 à introduire l'activité, paramètre qui, se substituant à la concentration, devait permettre de rendre les lois applicables à toutes les valeurs de pression ou de concentration. Entre 1916 et 1924, de nombreuses contributions visèrent à déterminer expérimentalement les activités et à donner des formules empiriques des coefficients d'activité moyens des électrolytes. En 1923, la théorie de Debye et Hückel établit, à partir d'un modèle théorique où chaque ion est entouré d'une atmosphère ionique de charge opposée, des formules permettant de calculer les coefficients d'activité des ions en solutions diluées ou très diluées en fonction de la force ionique du milieu, de leur charge et de leur taille [11].

C'est dans ce contexte qu'en 1924, Sørensen et Linderstrøm-Lang, conscients du fait que les mesures avec l'électrode à hydrogène donnent l'activité de l'ion hydrogène et non sa concentration, définirent un nouveau paramètre [12] :

$$p_{aH} = -\log_{10} a_{H^+}$$

Lui attribuant le symbole p_{aH} , les auteurs voulaient distinguer cette grandeur du pH et conserver à ce dernier sa définition originale. La notation p_{aH} est abandonnée aujourd'hui au profit de pH.

De fait, un calcul simple, familier aux enseignants, montre que la formule initiale de Sørensen n'est que l'extrapolation à dilution infinie de la formule ci-dessus. L'activité s'exprimant par le produit d'un coefficient d'activité et du nombre pur qui mesure la concentration, le pH peut être

formulé en fonction de la concentration, soit molale, soit molaire, des ions hydrogène par :

$$\text{pH} = -\log_{10} \gamma_{\text{H}} \times \frac{m_{\text{H}}}{m^0} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log_{10} \gamma_{\text{H}} \times \frac{c_{\text{H}}}{c^0}$$

où γ_{H} et γ_{H} sont respectivement les coefficients individuels d'activité de l'ion hydrogène dans chacune des échelles, et m^0 et c^0 les concentrations molale ou molaire standards de 1 mol.kg⁻¹ ou 1 mol.L⁻¹. Dans les conditions de dilution infinie (absence d'interaction entre les ions), les coefficients d'activité tendent vers 1, la densité de l'eau est voisine de 1, et les deux formules ci-dessus sont équivalentes à la définition initiale de Sørensen. Il convient toutefois aujourd'hui de la formuler avec la rigueur nécessaire, car l'argument d'un logarithme est une grandeur sans dimension :

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{c_{\text{H}}}{c^0}$$

pa_H, une grandeur non directement mesurable

Si en théorie, l'expression du pH en fonction de l'activité des ions hydrogène est satisfaisante, elle pose un problème de mesure. L'activité d'un ion individuel n'est en effet pas directement mesurable.

Pour sortir de cette impasse, il fut préconisé dès la fin des années 1920 de définir le pH à partir du résultat d'une mesure standardisée, permettant d'établir une échelle de valeurs de pH. Pour cette définition dite « opérationnelle » (par opposition à la définition « conceptuelle »), la mesure de la force électromotrice d'une cellule galvanique était toute indiquée [13]. En 1985, l'IUPAC publiait des recommandations (datées de 1984) et proposait pour la mesure du pH une détermination différentielle résultant de la mesure de la différence entre les forces électromotrices $E(X)$ et $E(S)$ des piles suivantes ; la solution X est celle dont le pH doit être déterminé, et la solution S, une solution tampon standard [14a-b] :

Électrode de référence | KCl (aq., $m > 3,5$ mol.kg⁻¹) || solution X | H₂ (g) | Pt
Électrode de référence | KCl (aq., $m > 3,5$ mol.kg⁻¹) || solution S | H₂ (g) | Pt

On proposait de relier le pH de la solution X à celui de la solution standard S par :

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{(RT/F) \ln 10}$$

où R est la constante du gaz parfait, F la constante de Faraday et T la température absolue. En pratique, l'électrode à hydrogène pouvait être remplacée par une électrode de verre. Des échelles spécifiques étaient préconisées pour des milieux particuliers comme le sang et les fluides corporels, ou encore l'eau de mer [14a-b].

Ces recommandations, considérées par l'IUPAC elle-même comme un compromis, furent l'objet de critiques car elles présentaient certaines faiblesses (non-constance du potentiel de jonction d'une pile à l'autre en particulier) ; en outre, elles ne répondaient pas aux contraintes actuelles de la métrologie [14c]. Les recommandations de 2002 définissent une méthode primaire de détermination du pH, ainsi que des solutions standards primaires et secondaires, avec évaluation des incertitudes. De plus, elles n'opposent plus la définition du pH opérationnel à celle du pH conceptuel [14d]. La pile utilisée est celle de Harned

(« Harned cell »), dont la caractéristique est que, ne comportant qu'un électrolyte, elle est sans jonction :



La procédure comporte quatre étapes de mesure ou de calcul, dont le détail dépasse le cadre de cet article. À la suite de ces recommandations, le BNM-LNE (Bureau National de Métrologie-Laboratoire National d'Essai) a mis en place un banc de référence primaire de pH-métrie pour répondre à la demande industrielle croissante en matériaux de référence de pH [14e].

Ainsi, depuis la définition de Sørensen et Linderstrøm-Lang, beaucoup d'efforts furent déployés pour tenter de parvenir à une procédure normalisée de mesure, satisfaisante sur les plans thermodynamique et métrologique. Mais parallèlement, les mesures de routine s'étaient développées.

Le pH, grandeur utilitaire

Le pH est, de fait, d'abord considéré comme la grandeur d'état servant à évaluer l'acidité ou la basicité d'un milieu, plutôt que comme paramètre reflétant l'activité, et donc le potentiel chimique de l'espèce que nous avons appelée jusqu'à présent du nom historique de « ion hydrogène ». D.A. MacInnes estimait même que le pH d'un milieu est une caractéristique tout aussi courante que sa température [15].

Cette situation, pour les milieux usuels tout au moins, est le résultat des progrès de la mesure électrométrique dans la première moitié du XX^e siècle, avec la mise au point de l'électrode de verre et du pH-mètre. Pour l'électrode de verre, l'histoire commence vraiment en 1906 lorsque le biologiste M. Cremer rapporte la première observation d'une différence de potentiel entre deux solutions d'acidité différente, séparées par une membrane de verre [16a]. Trois ans plus tard, F. Haber et Z. Klemensiewicz montrent que le potentiel développé sur une membrane de verre varie en fonction de la concentration des ions hydrogène, comme celui d'une électrode à hydrogène [16b]. Mais le progrès décisif fut l'utilisation par D.A. MacInnes et M. Dole d'un verre de solidité suffisante, présentant à la fois une résistance électrique réduite et une sélectivité satisfaisante vis-à-vis des ions hydrogène [17].

L'étape suivante fut la construction par A.O. Beckman d'un amplificateur électronique permettant de réaliser des mesures potentiométriques sans la méthode d'opposition, et ce malgré la résistance du verre, dont on pouvait même accroître l'épaisseur pour rendre les électrodes moins fragiles. Le pH-mètre était né ; sa commercialisation commença en 1935, avec l'avenir que l'on connaît [18].

Le pH de milieux complexes : retour au conceptuel

L'avènement du pH-mètre et de l'électrode de verre avait fait régresser la mise en œuvre des méthodes colorimétriques, très utilisées au tournant du XX^e siècle pour sonder les milieux aqueux homogènes. En revanche, surtout à cause de la demande de la biologie, on observe actuellement une recrudescence de l'usage de colorants, généralement fluorescents, utilisés *in situ* dans des milieux complexes souvent microhétérogènes, en particulier en imagerie (figure 3) [19a] ; se sont également développés les senseurs optiques de pH, dispositifs complets comportant le plus souvent source d'excitation, fibre optique, colorant et détecteur [19b].

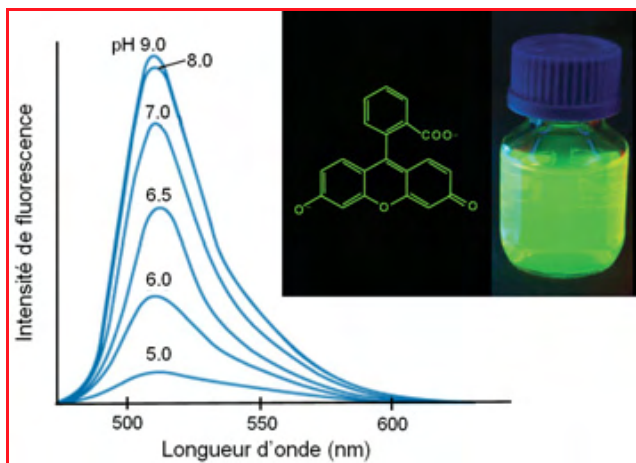


Figure 3 - L'intensité de fluorescence de la fluorescéine, le plus ancien colorant fluorescent synthétique (Baeyer, 1871), varie en fonction du pH dans le domaine 5-8 ($pK_A = 6,4$; $\lambda_{exc} = 488$ nm). Cette sonde de pH est donc bien adaptée aux milieux biologiques.

Comme Sørensen l'avait déjà observé en qualifiant cet effet d'« erreur de sel », l'information donnée par un indicateur coloré InH dépend de la force ionique du milieu. La couleur observée au voisinage de $pH = pK_A$ résulte de l'addition des absorbances des deux formes In et InH ; or, comme le montre l'équation de Henderson-Hasselbalch, les concentrations relatives $c(In)$ et $c(InH)$ de ces dernières dépendent, à un pH donné, de la valeur des coefficients d'activité γ_{In} et γ_{InH} , qui sont eux-mêmes fonction de la force ionique, et ce d'autant plus que les formes InH et In de l'indicateur sont chargées :

$$pH = pK_A + \log \frac{c(In)}{c(InH)} + \log \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{InH}} - \log a_{H_2O}$$

En outre, la mesure dépend aussi de l'activité de l'eau a_{H_2O} qui peut sensiblement différer de 1 dans des environnements confinés, en particulier biologiques, ou dans des matrices comme des gels, des polymères, etc. Il faut alors développer des stratégies pour réaliser la mesure la plus fiable possible : conception d'une molécule d'indicateur entrant au minimum en interaction avec son environnement, adaptation de la méthode de détermination (mesures ratiométriques, utilisation de plusieurs colorants, etc.).

Parallèlement à l'utilisation de colorants, de nouvelles méthodes sont aujourd'hui développées mettant en œuvre diverses techniques dont certaines très sophistiquées, ainsi que dans certains cas des nanoparticules (d'or ou d'argent, de polymères, etc.) comme sondes ou comme supports de molécules indicatrices.

Dans des conditions d'environnement complexe et/ou de systèmes non à l'équilibre, la signification des résultats suppose une vigilance accrue et une analyse des phénomènes qui ramène aux questions fondamentales associées à la structure du milieu ; le potentiel chimique de H^+ et donc son activité dépendent en effet de son environnement, c'est-à-dire des interactions tant électrostatiques que spécifiques. Un exemple en est donné par les calculs effectués pour comprendre le gradient de pH qui s'établit entre la surface de la peau (pH de 4 à 6) et les tissus (pH \approx 7,4), sur l'épaisseur des 10 à 20 μm de la couche cornée [20]. La réflexion sur la nature même de H^+ est donc inéluctable.

Et l'ion hydrogène dans tout cela ?

Il y a cent ans, Sørensen considérait l'ion hydrogène H^+ comme une espèce ionique semblable aux autres, ayant la

particularité de migrer plus rapidement que tous les autres ions, propriété partagée dans une moindre mesure avec les ions hydroxyle OH^- [6a]. On sait aujourd'hui que H^+ (dont le nom rigoureux est « hydron », mais dont l'usage, ignorant la faible abondance isotopique du deutérium et du tritium, a consacré celui de « proton ») est une espèce dont la nature est intimement liée à la structure de l'eau et aux fluctuations de charge dont cette dernière est le siège. H^+ se manifeste sous forme de clusters d'eau protonés $H(H_2O)_n^+$ dont la géométrie et la dynamique font actuellement l'objet d'importantes recherches, expérimentales et théoriques. La difficulté à les caractériser est considérable. Par exemple, si le spectre de vibration de H_3O^+ ($n = 1$) était déjà déterminé, il a fallu une trentaine d'années pour parvenir à calculer celui du cation de Zundel, $H(H_2O)_2^+$ ou $H_5O_2^+$ [21].

Quant à la propagation du proton, elle demeure aussi l'objet d'intenses recherches, mais il est admis maintenant qu'elle résulte d'une translocation rapide des charges dans le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de l'eau, la vitesse étant limitée par la réorganisation structurale qui permet le saut de la charge d'un site à l'autre. À cet égard, il faut rendre hommage au mécanisme visionnaire proposé par C.J.T. von Grothuss en 1806 pour rendre compte de la conduction du courant par l'eau lors de l'électrolyse. Ce dernier proposait que le transfert des charges s'effectue le long de chaînes de molécules d'eau dipolaires $o-h$ ou $\ominus \oplus$ [22]. Le caractère prémonitoire de cette interprétation n'est salué que depuis quelques dizaines d'années, depuis les connaissances structurales acquises sur l'eau. En revanche, rien ne permettait, il y a une centaine d'années, d'en percevoir l'importance, comme en atteste cette observation d'Arrhenius dans son *Textbook of Electrochemistry* : « *The Grothuss view cannot be correct* » [3b].

Au terme de cette évocation, on remarque que le pH, grandeur originale car conceptuellement non mesurable et pourtant tellement mesurée qu'on n'imaginerait ni s'en passer ni la remplacer, n'a cessé de cristalliser sur lui de nombreuses questions. Les plus excitantes aujourd'hui se rapportent à la structure et la dynamique de l'eau dont l'ion hydrogène en solution n'est qu'une manifestation, que cette eau soit libre ou engagée dans des environnements complexes, en particulier biologiques.

Né de la fertilité des physico-chimistes et des biochimistes de la fin du XIX^e et du début du XX^e siècle, le pH, mal aimé des étudiants, méritait qu'on raconte son histoire, qu'on mesure la portée des phénomènes physico-chimiques qu'il recèle, dont beaucoup d'aspects sont encore à dévoiler.

Remerciements

L'auteur, qui a rencontré le meilleur accueil auprès de Ulla Høyer et Helle Løvborg de la bibliothèque du Carlsberg Research Center (Copenhague-Valby), tient à remercier vivement ces dernières, en particulier pour les documents fournis. De très chaleureux remerciements sont également adressés au professeur Ragnar Bye du département de Pharmacie de l'Université d'Oslo pour l'amabilité avec laquelle il a transmis informations et documents.

Notes et références

- (1) NDLR : pour des raisons de planning éditorial très chargé, nous n'avons pas été en mesure de publier cet article (soumis en juin 2009) l'année du centenaire de la naissance du pH.

- [1] Sørensen S.P.L., a) Études enzymatiques II, *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1909**, 8, p. 1 et 396 ; b) Enzymstudien II, *Biochem. Zeitschrift*, **1909**, 21, p. 131.
- [2] Kjeldahl J., Nogle lagtagelser over Invertin, *Medd. Carlsberg Lab.*, **1881**, 1, p. 331 ; résumé en français : *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1881**, 1 p. 186.
- [3] Arrhenius S., a) Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift Phys. Chem.*, **1887**, 1, p. 631 ; b) *Textbook of Electrochemistry*, Longmans, Green and Co, New York, **1902**.
- [4] Jørgensen H., *Théorie, Mesure et Applications du pH*, Dunod, Paris, **1938**.
- [5] Szabadváry F., Development of the pH concept. A historical survey, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, p. 105 (traduit par R.E. Oesper).
- [6] a) Kohlrausch F., Über das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in aüsserst verdünnter wässriger Lösung, *Ann. Phys. Chem.* (Weinheim), **1885**, 26, p. 161 ; b) Kohlrausch F., Heydweiller A., Über reines Wasser, *Wied. Ann.*, **1894**, 53, p. 209.
- [7] Friedenthal H., Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren, *Zeitschrift Elektrochem.*, **1904**, 10, p. 113.
- [8] Clark W.M., *The Determination of Hydrogen Ions*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, a) 1^{ère} éd., **1920**, p. 36 ; b) 2^e éd., **1922** ; c) 3^e éd., **1928**.
- [9] a) Norby J.G., The origin and the meaning of the little p in pH, *Trends Bioch. Sc.*, **2000**, 25(1), p. 36 ; b) Jensen W.B., The symbol for pH, *J. Chem. Educ.*, **2004**, 81, p. 21 ; c) Bye R., Acidity and the 'p' in pH, *Educ. Chem.*, **2005**, 42(6), p. 149.
- [10] Wherry E.T., a) The statement of acidity and alkalinity, with special reference to soils, *J. Wash. Acad. Sci.*, **1919**, 9, p. 305 ; b) New method of stating hydron concentration, *Bull. Wagner Free Inst. Sci.*, **1927**, 2, p. 59 ; c) Wherry E.T., Adams, E.Q., Methods of stating acidity, *J. Wash. Acad. Sci.*, **1921**, 11, p. 197.
- [11] a) Debye P., Hückel E., Zur Theorie der Elektrolyte, *Physik. Zeitschrift*, **1923**, 24, p. 185 ; b) Postérieurement à la théorie de Debye et Hückel qui n'est applicable qu'aux solutions diluées, de nombreuses approches semi-empiriques ont vu le jour afin de modéliser les solutions ioniques de concentration finie. La modélisation dont on peut penser qu'elle permet le mieux d'ajuster les résultats expérimentaux aujourd'hui est due à K.S. Pitzer (Pitzer K.S., Thermodynamics of electrolytes I et II, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, p. 268 et **1973**, 77, p. 2300 ; *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Pitzer K.S. (éd.), 2^e éd., CRC Press, Boca Raton, **1991**).
- [12] Sørensen S.P.L., Linderstrøm-Lang K., On the determination and value of π_0 in electrometric measurement of hydrogen ion concentrations, *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1924**, 15, n° 1.
- [13] a) Feldman I., Use and abuse of pH measurements, *Anal. Chem.*, **1956**, 28(12), p. 1859 ; b) Bates R.G., *Determination of pH. Theory and Practice*, 2^e éd., Wiley, New York, **1973**.
- [14] a) Covington A.K., Bates R.G., Durst R.A., Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (IUPAC Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57(3), p. 531 ; b) Kristensen H.B., Salomon A., Kokholm G., International pH scales and certification of pH, *Anal. Chem.*, **1991**, 63(18), p. 885A ; c) Baucke F., The definition of pH. Proposal of improved IUPAC recommendations, *PTB-Bericht W-Physikalisch-Technische Bundesanstalt*, **1997**, PTB-W-68, p. 10 ; d) Buck R.P. et al., Measurement of pH. Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(11), p. 2169 ; e) Philippe R. et al., Banc de référence de pH-métrie, www.lne.fr/publications/actes_11e_congres_metrologie/185.
- [15] MacInnes D.A., pH, *Scientific American*, **1951**, 184(1), p. 40.
- [16] a) Cremer M., *Zeitschrift Biol.*, Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Betrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten, **1906**, 47, p. 562 ; b) Haber F., Klemensiewicz Z., Über elektrische Phasengrenzkräfte, *Zeitschrift phys. Chem.*, **1909**, 67, p. 385.
- [17] MacInnes D.A., Dole M., a) Tests of a new type of glass electrode, *Ind. and Eng. Chem. (Analytical Ed.)*, **1929**, 1(2), p. 57 ; b) The behavior of glass electrodes of different compositions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52(1), p. 29.
- [18] Tarbell D.S., Tarbell, A.T., The development of the pH meter, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, p. 133.
- [19] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Chap. 10 ; b) Narayanaswamy R., Wolfbeis O.S., *Optical Sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic Applications*, Springer, Berlin-Heidelberg, **2004**.
- [20] Åberg C., Wennerström H., Sparr E., Transport processes in responding lipid membranes: a possible mechanism for the pH gradient in the *Stratum corneum*, *Langmuir*, **2008**, 24, p. 8061.
- [21] Vendrell O., Gatti F., Meyer H.-D., Strong isotope effects in the infrared spectrum of the Zundel cation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 352.
- [22] a) de Grothuss C.J.T., Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.*, **1806**, LVIII, p. 54 ; b) Cukierman, S., Et tu, Grothuss! and other unfinished stories, *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**, 1757, p. 876 ; c) Daninos F., La danse du proton, *La Recherche*, **2009**, 429, p. 10.



Élisabeth Bardez

est professeur des universités au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)*.

*1 CNAM, 292 rue Saint-Martin, F-75141 Paris Cedex 03.

Courriel : elisabeth.bardez@cnam.fr

2 Laboratoire PPSM, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex.

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

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

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

Alors vite à vos souris !

L'offre de formation dans le domaine des risques et de la sûreté

Élisabeth Bordes-Richard

Être garanti contre les dangers de notre monde moderne est devenu le souhait de tous. Que l'on pense aux fameux et utopiques « risque zéro » et « principe de précaution » ! On sait pourtant que la perception du risque n'est pas la même selon qu'il est choisi (par exemple un sport dangereux) ou subi (risques professionnels). Quelques accidents technologiques récents sont là pour nous le rappeler, toute activité humaine est génératrice de dangers. La sensibilité croissante du public et des citoyens à tout ce qui peut porter atteinte à leur intégrité physique à court et à long termes est remarquable et les préoccupations liées au développement de l'écologie le disputent à celui de la maîtrise des risques et à l'hygiène et sécurité (H&S).

Au sein du monde du travail en particulier, la prévention et la maîtrise des risques présentés par nombre de procédés et produits de la vie courante sont une nécessité pour les firmes industrielles car c'est une des conditions de leur survie. On sait que la société Union Carbide a fermé après le désastre de Bhopal en 1984. Dans le journal *Le Monde* en 1987, son président R.D. Kennedy déclarait : « *Notre industrie [la chimie en général] a changé de physionomie. Tout doit être désormais fait pour éviter une peur chimique. Les nouveaux risques, hier tolérables, ne le sont plus aujourd'hui.* » L'actualité nous montre également les difficultés subies par AZF après l'explosion du 21 septembre 2001. Il est d'ailleurs écrit dans la circulaire sociale S 2052 du 11 juillet 2002, dans le paragraphe traitant du management de la sécurité, que « *les besoins en matière de formation à la sécurité de l'entreprise doivent être identifiés et intégrés dans le plan de formation* », l'article 7 de l'accord disposant que ce plan doit intégrer « *suivant les nécessités* » des formations spécifiques à l'H&S. La protection du consommateur, du travailleur et de l'environnement s'ajoute aux normes qui évoluent, aux équipements qui doivent être mis en conformité, à la gestion des risques ou des crises par les entreprises. Celles-ci sont aujourd'hui confrontées à un nombre croissant de réglementations quant à la santé et la sécurité au travail, ainsi qu'à la protection de l'environnement. Afin de rationaliser leur fonctionnement et d'en réduire le coût, elles ont mis ou mettent en place un management intégré de la qualité, de la gestion de la santé et la sécurité, et de l'environnement (normes ISO 9000, ISO 14001, OHSAS 18000 ou ILO-OSH 2001). L'analyse, l'évaluation et la gestion des risques nécessitent du personnel formé, que les risques soient technologiques ou naturels, et la demande est en pleine expansion. Malgré la forte décroissance des risques intrinsèques, les défaillances d'origine humaine et/ou de matériel restent prégnantes et il faut assurer la formation à l'utilisation des outils et des méthodes d'analyse des risques pour la prévention et la protection des populations.

Pendant longtemps, la méthodologie nécessaire pour évaluer et gérer les risques dans les entreprises a été plus ou moins la propriété de ces dernières, la formation se faisant de façon interne ou avec l'aide d'organismes de formation continue. S'il y a déjà bien longtemps que les Anglo-saxons,

notamment, ont organisé des formations dans ce domaine, c'est plus récemment (à quelques exceptions près) que l'offre de formation initiale s'est fortement développée en France à plusieurs niveaux, de bac - 4 (CAP) à bac + 5-6 (masters).

Les préoccupations de *L'Actualité Chimique* quant à l'H&S ne datent pas d'hier puisque les premiers articles sont parus en 1980. Des Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie (JIREC) avaient eu lieu en 1998 sur ce thème à Besançon, et à cette occasion, les articles parus jusqu'à 1998 ont été rassemblés [1]. Faisant suite à une demi-journée organisée dans le cadre du salon Pollutec en 1995, il était aussi écrit que « *la sécurité est un sujet trop peu souvent enseigné dans l'enseignement ou la recherche universitaire* » [2]. Toutefois, plusieurs institutions proposaient déjà des formations, notamment à Mulhouse (encadré 1) et au CNAM.

Il est bien connu que la difficulté des études à mener sur les risques vient de leur multiplicité. Outre que techniquement leur nature est très différente (technologique, chimique, biologique, environnementale, majeure, économique, sociétale, etc.), les risques peuvent être considérés également selon divers critères (incendie dans un musée, privilégier le sauvetage des personnes ou des tableaux ?), à diverses échelles (personnel, entreprise, ville, etc.), pour divers objectifs (santé, écologie, économie...), etc. Pour les lecteurs de *L'Actualité Chimique*, les domaines économique, assurantiel ou juridique, aussi bien que purement mathématique (statistiques) ou informatique/automatique, ont été laissés de côté. L'essentiel de l'offre formation et de son contenu, dont le

Encadré 1

Quelques mots-clés sur le contenu des formations selon la thématique dominante

Agroalimentaire : données toxicologiques, écologie microbienne, environnement microbiologique, qualité, sources de contamination, transformation des produits alimentaires...

Environnement et développement durable : aménagement, biodiversité, diagnostic développement durable, droit de l'environnement, éco-conception, écosystèmes, écotoxicologie, épidémiologie environnementale, gestion des déchets, impact environnemental, management environnemental, polluants, REACH, réduction des polluants à la source, réhabilitation, pollution (air, eau, sols), sécurité nucléaire...

Risques technologiques : analyse des risques, commande des procédés, disponibilité, fiabilité, fiabilité humaine, gestion de crise, interface homme/machine, maintenabilité, optimisation, outils statistiques, prévention, qualité, retour d'expérience, sécurité des installations et équipements, sécurité des procédés, simulation et modélisation des procédés industriels, sûreté de fonctionnement...

Santé/H&S : ambiances physiques, ergonomie, hygiène industrielle, impact des polluants, maladies professionnelles, manipulation et stockage de produits chimiques, médicaments, microbiologie appliquée, physiologie du travail, prévention des risques professionnels, REACH, risques sanitaires, santé publique, sécurité rayonnement ionisant, toxicologie, troubles musculo-squelettiques...



© INRS.

niveau va du CAP au mastère spécialisé, a été étudié du point de vue scientifique et technologique. Le site le plus complet est évidemment celui de l'ONISEP [3] qui regroupe les formations selon le domaine (sciences et technologies, sécurité des biens et des personnes...) et la spécialité (sécurité et prévention des risques professionnels...) (encadré 1). Sans prétendre à l'exhaustivité, cet article se propose de faire un résumé des formations proposées actuellement et un classement approximatif selon les domaines, et en particulier de l'offre très variée en 2^o/3^o cycle (LMD) des universités et écoles d'ingénieurs.

Formations : niveaux d'étude, contenu et métiers

Les débouchés sont nombreux actuellement tant dans l'industrie et les PME/PMI (agroalimentaire, métallurgique, nucléaire, pétrochimique...) que dans le secteur public (mairies, centres hospitaliers, DASS, préfectures...), les institutions (INERIS, INRS, ADEME, AFSSA...) et divers organismes privés où les fonctions d'inspecteur ou de contrôleur peuvent être aussi exercées.

Même si le niveau de technicité et de responsabilité est lié au niveau d'étude, les missions confiées à un diplômé dans le domaine que nous simplifions ici en HQSE (Hygiène, Qualité, Sécurité, Environnement) sont globalement les mêmes. Outre une mission d'animation et de formation qui est mentionnée à tout niveau de sortie, le responsable HQSE veille à l'amélioration des conditions de travail du personnel ainsi qu'à la sécurité des installations, sait identifier un risque, l'analyser et mettre en place des mesures préventives et efficaces, peut organiser et diriger toute action de prévention des risques, de contrôle ou de lutte contre les nuisances, doit pouvoir gérer la crise et l'après accident, informe le personnel et organise des stages de sensibilisation à la sécurité, peut conseiller et aider les collectivités et entreprises dans l'application de la réglementation et la conduite d'une politique de prévention, etc.

Du CAP à la licence professionnelle

Le CAP est le premier diplôme qui peut être décerné (tableau I). À ce niveau comme à celui du BEP (brevet professionnel), du baccalauréat professionnel et du BTS, la formation est surtout basée sur la propreté, l'hygiène et l'environnement. À l'issue de ces formations, les métiers

Tableau I - Niveaux de formation et types de métiers.

Mots-clés ^a : hygiène, sécurité, déchets, environnement ; ^b : hygiène, risque, sécurité.
*délivré sous seing privé par la Conférence des Grandes Écoles ; **en juin 2009.

Diplôme/ Niveau de sortie	Appellation	Type de métier	Nb de formations**
CAP, bac - 3 ^a	Maintenance et hygiène des locaux Assainissement et collecte des déchets liquides spéciaux Gestion des déchets et propreté urbaine	Agent de maîtrise	1
			1
			1
BEP, bac - 2 ^a	Métiers de l'hygiène, de la propreté et de l'environnement	Agent de maîtrise	1
Bac professionnel ^a	Hygiène et environnement	Agent de maîtrise	54
BTS, bac + 2	Hygiène, propreté, environnement	Agent de propreté et d'hygiène Chargé HSE Responsable de la collecte des déchets ménagers Technicien en traitement des déchets	19
DUT, bac + 3	Métrologie, contrôle, qualité	Technicien de sécurité Inspecteur ou contrôleur	19
Licence professionnelle, bac + 3	Diverses spécialités	Responsable QSE Management QSE Technicien supérieur QSE	> 25
Ingénieur, bac + 5 ^b	Diverses spécialités	Ingénieur/cadre	
Master I & II, bac + 4 et 5 ^b	Diverses spécialités	Ingénieur/cadre/responsable de service HQSE, manager risques, consultant...	> 300
Mastère spécialisé*, bac + 5 et plus ^b	Diverses spécialités	Manager risques, ingénieur/cadre/responsable de service	> 11

proposés conduisent à intervenir dans les domaines de la propreté et de l'hygiène des locaux et des équipements, de la propreté urbaine, de la gestion des déchets et de l'assainissement dans l'industrie ou le secteur public, etc.

Même si dans les IUT de chimie ou de génie chimique, les bonnes pratiques et l'essentiel des règles de sécurité sont présentés, c'est dans les IUT spécialisés HSE qu'est dispensée une formation plus approfondie, fondée sur les connaissances de chimie, physique, biologie, etc., nécessaires pour la compréhension des concepts utilisés en gestion des risques. Les spécialisations dépendent un peu des établissements (plus de biologie, de nucléaire, d'environnement, d'ergonomie, de psychologie...), mais toutes les formations présentent un volet important sur le droit du travail ainsi que sur les aspects juridiques, économiques, réglementaires et normatifs de la gestion des risques comme de celle des organisations. Les diplômés DUT, premier niveau de diplôme universitaire professionnalisant, sont aptes à travailler en tant que technicien en charge de l'HSE, mais aussi comme agent de sécurité, responsable de la collecte et du traitement des déchets, ou dans le domaine du nucléaire. Le DUT HSE est aussi une bonne voie pour préparer les concours de la Sécurité civile [4].

Depuis 2000, les diplômés de BTS et DUT permettent de s'inscrire en licence professionnelle qui se prépare en un an et confère un diplôme à bac +3. L'embauche au niveau cadre devient possible. Le contenu des enseignements est très proche du précédent avec des notions supplémentaires de physique appliquée et de génie des procédés (domaine plus industriel), mais on peut trouver aussi les approches physiologique, biomécanique, biophysique, physiopathologique (côté santé), ainsi que les aspects sécurité-fiabilité avec l'identification et l'évaluation du facteur humain.

Écoles d'ingénieurs

Il y a une dizaine d'années, à la demande des industriels, les écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac ont fait une place à l'H&S(E) et souvent aussi à la maîtrise des risques au cours des trois ans d'étude. Certaines écoles avaient mis en place ce type d'enseignement depuis longtemps : l'ENS Chimie de Mulhouse (cf. encadré 2 [5]), le CNAM, l'ENSIC (Nancy), et d'autres plus récemment. De 15-20 % des stages en entreprise lors du cursus se font

Encadré 2

Petit historique de la formation aux risques et à la sécurité [5]

Tandis que dans les années 70 les savoirs se sont développés autour des machines et de l'interface homme/machine, les savoir-faire se sont concentrés sur l'application des outils d'analyse dans l'industrie nucléaire, permettant de faire apparaître la *sûreté* nucléaire. Le premier IUT de *sécurité* est créé à Bordeaux en 1970, alors qu'il faut attendre 1979 pour la mise en place de la première maîtrise de gestion des risques industriels, à Grenoble. Les premiers masters et DESS apparaissent dans les années 80 (par exemple le DESS de sécurité dans l'industrie chimique créé en 1985 par Gérard Killé à Mulhouse, à la demande des industriels, nombreux dans la région). Après la forte croissance en nombre des DESS liés à l'environnement dans ces mêmes années, certaines de ces formations ont naturellement évolué vers la maîtrise des risques. Si l'offre est pléthorique comme on le voit actuellement, la raréfaction des étudiants en sciences conduira sans doute à quelques réajustements...

Encadré 3

Un exemple d'enseignements au niveau ingénieur

À leur entrée en 1^{ère} année à l'ENS Chimie de Lille dans le cursus ingénieur, les élèves reçoivent un document signalant les règles de base à connaître et signent une charte « sécurité et développement durable » pour assurer les bonnes pratiques. Au cours de cette même année, des cours sont dispensés sur la sécurité en laboratoire (6 h), ainsi qu'en maîtrise des risques professionnels (10 h) : les risques professionnels principaux (chimie et toxicochimie, prévention/protection, opérateur humain) et la méthodologie d'analyse des risques (APR*, arbres des causes, HAZOP*, MADS*...) sont présentés. L'évaluation est faite sur un projet bibliographique à rédiger par binôme sur un sujet choisi et qui donne aussi lieu à une restitution orale devant l'ensemble de la promotion. En 3^e année, des cours abordent de façon plus spécifique les aspects technologiques en sécurité des processus industriels, notamment chimiques, tels que les processus de dangers et l'application aux pertes de confinement, emballages thermiques, combustions-explosions, effet domino, etc. Ils sont complétés par des conférences données par des intervenants industriels (souvent anciens élèves de l'ENSCL) et du secteur public (CRAM, DRIRE).

*APR : analyse préliminaire des risques ; HAZOP : « hazard operability » ; MADS : méthodologie d'analyse des dysfonctionnements des systèmes.

d'ailleurs sur ce thème. Selon les établissements, il existe au moins une sensibilisation aux bonnes pratiques (en séances de travaux pratiques notamment), à laquelle s'ajoutent au mieux des cours et conférences spécifiques pour tout ou partie des trois années (cf. encadré 3).

Quelques écoles d'ingénieurs sont très spécialisées ou comportent des spécialités ou options marquées. On peut citer l'École Supérieure pour la Qualité, l'Environnement et la Sécurité dans l'Entreprise (ESQESE) de Lyon, les INSTN dans le domaine nucléaire, l'ENSI Hubert Curien de Bourges, l'ENSAM, Polytech Grenoble, certaines écoles des Mines, l'ESAIP d'Angers, etc. L'ingénieur en charge des études de prévention et de gestion de risques est un généraliste capable de traiter aussi bien les questions de sécurité et santé de l'homme au travail que celles concernant les risques industriels et environnementaux. Les qualités dont il doit faire preuve ne sont pas différentes de celles de tout ingénieur, mais un accent supplémentaire est généralement mis sur la formation humaine, sociale et managériale afin de développer une forte compétence sur les aspects réglementaires, les systèmes de management et les aspects relationnels et humains.

À part les écoles qui traitent surtout du management des risques dont nous ne parlerons pas ici, la démarche adoptée est souvent liée au génie des procédés car l'accent est mis sur l'approche systémique des problèmes à résoudre. La compréhension des éléments et de l'architecture des procédés est en effet nécessaire pour en appréhender les risques intrinsèques. Le dimensionnement des traitements des pollutions et des déchets est un autre aspect qui doit permettre de prendre les mesures adéquates. Fiabilité et sécurité des systèmes, dont notamment la sécurité et la maintenance des automatismes industriels, sont également étudiées lorsque l'approche cyndinique (science du danger) est privilégiée. Enfin, comme dans toute école d'ingénieurs, la formation au management prend ici une résonance particulière afin d'avoir une vision d'ensemble de la formation et donc de la gestion intégrée « qualité/sécurité & environnement de l'entreprise ».

Masters

Avant la réforme dite LMD (licence, master, doctorat) qui a permis l'harmonisation des grades avec les universités européennes, la plupart des études à finalité professionnelle étaient effectuées dans les DESS (diplôme d'études supérieures spécialisées) tandis que quelques rares DEA (diplôme d'études approfondies) permettaient de se former en laboratoire de recherche. Actuellement, le master se prépare en deux ans (M1 qui remplace l'ancien niveau de maîtrise, puis M2) et s'effectue au sein des universités et des écoles d'ingénieurs. C'est donc un diplôme de niveau bac + 5, délivré au nom de l'État. En M2, deux options sont possibles : le master « recherche » remplace l'ancien DEA, et le master « professionnel » correspond à l'ancien DESS. Parfois les universités proposent un M2 professionnel et un M2 recherche sur les mêmes thématiques, la plupart étant proposés en formation initiale et en formation continue (*tableaux II à IV en annexe sur le site⁽¹⁾*). Cependant, les masters pro, qui sont souvent dispensés sous l'égide du service de formation continue, sont beaucoup plus nombreux. Certains masters sont délivrés conjointement par une université et une école d'ingénieurs. Des stages se déroulent au cours des deux années, le plus souvent en entreprise partenaire ou non de la formation.

Enfin dans certains établissements, on peut suivre un mastère spécialisé (*tableau V en annexe sur le site⁽¹⁾*) qui est un label délivré par la Conférence des Grandes Écoles et est une formation payante de 3^e cycle (recrutement à niveau bac + 5). Elle s'adresse aussi bien à de jeunes diplômés qu'à des cadres confirmés car elle doit pouvoir être suivie tout en maintenant une activité professionnelle. L'objectif est de former des cadres souhaitant développer une double compétence ou acquérir une spécialisation aux besoins spécifiques des entreprises.

Les formations au niveau master (bac + 5 et plus) sont très nombreuses : plus de 300 si on ne restreint pas la recherche aux domaines scientifique et technologique ! Il y a d'ailleurs un master professionnel Sciences humaines et sociales dédié à l'enseignement (mention sciences de l'éducation – éducation et promotion sanitaires et sociales, prévention des risques) à l'Université de Franche-Comté. Les universités préparent aux masters professionnels ou de recherche très spécialisés : nutrition, sécurité alimentaire à Aix-Marseille 2 et 3, sûreté de fonctionnement des systèmes industriels au Havre, sécurité, qualité, hygiène et environnements industriels à Reims, etc. Selon les thématiques des universités et écoles qui les proposent, elles traitent plus directement de H&S (souvent avec un volet qualité et/ou environnement), ou plus généralement de l'évaluation et de la maîtrise des risques industriels. À l'Université de Haute-Alsace par exemple, les mots-clés suivants rendent compte du « système risque » : perception, culture du risque, gestion de crise, retour d'expérience, comportement et réaction des populations. Le contenu des enseignements est proche de celui délivré en école d'ingénieurs spécialisée et les objectifs des formations sont principalement de présenter la méthodologie d'approche des risques, les méthodes pour détecter les dangers, les mesures pour les prévenir et les maîtriser. Bien entendu, les enseignements reposent sur un corpus de disciplines fondamentales (biologie, chimie, toxicologie, génie chimique...), mais comme il est nécessaire dans ce domaine HQSE, la plupart des formations fait une place importante à la législation, à la réglementation et aux normes à respecter. Une formation à la gestion de situations

de crise est également souvent donnée par l'étude d'exemples précis dans le domaine des accidents physiques et chimiques.

En essayant de classer les masters proposés selon leur thématique, on retrouve les deux grandes tendances que nous venons de mentionner. La première met l'accent sur tout ce qui intéresse la santé des individus et le respect de l'environnement, ainsi que sur la qualité des produits quand ils peuvent affecter cette santé (secteur agroalimentaire notamment). Elle est proposée plutôt par des départements ou UFR de santé, biologie, voire chimie. Les enseignements H&S sont très présents dans ces domaines. La seconde tendance est celle des cyndiniques et consiste à approcher les risques de façon systémique. On s'intéresse alors plus aux aspects industriels de la production et/ou aux risques technologiques qui sont liés, y compris parfois les impacts environnementaux et les effets des risques majeurs naturels. Elle est surtout proposée par des écoles d'ingénieurs et des départements de génie chimique, voire de chimie.

Dans ce qui suit, les « spécialités » et les « mentions » qui précisent les détails des formations proposées en science et technologie ont été réparties selon la préoccupation principale affichée (santé/environnement/risques technologiques), mais il faut garder à l'esprit que les « cloisons » ne sont pas étanches eu égard à la multidisciplinarité caractéristique de toute étude de risque. Au niveau des mastères spécialisés, la préoccupation principale est de proposer une méthodologie générale pour appréhender les risques et résoudre les crises, d'où le grand nombre de formation au management, non mentionnées ici sauf exception.

Santé, environnement, agroalimentaire (*tableaux II et III en annexe sur le site⁽¹⁾*)

La qualité des produits est un des aspects de la prévention des risques alimentaires et nécessite le contrôle des aliments à tous les stades de la fabrication, depuis la réception des matières premières jusqu'aux analyses des produits finis. Les méthodes et techniques le permettant sont adaptées aux particularités de la matière première transformée (animale ou végétale). Les bases de la formation sont donc naturellement celles de la biochimie des produits alimentaires et son application aux procédés de l'agro-industrie. Dans le domaine de la prévention, les données toxicologiques et microbiologiques (additifs et auxiliaires de technologie,



Un poulet plus vrai que nature... © Com'Manche.



L'après-rasage ou la saucisse d'hier ?? © Com'Manche.

contaminants, substances naturelles), les concepts et méthodes en sécurité alimentaire (dont l'analyse des dangers HACCP, « hazard analysis critical control point », maintenant imposée par la réglementation européenne) sont enseignés. Les aspects administratifs et réglementaires ayant trait au contrôle et à la maîtrise de la qualité des entreprises agroalimentaires ne sont pas oubliés. Le partenariat avec des organismes professionnels souvent régionaux (chambre régionale d'agriculture, fédération régionale des coopératives agricoles, etc.) est une caractéristique de ce domaine de formation. Les métiers peuvent être proches de la production dans les grandes entreprises mais on trouvera principalement des postes de responsable de laboratoire de contrôle, assistant qualité y compris. Les « grandes écoles du vivant d'Île-de-France » (réseau AgroParisTech) proposent un Master en Sciences et Technologies du Vivant en cohabilitation avec des universités (mention sciences agronomiques, environnement, paysage ; spécialité : toxicologie, environnement, santé) qui est proche de la thématique précédente. De même, les expositions humaines aux polluants environnementaux (polluants atmosphériques, contaminants de l'eau et de l'alimentation, polluants de l'environnement professionnel) sont étudiées dans la spécialité Toxicologie-Environnements-Santé (Université de Créteil). Les bases de l'épidémiologie environnementale et l'utilisation des outils d'évaluation et de gestion des risques permettent de comprendre leurs mécanismes d'action et d'évaluer leurs impacts sanitaires sur les populations. Une formation comme le master professionnel ergonomie et gestion des risques professionnels (Université de Bourgogne) conduit à évaluer et analyser les principaux risques et nuisances liés aux conditions de travail dans un objectif de prévention et de gestion, mais aussi à préparer les évolutions technologiques et/ou structurelles des entreprises dans les domaines de l'aménagement et de la conception des systèmes de travail.

Évaluation des risques chimiques, risques industriels et majeurs, aspects systémiques (tableaux III et IV en annexe sur le site⁽¹⁾)

Dans ce domaine, il s'agit de former aux méthodes d'analyse et d'évaluation des risques, mais aussi de résoudre les

questions transversales que sont la sûreté de fonctionnement, la sécurité, la qualité et les impacts environnementaux. Une familiarisation ainsi qu'une sensibilisation aux formes et évolutions organisationnelles susceptibles d'améliorer la sûreté sont nécessaires. L'approche systémique est favorisée car la compréhension des éléments et de l'architecture des procédés est nécessaire pour en appréhender les risques intrinsèques. Bien entendu, les enseignements de base sur les risques dus aux propriétés chimiques et physiques des produits sont également dispensés puisqu'il faut bien connaître et gérer les mécanismes physico-chimiques pouvant conduire à l'apparition de risques majeurs (incendies, explosions, fuites toxiques, dispersions dans l'atmosphère, les eaux souterraines, les sols...). En ce qui concerne les impacts des installations sur l'environnement, on propose de mener des études, monter un dossier d'autorisation, élaborer et faire vivre un système de « management environnemental » selon les textes et référentiels en vigueur. Les enseignements font une place assez large aux problèmes de pollution liés à la consommation d'énergie et aux rejets industriels (diminution et/ou gestion des déchets). Il s'agit de les prévenir et de protéger contre les pollutions (air, eaux et sols), tout en étudiant les traitements appropriés afin de dimensionner les installations et de pouvoir mettre en œuvre les mesures adéquates. Les débouchés se situent dans différents secteurs et concernent l'analyse et le contrôle des pollutions, la gestion des préventions et de la protection contre les pollutions, le traitement des polluants, l'incinération et la gestion de déchets, etc., avec un aspect sécurité industrielle et risques technologiques, et des méthodes de « management environnemental » qui complètent les formations plus typiquement « environnement ».

Lorsque l'approche cyndinique est privilégiée, la simulation et la modélisation des procédés industriels précèdent nécessairement les relations entre maintenance et risques industriels (sûreté de fonctionnement, démarche, méthodes et outils). Elle implique une familiarisation avec les méthodes d'analyse et d'évaluation des risques, les procédures de réaction aux défaillances, le retour d'expérience, ainsi qu'une sensibilisation aux formes et évolutions organisationnelles susceptibles d'améliorer la sûreté. Une place est également faite à la fiabilité et sécurité des systèmes et aux facteurs



On dirait qu'il se passe quelque chose ??? © Com'Manche.

humains dans la gestion des risques. Une formation à la communication spécifique à la gestion des risques et des crises, à la gestion des organisations mais aussi à la psychologie et sociologie du risque est très souvent ajoutée. Elle doit apporter aussi une aide à la décision face au risque, comme il est préconisé dans les objectifs de la formation « conception, industrialisation, risque, décision », spécialité « sciences de la décision et management des risques » (master ENSAM), et enrichir les sciences de la décision par l'apport de concepts et/ou de méthodes provenant d'autres disciplines, notamment de la psychologie et des sciences cognitives.

Les métiers en pleine émergence se situent aux interfaces entre les entreprises, les administrations et les collectivités. En plus des connaissances techniques, des capacités de communication, de négociation, d'arbitrage et d'animation d'équipes de compétences et attributions différentes sont des qualités nécessaires aux candidats. Finalement, on peut noter que si on a besoin de conseillers pour aider les décideurs dans un contexte à risques, on a aussi besoin de managers pour la mise en œuvre de solutions afin de réduire et de maîtriser au mieux les risques identifiés.

Conclusion

L'auteure de ces lignes s'est trouvée en face d'un ensemble de formations disponibles à tout niveau, dans toute la France, et tellement nombreuses et diversifiées qu'elle n'en est pas encore revenue ! On entend souvent dire que l'enseignement ne s'intéresse pas assez à tel ou tel problème, mais dans le cas présent, on peut dire que l'offre supplée à la demande et que les préoccupations actuelles de la société dans son ensemble sont bien prises en compte. Grâce à une large formation aux risques et à la sécurité, les diplômés sont capables d'identifier les points critiques, d'en faire le diagnostic et de proposer des solutions, et à même d'apporter des solutions locales à des problèmes posés globalement. En particulier il semble que les PME pourraient bénéficier de leur formation à l'heure où le « Document unique » est nécessaire pour tous et où REACH oblige à trouver des solutions de remplacement de produits chimiques.

Pourtant dans les laboratoires universitaires, la préoccupation principale des enseignants-chercheurs et chercheurs n'est pas encore la « sûreté de fonctionnement ». Sociologiquement, cette population connaît (ou croît connaître) les « risques du métier » et est peu encline à se mettre des garde-fous ou des contraintes. S'y ajoutent ou

plutôt ne s'y ajoutent pas les crédits qui seraient nécessaires pour pouvoir se mettre en conformité avec la loi. Notre attention d'encadrants de doctorants et stagiaires est attirée en ce moment sur notre responsabilité pénale qui serait engagée en cas d'accident... Divers relais, à commencer par les CRAM et l'INRS (voir l'article de J.P. Leroux page 48) et à continuer par des associations comme l'ADHYS ou l'AINF [6], se démènent pourtant pour sensibiliser et faire connaître les bonnes pratiques professionnelles. Il faut espérer que, dans une dizaine d'années, les articles dans *L'Actualité Chimique* deviendront moins nécessaires dans la mesure où les jeunes auront été de plus en plus sensibilisés...

Remerciements

L'auteur remercie Philippe Duhem (agence Com'Manche, Saint-Lô, www.com-manche.com) pour les illustrations de l'article.

Note et références

- (1) Les *tableaux II à V* donnant la liste des masters professionnels et de recherche dans les rubriques Sciences et technologies, Sciences, technologies, santé, Sciences de la santé, Sciences de la vie et de la santé – dominante Santé/agroalimentaire (*tableau II*), Environnement (*tableau III*) et Risques technologiques (*tableau IV*), ainsi que quelques masters « spécialisés » (*tableau V*) sont téléchargeables librement en format pdf sur le site (www.lactualitechimique.org), via la page liée à cet article.
- [1] Cheymol N., Montfort B., Sélection d'articles parus entre 1980 et 1998 sur les thèmes : La sécurité dans les laboratoires, Produits chimiques et danger, Chimie et environnement, *L'Act. Chim.*, 1998.
- [2] David M., Hamelin R., La sécurité dans les laboratoires : adéquation des personnels aux risques, *L'Act. Chim.*, janv.-fév. 1996, p. 58.
- [3] Sites web : www.onisep.fr, www.cidj.com, www.letudiant.fr, lesmetiers.net
- [4] Richez J.-P., La formation en hygiène et sécurité se professionnalise, *Travail & Sécurité*, mars 2008, p. 16.
- [5] D'après Périllon P., cours MADS-MOSAR, École des Mines de Saint-Étienne, 2004.
- [6] ADHYS : Association pour le développement de l'hygiène et de la sécurité, www.adhys.org ; AINF : Association pour la prévention et la maîtrise des risques professionnels et industriels, www.association-ainf.com.



Élisabeth Bordes-Richard

est professeure à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*.

* Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Cité scientifique, avenue Mendeleïev, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : Elisabeth.Bordes@ensc-lille.fr



L'école et les compétences en santé et sécurité au travail des jeunes ingénieurs diplômés

Jean Paul Leroux

Résumé

Dans le cadre de sa mission, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) entretient des relations de collaboration avec des enseignants-chercheurs d'écoles d'ingénieurs, en vue de mieux préparer les élèves à assumer pleinement les responsabilités auxquelles ils auront à faire face en tant que décideurs au cœur des entreprises. L'INRS a été ainsi amené à définir un référentiel de compétences de bases essentielles en santé et sécurité au travail sur lequel il s'appuie pour aider à concevoir des enseignements adaptés. Pour dresser, sur le plan national, un état des démarches pédagogiques engagées par les écoles, évaluer l'impact de ses actions menées depuis 1996 et affiner ses orientations stratégiques dans le domaine de la formation initiale, l'INRS a fait réaliser une étude en 2008. Il en ressort que si près de 60 % des écoles abordent cette problématique, ce qui est encourageant, moins de 30 % des jeunes diplômés semblent garder un souvenir de ces cours, ce qui indique que des progrès restent encore à faire.

Mots-clés

Santé, sécurité au travail, école d'ingénieurs, enseignement, compétences.

Une approche thématique

Placé au cœur du dispositif français de la prévention des risques professionnels, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a pour mission de contribuer à la prévention des accidents et des atteintes à la santé pour l'homme au travail. Ses activités d'études et recherche, d'assistance, d'information et de formation amènent certains de ses ingénieurs à nouer des contacts avec des écoles d'ingénieurs ou établissements d'enseignement supérieur. Il peut en découler des interventions de ces spécialistes, pour des apports de connaissances ou le partage d'expériences en face à face avec des étudiants, mais qui restent le plus souvent ponctuelles.

Conscients que la formation initiale des futurs cadres constitue un axe stratégique majeur pour la prévention dans les entreprises de demain, la Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (CNAMTS) et l'INRS ont conjointement décidé en 1996, dans le cadre de leurs orientations prioritaires, de mettre en œuvre une action vers les écoles d'ingénieurs. Le but recherché est de « faire de la maîtrise du risque industriel pour l'homme au travail et son environnement une composante à part entière des cursus d'enseignement et des activités de recherche des écoles d'ingénieurs. » Ce projet institutionnel, doté d'un budget spécifique, s'est concrétisé par la mise en place de réseaux associant des enseignants-chercheurs d'écoles d'ingénieurs, des préventeurs⁽¹⁾ et des industriels. Spécialisé chacun dans une thématique, trois réseaux ont pour objectifs de concevoir et réaliser des ressources pédagogiques, de développer des recherches et des échanges entre experts, de faciliter l'organisation de stages ou la conduite de projets pour les étudiants.

RCHI : risque chimique et hygiène industrielle

Le réseau « Risque chimique et hygiène industrielle » (RCHI), qui regroupe la majorité des écoles françaises de chimie et génie chimique, a été formé avec le soutien de la Fédération Gay-Lussac. Ce réseau a d'abord centré ses préoccupations sur la relation homme/produit et plus particulièrement, à travers l'exploitation pédagogique des fiches toxicologiques de l'INRS,

sur la recherche et la mise à disposition d'informations sur les produits utilisés lors des TP de chimie. Pour favoriser la présentation et l'utilisation de ces fiches dans les écoles, le CD-Rom *Toxiclefs* a été alors conçu et réalisé, puis mis à la disposition des enseignants du réseau. En vue de tirer un meilleur profit de la période des travaux pratiques qui constitue une première confrontation avec l'exposition potentielle à des produits chimiques, le réseau RCHI a décidé en 2000 de proposer dans une deuxième phase une démarche à adopter lors de la préparation et de la conduite des TP de chimie. Un projet d'outil pédagogique a été ainsi engagé avec un groupe d'enseignants volontaires. Un important travail fait d'échanges réguliers, de confrontations d'expériences et de points de vue, de recherche de consensus, a débouché sur l'élaboration d'un cahier des charges pédagogiques. Dans une deuxième étape, un outil multimédias répondant à ce cahier des charges a été conçu et développé, puis réalisé avec l'aide d'un prestataire spécialisé. Ainsi depuis 2007, dans plusieurs écoles d'ingénieurs, *Formalabo* fait l'objet d'expérimentations destinées à réaliser un livret pédagogique d'accompagnement de cet outil, qui par nature vise à en faciliter l'utilisation, voire l'appropriation par les écoles (figure 1).

PPS : procédés propres et sûrs

Un deuxième réseau, animé par l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC) associe six écoles pour traiter de la conception de « procédés propres et sûrs ». Dans ce cadre, le vidéogramme *Paroles d'ingénieurs* a été conçu puis réalisé. L'un des principes de conception de cet outil, qui est destiné à sensibiliser les élèves ingénieurs à la prévention des risques professionnels et industriels, est de donner la parole à de jeunes ingénieurs en poste. Cet outil bien accueilli par le public visé est mis à la disposition des écoles qui en font la demande auprès de l'INRS⁽²⁾. Des actions de formation pour enseignants-chercheurs sont également organisées, avec des interventions pédagogiques assurées pour un tiers par l'INRS et pour deux tiers par les écoles partenaires. Des travaux sont menés actuellement pour définir une méthodologie générale de conception de procédés plus propres et plus sûrs, en vue d'une utilisation pédagogique.

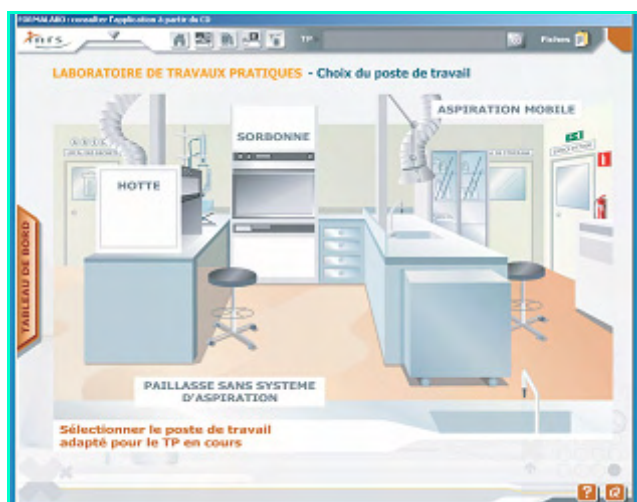


Figure 1 - *Formalabo*, un outil d'aide à la préparation et à la conduite de TP de chimie.

ARI : analyse du risque industriel

Le troisième réseau regroupe des écoles plutôt généralistes et s'intéresse à la méthodologie d'« analyse du risque industriel ». Animé par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, il a centré ses actions, dans un premier temps, sur l'exploitation pédagogique de la méthode Mads-Mosar dont l'un des intérêts est l'approche systémique des risques. Rencontres scientifiques et séminaires de formation sont aussi organisés. Pour encourager le partage des retours d'expérience sur les méthodes et outils d'analyse des risques industriels, le réseau ARI a conçu un espace collaboratif à vocation pédagogique : la plate-forme pédagogique *Rezorisque*⁽³⁾. L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, fortement impliquée dans ce projet, est avec ses huit centres le principal utilisateur des modules de formation mis à disposition (figure 2).



Figure 2 - Extrait du module 1 de formation sur l'analyse des risques de la plate-forme *Rezorisque*.

Une nouvelle approche

Depuis 2005, la stratégie de l'INRS consiste à porter principalement ses efforts sur l'élaboration et la promotion d'un programme d'enseignement en santé et sécurité au travail pour les écoles d'ingénieurs. Ainsi l'INRS et les CRAM (Caisses Régionales d'Assurance Maladie) de la région Est ont défini en 2005 un référentiel de formation pour des compétences de « bases essentielles en santé et sécurité au travail » ou BES&ST.

Ces savoir-faire sont structurés en trois composantes :
 - repérer dans l'entreprise les enjeux humains, sociaux, économiques et juridiques de la santé et sécurité au travail ;
 - intégrer la santé et sécurité au travail dans la gestion de ses activités et la conduite des projets de l'entreprise ;
 - contribuer au management de la santé et sécurité dans l'entreprise.

Ce référentiel a été validé en 2007 par le Conseil national pour l'enseignement de la santé et sécurité au travail, instance paritaire entre la CNAMTS et l'Éducation nationale. Intégré dans les propositions du rapport W. Dab pour la formation des futurs managers et ingénieurs, remis en juillet 2008 au ministre du Travail et au ministre de l'Enseignement supérieur, il a été également adopté par la Commission des titres d'ingénieur (CTI). En complément, un programme BES&ST est aussi élaboré par l'INRS et ces mêmes CRAM comme objet d'enseignements pour les élèves ingénieurs ou de formations pour des enseignants-chercheurs. Plusieurs séminaires ont été ainsi réalisés avec la participation d'écoles de chimie (ENSCMu, INSA Rouen, ENSCP, ENSCR, ESCOM), et d'autres sont en projet, comme à Lyon avec CPE (juin 2010) ou à Toulouse avec l'ENSIACET. L'animation pédagogique s'appuie sur des interventions de préventeurs, sur l'exploitation de vidéogrammes, et surtout sur un travail d'application en entreprise suivi par le partage commenté et discuté des retours d'expérience ainsi générés. L'objectif est de permettre aux participants, soit d'intégrer cette problématique dans leurs enseignements théoriques ou pratiques, soit de contribuer à la conception, voire à l'animation pédagogique de programmes d'enseignements en santé et sécurité au travail dans leurs écoles.

Au vu des expérimentations menées à l'Institut National Polytechnique de Lorraine et à l'Université de Technologie de Troyes, il semble que le module BES&ST pour élèves ingénieurs, conçu initialement pour une durée de 18 heures, gagne à être décliné sur un volume d'une trentaine d'heures. Les contenus et les pratiques pédagogiques adoptées sont en général bien appréciés tant par les étudiants que par les enseignants, et d'autant plus que ceux-ci ont une connaissance, voire une expérience, du monde de l'entreprise. C'est avec ce module BES&ST pris comme support de travail que l'INRS accompagne les écoles dans l'élaboration de leurs démarches pédagogiques et la définition de contenus d'enseignements en management et maîtrise des risques.

Étude sur les enseignements en santé et sécurité dans les écoles d'ingénieurs

Fin 2007, pour compléter la connaissance des écoles dont il dispose à travers l'animation des réseaux thématiques, l'INRS a décidé de lancer une étude pour d'une part dresser sur le plan national un état des enseignements en santé et sécurité au travail dans les écoles d'ingénieurs, et d'autre part esquisser le profil des compétences en BES&ST acquises par les jeunes ingénieurs diplômés entre 2004 et 2008.

Conduite en 2008 avec le soutien d'un prestataire extérieur, le cabinet ESSOR, l'enquête auprès des 224 écoles identifiées a atteint avec 141 réponses un taux correspondant à 85 % du potentiel annuel de diplômés (27 600 nouveaux ingénieurs formés par an). Près de 5 200 ingénieurs diplômés entre 2004 et 2008 (sur les 125 000 estimés) ont ensuite complété le questionnaire mis en ligne à leur intention. Cette étude propose ainsi un éclairage qui couvre largement le territoire national et la diversité des situations des écoles d'ingénieurs.

Du rapport complet de l'étude, finalisé en février 2009, les éléments repris ci-après semblent suffisants pour caractériser l'état actuel de la formation des futurs ingénieurs et dégager des pistes pour des actions destinées à rendre les entreprises

de demain plus respectueuses de la santé et de la sécurité de leurs salariés.

Dans ces écoles, des enseignements en santé et sécurité au travail sont proposés pour une durée moyenne de 16 heures. Pour être plus précis, si 59 % d'entre elles abordent cette problématique, elles sont 40 % à apporter effectivement des bases théoriques et pratiques concernant les enjeux, des modèles ou concepts, les démarches et méthodes d'évaluation et maîtrise des risques, et cela correspond dans ce cas à un volume supérieur ou égal à 26 heures.

Positionnés de façon variée en 1^{ère}, 2^e et/ou 3^e année du cycle ingénieur, ces enseignements sont assurés par des enseignants internes, mais aussi par des intervenants externes issus d'entreprises ou de différents organismes (INRS, CRAM, OPPBTP⁽⁴⁾). Cette sensibilisation se fait alors en tronc commun (56 %), dans le cadre des travaux pratiques (67 %), à l'occasion des stages en entreprises (53 %), et marque plus ou moins fortement les esprits des étudiants. En effet, les jeunes diplômés se souviennent un peu des cours (29 %) et davantage de leurs expériences lors des stages en entreprise (69 %).

Les écoles se heurtent parfois à quelques difficultés pour développer ces enseignements, avec par exemple des cursus déjà très chargés. Leurs équipes pédagogiques expriment un intérêt modéré pour ce thème de la santé et sécurité, qui leur semble éloigné des disciplines traditionnellement évoquées sous le vocable de « sciences et techniques de l'ingénieur » et davantage relever des sciences humaines et sociales. En général, les écoles ne perçoivent pas beaucoup d'attentes relatives au développement de compétences en BES&ST de la part de leurs différents partenaires habituels, qu'ils soient entreprises, conseils d'administration ou encore Commission des titres de l'ingénieur.

Certes des enseignements en S&ST sont proposés dans nombre d'écoles, mais au regard des éléments recueillis à proximité des réalités de l'entreprise, le constat quant à leurs effets doit être plus nuancé. Si en terme de flux, 51 % des jeunes ingénieurs diplômés bénéficient d'un apport sur les bases essentielles en santé et sécurité au travail, seulement un tiers des répondants à l'enquête (37 %) est effectivement partie prenante des actions de cette nature dans son entreprise. De plus, la moitié des ingénieurs (49 %) fait un constat de carence ou d'insuffisance vis-à-vis des enseignements qu'ils ont reçus à l'école. Les déclarations des directions quant à d'éventuels projets dans ce domaine ne peuvent guère laisser présager une évolution notable de la situation nationale. Un tiers exprime des intentions de cette nature, un second tiers souhaitant maintenir l'existant.

Les écoles qui, par les disciplines abordées, prédisposent leurs diplômés à exercer leur métier dans des domaines accidentogènes, vont donc rester celles dont les démarches pédagogiques sont les plus avancées. Notons que 11 écoles membres de la Fédération Gay-Lussac font partie des 21 écoles qui, positionnées au niveau IV, déclarent « former des ingénieurs rapidement opérationnels en prévention des risques. »

Face à l'augmentation persistante des atteintes à la santé, principalement de type « troubles musculo-squelettiques » qui touchent la plupart des secteurs et des personnels de plus en plus jeunes, sans oublier les effets difficilement quantifiables mais de plus en plus manifestes des risques psychosociaux, il apparaît aujourd'hui nécessaire que chaque futur cadre ou manager soit davantage sensibilisé à ces questions. Notons que cette réflexion, portée par les partenaires sociaux, est à l'origine de la mission interministérielle confiée à W. Dab en décembre 2007. Si à leur entrée dans le monde de l'entreprise les jeunes diplômés ne semblent pas encore bien armés pour interroger les pratiques de l'entreprise (6 %), force est de constater que ces ingénieurs peuvent difficilement compter sur celle-ci pour leur permettre de développer rapidement les compétences nécessaires. L'accueil de ces jeunes embauchés se traduit pour

un tiers des cas par aucune information en S&ST, et dans 26 % des cas par la seule remise d'un document S&ST. Au-delà, l'évolution globale du profil de leurs compétences en S&ST relevée sur une période limitée à quatre ans s'apparente à une lente maturation d'acquis antérieurs à l'obtention du diplôme.

Conclusion

L'étude laisse apparaître une situation globalement encourageante, avec des écoles non spécialisées en S&ST (13 %) qui ont mis en place des démarches pédagogiques bien avancées. Ces succès résultent d'une volonté de l'école et de sa direction qui s'inscrit dans la durée, et qui se concrétise par la combinaison progressive de pratiques variées et complémentaires, alliant apports théoriques, illustrations et applications pratiques répartis au long des cursus (figure 3).

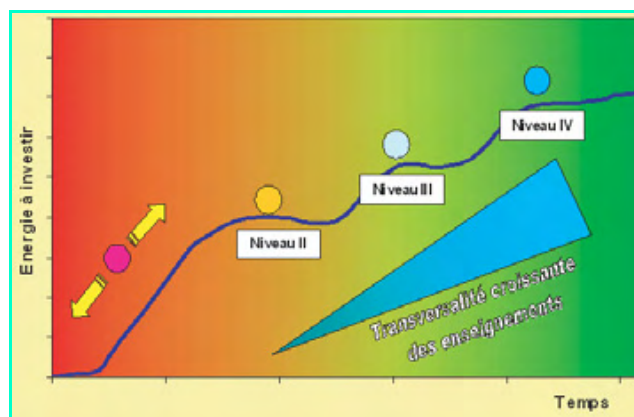


Figure 3 - Modèle de développement des niveaux BES&ST.

Niveau II : stade d'une sensibilisation à la santé et sécurité au travail.
Niveau III : stade de mise en place d'une première base, théorique et/ou pratique, d'enseignements en S&ST. Niveau IV : stade où un axe concret de la maquette pédagogique est « éduquer et former des élèves ingénieurs rapidement opérationnels en S&ST. »

Il reste cependant globalement une importante marge de progression qu'il conviendrait dès à présent de s'efforcer à réduire si nous voulons que demain les entreprises maîtrisent efficacement les atteintes à la santé dont elles pourraient être la source.

Notes

- (1) Le *préventeur* est un expert dans le domaine de la santé et sécurité au travail ou dans celui des risques industriels. Acteur externe à l'entreprise, il peut être amené à conduire des actions de conseil, de formation, voire d'étude ou de recherche quant aux risques qui la concernent. Dans le cas des réseaux, il s'agit notamment de membres des services prévention des CRAM (Caisse Régionale d'Assurance Maladie), de l'INRS et de l'INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques).
- (2) www.inrs.fr/html/les_risques_du_progres_paroles_d_ingenieurs.html
- (3) <http://rezorisque.paris.ensam.fr>
- (4) OPPBTP : organisme professionnel de prévention du bâtiment et des travaux publics.



Jean Paul Leroux

est co-animateur du réseau RCHI (« Risque chimique et hygiène industrielle »), responsable à l'INRS de l'« Action Écoles d'Ingénieurs »*.

* INRS, 30 rue Olivier Noyer, F-75680 Paris Cedex 14.
Courriel : jean-paul.leroux@inrs.fr

Que faire avec un doctorat de chimie ?

C'est le thème principal du dernier numéro de *Docteurs&Co*, le magazine de l'Association Bernard Gregory (ABG), qui vise à donner quelques pistes pour mieux prospecter le marché de l'emploi avec son doctorat de chimie en poche, en recherche ou hors R & D, grâce aux compétences pointues et vastes acquises pendant le doctorat. Ce numéro s'ouvre sur un éditorial signé par le secrétaire général de la SCF, Igor Tkatchenko, qui rappelle notamment le lien unissant l'ABG et la SCF dans le but commun d'aider les jeunes docteurs en chimie à trouver un emploi.

• Numéro téléchargeable librement sur www.abg.asso.fr/display.php?id=68&mz=4

Nominations

Denis Ranque élu président de l'ANRT

À l'issue de son assemblée générale le 16 mars dernier, l'Association nationale de la recherche et de la technologie a élu Denis Ranque président de l'association. Il succède à Jean-François Dehecq. Ancien président-directeur général de Thales, il a été nommé récemment président de Technicolor. Il est également à la tête du conseil de Mines ParisTech et président du Cercle de l'Industrie.

De nouveaux administrateurs ont aussi été élus : Marc Cluzel (Sanofi-Aventis), Marko Erman (Thales), Alain Fuchs (CNRS), Philippe Martin (Veolia Environnement), Laurent Perret (groupe de recherche Servier) et Didier Roux (Compagnie de Saint-Gobain).

Recherche et développement

La photosynthèse, une nouvelle source d'énergie électrique

Des chercheurs du CNRS ont transformé l'énergie chimique issue de la photosynthèse en énergie électrique [1]. Ils proposent ainsi une nouvelle stratégie qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique de manière écologique et renouvelable. Leur biopile pourrait aussi avoir des applications médicales.

La photosynthèse est le processus par lequel les plantes convertissent l'énergie solaire en énergie chimique. En présence de lumière visible, le

dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en glucose et en dioxygène dans une série complexe de réactions chimiques. Les chercheurs du Centre de recherche Paul Pascal (CNRS) ont mis au point une biopile qui fonctionne à partir des produits de la photosynthèse : le glucose et l'O₂, et qui est composée de deux électrodes modifiées avec des enzymes. Cette pile est insérée dans une plante vivante, dans le cas présent un cactus.

Grâce à ces électrodes très sensibles à l'O₂ et au glucose, une fois implantées dans le cactus, les chercheurs ont réussi à suivre l'évolution de la photosynthèse *in vivo* en temps réel. Ils ont pu observer l'augmentation du courant électrique lorsqu'une lampe est allumée et une diminution lorsque celle-ci est éteinte. Par ces expériences, ils ont aussi pu observer pour la première fois l'évolution du glucose en temps réel lors de la photosynthèse. Cette méthode pourrait offrir de nouvelles pistes dans la compréhension des mécanismes de la photosynthèse.

D'autre part, les chercheurs ont montré qu'une biopile implantée dans un cactus pouvait générer une puissance de 9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Le rendement étant proportionnel à l'intensité de l'éclairage, une illumination plus intense accélère la production de glucose et d'O₂ (photosynthèse), il y a donc plus de combustible pour faire fonctionner la biopile. Dans un futur lointain, ce dispositif pourrait éventuellement offrir une nouvelle stratégie pour transformer l'énergie solaire en énergie électrique d'une façon écologique et renouvelable.

Au-delà de ce résultat, l'objectif initial de ces travaux est la mise au point d'une biopile pour des applications médicales. Elle fonctionnerait alors sous la peau de façon autonome (*in vivo*) en puisant l'énergie chimique du couple oxygène-glucose naturellement présent dans les fluides physiologiques. Elle pourrait ainsi alimenter des dispositifs médicaux implantés, tels que des capteurs autonomes sous-cutanés mesurant le taux de glucose chez les patients diabétiques.

[1] Flexer V., Mano N., From dynamic measurements of photosynthesis in a living plant to sunlight transformation into electricity, *Analytical Chemistry*, 2010, 82(4), p. 1444.

• Source : CNRS, 16/02/2010.

Des gouttes guidées par la lumière

Manipuler de petites quantités de liquide n'est plus conditionné à l'utilisation d'éléments mécaniques miniaturisés. Une méthode pour

manipuler des gouttes à l'aide de la lumière vient en effet d'être mise au point grâce à une collaboration entre chercheurs du département de chimie de l'École Normale Supérieure de Paris (ENS/CNRS/Université Pierre et Marie Curie), de l'Institut de Physique de Rennes (CNRS/Université de Rennes 1) et de l'Université de Kyoto. Cette nouvelle méthode permet de manipuler des gouttes à grande vitesse le long de trajectoires complexes et variées [1].

[1] Diguët A., Guillermic R.M., Magome N., Saint-Jalmes A., Chen Y., Yoshikawa K., Baigl D., Photomanipulation of a droplet by the chromo-capillary effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(49), p. 9281.

Pour en savoir plus et découvrir les autres actualités de l'Institut de chimie du CNRS, rendez-vous sur www.cnrs.fr/inc

La chimie au quotidien

Les Experts « made in France » en démonstration

En attendant de découvrir le numéro spécial « La chimie mène l'enquête » que nous vous concoctons pour juillet prochain, vous pourrez voir les professionnels de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) en démonstration lors du prochain Forum LABO & BIOTECH. À n'en pas douter, leurs interventions sur la recherche scientifique à vocation criminalistique seront suivies de près par un grand nombre de visiteurs...

• Forum LABO & BIOTECH, du 1^{er} au 4 juin 2010, Porte de Versailles, Paris. www.forumlabo.com

Argiles - Histoire d'avenir



© Palais de la découverte.

Organisée dans le cadre de l'Année internationale de la planète Terre dans les locaux du Palais de la découverte,

Faculty Positions in the Division of Chemical and Life Sciences and Engineering

King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), located in Saudi Arabia, is an international graduate-level research university dedicated to advancing science and technology through bold and collaborative research and to addressing challenges of regional and global significance, thereby serving the Kingdom, the region and the world. KAUST faculty are engaged in such globally significant areas as Energy, Water, and Food. In addition, KAUST emphasizes research on the Environment and the Sea and the discipline of Computational Science and Engineering serves as an enabling technology for all its research activities.

KAUST is located on the Red Sea in Thuwal (20km north of Jeddah). Newly opened in September 2009, KAUST is an independent and merit-based university and welcomes exceptional researchers, faculty and students from around the world. KAUST offers attractive base salaries and a wide range of benefits. Faculty will enjoy secure research funding from KAUST and have opportunities for additional funding through several KAUST provided sources and through industry collaborations. Further information about KAUST can be found at <http://www.kaust.edu.sa/>.

The Chemical Sciences program at KAUST invites applications for faculty positions at all ranks, which complements the KAUST ongoing research activities in Energy and Environmental sustainability and Catalysis thrusts. The successful applicant will be expected to develop a vigorous and world-class recognized research program, and enthusiastically join and/or embark in a collaborative and interdisciplinary research with one or more of KAUST's Research Institutes. The applicant must be eminently qualified to teach graduate courses in one of the chemistry core disciplines and may participate in Catalysis as well as materials related Chemistry courses. The successful applicant is expected to supervise M.S. and Ph.D. students.

Potential applicants must possess a doctorate in Chemistry, Catalysis, Science, Materials Science or closely related areas, and at the Assistant Professor rank preference will be given to applicants with postdoctoral experience in those areas.

Applications should include a curriculum vitae, statements on teaching philosophies, and research plans with brief research proposals. Applicants must also arrange for letters of recommendation, at least 3 references for an Assistant Professor position and at least 6 references for an Associate or Full Professor position, to be sent by individuals who are knowledgeable of the applicants' professional work, directly to: ChemS@kaust.edu.sa

The review process of applications will begin immediately and applicants are strongly encouraged to submit applications as soon as possible.



l'exposition « Argiles - Histoire d'avenir » est proposée par l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (à l'occasion de son centenaire) et son Laboratoire Environnement et Métallurgie (LEM), en partenariat avec l'ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), le CNRS, le Conseil général de Meurthe-et-Moselle, le Groupe Français des Argiles et l'agence Les récréateurs. Elle pourra intéresser aussi bien les scientifiques non spécialistes de ce domaine que le grand public.

Des premières statuettes du paléolithique aux lubrifiants pour moteurs d'avion, cette exposition décrit et illustre par de nombreux panneaux et vitrines la multiplicité des utilisations de l'argile, ressource et richesse des grandes plaines alluviales, au travers des temps et de notre environnement. Elle a pour but d'expliquer pourquoi et comment la connaissance des argiles a permis d'en maîtriser l'utilisation et est divisée en trois parties :

- **Argiles et civilisation** : modelées par la main de l'homme, les argiles sont utilisées depuis les temps les plus reculés dans l'art et la décoration : peintures rupestres, sculptures et statuettes (la *Vénus de Dolni Vestonice* a été sculptée il y a 25 000 ans !), la construction (briques et tuiles), la vie quotidienne (tablettes modelées ou gravées pour la monnaie ou l'écriture, poteries), la cosmétique (shampoings et fards), et même l'alimentation (galettes). Ces multiples usages, dus aux propriétés physiques des argiles – malléabilité, plasticité, imperméabilité, faculté de durcir sous l'effet du séchage ou de la cuisson – sont décrits et illustrés.

- **Argiles d'aujourd'hui** : depuis la Renaissance, les progrès scientifiques ont permis une meilleure connaissance de la structure et de la composition des argiles, ce qui a entraîné des utilisations nouvelles et parfois surprenantes. Une vidéo au centre de l'exposition permet de pénétrer jusqu'au sein de la structure atomique de l'argile (grossissement de plus de 22 millions de fois), structure feuilletée de cristaux disposés en couches capables de glisser les unes sur les autres. Comme dans la partie précédente de l'exposition, des espaces sont réservés aux utilisations actuelles de l'argile, essentiellement en mélange avec d'autres matériaux pour en améliorer les propriétés : dans la construction (ciment, béton, briques alvéolées), dans l'habitat (matières plastiques, peintures, papier, céramiques pour les sanitaires et le carrelage), ainsi que dans l'hygiène (dentifrices), la cosmétique (poudres et fards) et la santé (antidiarrhéiques).

- **Futurs d'argiles** : grâce aux nouvelles connaissances sur les argiles, de nouvelles utilisations peuvent être envisagées pour le stockage des déchets – soit comme barrière géologique pour les déchets radioactifs (illustrée par une maquette interactive de l'ANDRA), soit pour l'emballage de déchets ménagers dans les déchetteries –, et en nanotechnologies, grâce à la petite taille des cristaux et à leur structure en feuillets : talcs ultrafins comme lubrifiants pour les moteurs d'avion, sachets fraîcheurs pour les salades prêtes à consommer...

Signalons l'édition du livre *Argiles – Histoire d'avenir* (Actes Sud/Les récréateurs, 2009) qui accompagne cette exposition itinérante.

Yves Dubosc

- Du mardi au samedi **jusqu'au 29 août 2010**, visites guidées les mercredis, samedis et dimanches de 12 h à 12 h 30.
Renseignements sur www.argiles-expo.org et www.palais-decouverte.fr

Livres



**Pierre Curie
Correspondances**

K. Blanc

735 p., 40 €

Éd. Monelle Hayot, 2009

Ce livre se présente avec une couverture lumineuse, détail de La fée Électricité réalisée par Raoul Dufy pour l'Exposition internationale des arts et des techniques de 1937. Karin Blanc a réuni et annoté (origine, biographie du destinataire ou des personnes citées, circonstances), avec des collaborations, près de 500 lettres reçues et écrites par Pierre Curie (1859-1906), la plupart encore inédites. S'il n'est pas rare de mettre la main sur un lot de lettres conservées par leur destinataire, avoir réussi à joindre les lettres avec les réponses, dispersées chez des héritiers et dans de nombreux fonds d'archives d'Europe et des États-Unis dont la liste figure en annexe, est le fruit d'une patiente recherche et d'une passion que l'auteur nous fait partager. Présentées dans un ordre chronologique, ces lettres dessinent une biographie de Pierre Curie. L'auteur souligne cette biographie en groupant les lettres en treize étapes introduites par un court exposé du contexte dans lequel elles se lisent.

On trouve en annexes une chronologie de Pierre Curie, un choix bibliographique, quelques lettres adressées à Marie après la disparition de Pierre et le témoignage de Georges Urbain à Irène sur ses parents, une liste des documents, un index des noms de personnes dans lequel est aisément repéré l'emplacement des notes biographiques ajoutées par l'auteur. Des portraits et photographies de lieux et de documents complètent le texte.

Une correspondance est évidemment plus vivante que des rapports scientifiques convenus et ces lettres ont un intérêt certain pour l'histoire des sciences ; elles fixent ce qui est dû en propre à Pierre Curie dans l'histoire de la radioactivité ; elles dépeignent aussi des caractères, une époque, des réseaux et la vie quotidienne des Curie et de leurs amis. Ces lettres explicitent spécialement, pour la première fois, les négociations menées par Pierre Curie avec les autorités austro-hongroises et la direction de la mine de Sankt Joachimsthal pour se procurer des résidus de minerais uranifères, et ses démarches infructueuses pour obtenir des politiques français un laboratoire.

Cette correspondance a permis à K. Blanc de lever le voile sur deux inconnues : comment, par qui, pourquoi Marie Curie a-t-elle été écartée d'abord, puis associée au prix Nobel 1903, et quel mécène Pierre Curie a-t-il sollicité en 1906 pour le « laboratoire rêvé » ?

La période 1859-1890 s'ouvre sur une courte biographie de Pierre Curie ; elle ne contient que trois fragments de son journal (1879, 1881) et un extrait de lettre à la belle-fille de son ancien professeur privé, prétexte à présenter en note ce maître attachant et sa famille. L'auteur intitule la période 1890-1892 « Le refus de certains honneurs » (trois lettres à Paul Schützenberger et Louis Olivier), Curie ne refuse pas les prix, médailles et cooptations d'institutions scientifiques. On a treize lettres de 1892 à 1894 (Georges Gouy, Charles Soret, Charles-Édouard Guillaume, qui seront avec Georges Urbain des « amis très proches » et très fidèles, et huit lettres à Lord Kelvin technico-scientifique sur le « quartz piézoélectrique »).

De 1894 à 1898, Marie remplit la vie de Pierre ; se glissent en marge des lettres d'André Broca (optique), deux lettres à Albert Bazille (au sujet de leur santé ou de leurs vacances), lettres de l'industriel René de Matharel, lettres aux amis déjà cités, lettre de Charles Friedel (sur les raisons du succès ou de l'échec d'une candidature), correspondances avec Henri Becquerel, Eugène Demarçay, Marcelin Berthelot. En 1898-99, les époux Curie sont à la recherche d'une source pérenne d'uranium. Dans une courte introduction, K. Blanc mentionne l'histoire de Sankt Joachimsthal, le devenir de la mine et de la ville. Ici se trouve la correspondance avec Eugène Demarçay au sujet de l'identification spectroscopique du radium. Pierre Curie confie à Guillaume ses interrogations sur la nature des rayons uraniques.

En 1899, les époux Curie doivent faire face à la concurrence de Friedrich Giesel, tandis qu'Henri Becquerel cherche à faire taire les rappels insistants des expériences de Niépce de Saint-Victor effectuées « sous le regard de Chevreul », par de nombreux physiciens et photographes, français et étrangers (parmi lesquels Silvanus P. Thomson). La lettre de Pierre Curie à Charles-Édouard Guillaume du 25 décembre 1899 montre que les Curie n'ont pas cherché à connaître le rôle précurseur de Niépce de Saint-Victor dans la découverte des rayons uraniques, 40 ans avant Becquerel. Niépce obtenait, à distance et plus de six mois après l'insolation, l'impression

d'une plaque photographique par du carton et des étoffes imprégnés « d'azotate d'urane » préalablement insolés, puis conservés à l'obscurité ; il observait des effets similaires, beaucoup plus faibles, avec d'autres substances (acide tartrique), comme Henri Becquerel (avec le sulfure de calcium). Mais il considérait « l'azotate d'urane » comme la substance la plus active. Becquerel qui désirait garder la primauté de la découverte prêtait faussement à Niépce la conclusion contraire, acceptée ici sans vérification par Curie. Les hypothèses formulées à l'époque de Niépce (notamment celle de Chevreul) auraient pu mettre les Curie sur la voie d'une interprétation qui sera finalement formulée en 1904 par Soddy (prix Nobel 1921).

Pour 1900, année de la candidature de Pierre Curie à l'Université de Genève et du Congrès international de physique à Paris, l'auteur a retrouvé une cinquantaine de documents ; les années 1901-1902 ne sont pas moins riches avec 65 documents. Elle a groupé les lettres de quelques élèves et préparateurs : Jacques Danne et Albert Laborde ; deux élèves étrangers, George Jaffé et William Duane, qui conserveront des relations avec Marie Curie ; Paul Langevin, Georges Claude et Georges Urbain par lequel les Curie sont entrés en contact avec la comtesse de Greffulhe, spirite, mélomane et mécène.

Une lettre de Berthelot au président du comité Nobel de physique (22 octobre 1902) inaugure la correspondance relative au Nobel. Berthelot ne propose qu'Henri Becquerel. Il croit pouvoir interpréter les effets du radium par une action chimique (lettre du 10 novembre 1902). L'auteur établit ici le rôle d'Henri Poincaré (et de son ami et condisciple Henri Becquerel) dans la proposition française. Elle est bien émouvante la lettre de Pierre Curie, qui demande à Poincaré qu'on ne le sépare pas de son épouse : « *C'est elle qui a eu le courage d'entreprendre la recherche chimique des éléments nouveaux [...]* ».

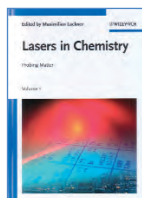
La correspondance des années 1903-1906 témoigne de l'activité ardente et infructueuse déployée par Pierre Curie pour se faire attribuer un laboratoire. En 1905, les Curie participent à l'intérêt des savants pour le spiritisme.

Il est évident que les lettres adressées à Marie ou à ses amis après l'accident mortel de Pierre avaient leur place dans cet ouvrage qu'elles clôturent.

En résumé, le livre de Karin Blanc, dans une édition très agréable et d'un prix raisonnable, qui met sous les yeux

du lecteur les documents eux-mêmes, constitue un modèle et une source indispensable, non seulement pour ceux qui s'intéressent aux Curie et à leur époque de refondation des sciences physiques, mais pour tout scientifique et tout formateur désireux de réfléchir à la marche des sciences.

Josette Fournier



Lasers in chemistry

M. Lackner (ed.)

2 vol. : 695 et 772 p.

265 €

Wiley-VCH, 2008

Cet ouvrage présente en deux volumes l'immense potentialité des lasers en chimie aux frontières avec la physique, la science des matériaux, la biologie et la médecine. Le premier volume met l'accent sur l'analyse par laser de la composition et des propriétés de systèmes chimiques divers, le second montre comment la lumière laser peut agir sur ces propriétés et transformer la matière. Rédigés par une cinquantaine d'experts en optique laser et sciences moléculaires, ces volumes s'adressent aux étudiants désireux d'acquérir une connaissance globale des nombreuses applications des lasers en recherche fondamentale et dans l'industrie, aux enseignants en chimie physique et chimie analytique, et aux chercheurs spécialisés.

Le volume 1, « Probing matter », est dédié à la mise en œuvre des lasers dans différentes méthodes de caractérisation, analyse et diagnostic de milieux divers (gazeux, solides, liquides, biologiques) plus ou moins complexes, réactifs en évolution ou non. Une première partie relativement brève est consacrée aux rappels fondamentaux du fonctionnement des résonateurs laser, ainsi qu'à une

description succincte des lasers principaux et aux questions de sécurité liées à leur utilisation. La deuxième partie est constituée de vingt chapitres indépendants, avec de nombreuses illustrations, le plus souvent en couleur, et de références bibliographiques. Chaque chapitre décrit les bases théoriques et expérimentales des méthodes optiques auxquelles les lasers sont associés pour le sondage de milieux atomiques ou moléculaires, l'analyse de leurs composants chimiques, le suivi temporel de leur réactivité éventuelle et la caractérisation des espèces instables menant aux produits finaux. Dans un ordre un peu chaotique, les méthodes décrites vont de la spectroscopie d'absorption électronique et vibrationnelle non linéaire, multidimensionnelle, à diverses méthodes de spectroscopie de fluorescence, spectroscopie Raman, de masse, photoacoustique, spectroscopie de plasma induit par laser, de lentille thermique, spectroscopie à haute résolution spectrale, pour ne citer que quelques exemples. Un chapitre est consacré au façonnage d'impulsions femtosecondes pour le contrôle cohérent de réactions. D'autres chapitres décrivent des méthodes d'analyse et de diagnostic par laser utilisées pour le suivi de concentrations, de température, de flux de particules (absorption, désorption, ionisation, LIDAR, anémométrie, combustion). Le foisonnement des présentations, chacune guidée par l'expertise de ses auteurs, traduit bien la grande diversité des applications des lasers aujourd'hui, en chimie physique et analytique, dans les laboratoires comme dans l'industrie. Comportant un grand nombre de références bibliographiques, chaque chapitre guide également le lecteur vers des lectures complémentaires pour un apprentissage spécialisé.

Le volume 2, « Influencing matter », est dédié à l'action des lasers sur les systèmes chimiques et aux applications qui en résultent au quotidien dans notre société. Une vingtaine de chapitres d'experts constitue la première grande partie, traitant du déclenchement par laser de réactions chimiques ou de modifications permanentes ou temporaires de propriétés et de structures du milieu soumis à l'irradiation laser. Là aussi, le foisonnement d'exemples convainc le lecteur de l'immense impact des lasers en sciences fondamentales comme dans l'industrie. Sans faire une liste exhaustive de tous les chapitres, on peut citer : le suivi détaillé du mécanisme de réactions photoinduites par laser à différentes échelles de temps, de la nanoseconde à la femtoseconde, voire de leur contrôle, de la formation photoinduite de nanoparticules ou de nanostructures contrôlées par ablation laser, de la photoinitiation de polymères à leur gravure, du façonnage de matériaux photocatalytiques à la photocatalyse de polluants, de l'enrichissement isotopique, de la formation de plasmas, de l'allumage par laser de moteurs à combustion, des procédés micro-ondes, de la photothérapie dynamique du cancer. Suivent cinq chapitres regroupés dans une partie intitulée « Applications », qui traitent plus particulièrement de l'impact des lasers dans notre quotidien avec les lasers pour les procédés de fabrication et de traitement, de surface par exemple ; les lasers en biologie pour l'étude des tissus, la tomographie, les microdissections, etc. ; pour le diagnostic médical, la microscopie, l'ablation et la dentisterie ; pour le diagnostic et la conservation du patrimoine. L'ouvrage se termine par une partie consacrée à l'histoire de l'évolution des lasers et de leur apport, sous forme d'un tableau chronologique, avec références à l'appui, suivie d'une analyse des tendances actuelles de leur utilisation. Enfin, le lecteur est conduit à travers une liste de prévisions quant à l'évolution future des applications décrites dans ces volumes.

Monique Martin

Retrouvez la suite de cette rubrique sur www.lactualitechimique.org, en téléchargement libre sous format pdf via le sommaire en ligne de ce numéro.

Vous y trouverez les analyses de *Chitine et chitosane – Du biopolymère à l'application*, et de *Drug metabolism – Chemical and enzymatic aspects*, faites par Hafid Belhadj-Tahar.

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



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

N° 921 (1) (février 2010)

- Méthode de Gran : applications aux titrages acido-basiques, par L. Lopes.
- Enseignement, culture scientifique et technologique : quelques exemples pratiques, par M. Pierlot-Simon, A. Deleuze, B. Lachaud, N. Hervé.
- Dosage d'un vinaigre : comment obtenir les courbes théoriques $\text{pH} = f(\text{Vb})$?, par L. Heinrich, A. Heinrich.
- Propositions pour la maitrise, par D. Rousseau, S. Sourisseau.

N° 921 (2) (février 2010)

- Corrigés des concours 2009 : agrégation de sciences physiques (concours externe et interne) et CAPES de sciences physiques (concours interne).

N° 922 (mars 2010)

- Le poids de l'air, le choc des molécules : quel rapport ?, par L. Viennot.
- Les programmes de sciences physiques au lycée, par J.-C. Kraemer.
- Un chimiste peu connu : Alfred Nobel, par A. Mathis.

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

Chimie et alimentation : un mariage sous surveillance

Paul Rigny

Le but de la Fondation de la Maison de la Chimie, par ses colloques « La Chimie et... », est de contribuer à rendre visible l'importance qu'a la chimie, sans que l'on en ait suffisamment conscience, dans la vie des citoyens de ce qu'on appelle « les pays développés ». L'idée, bien intentionnée, est que s'ils réalisent mieux cette importance, ils comprendront mieux les activités des chimistes et soutiendront la place de la chimie dans l'enseignement, dans la recherche, comme bien sûr dans le secteur économique.

Cette intention profonde étant posée, on voit la hardiesse qu'il y a eu à choisir le thème « Chimie et alimentation » car, s'il y a un domaine où le mouvement premier est de refuser l'entrée à la chimie, c'est bien celui de son assiette : on veut du « naturel ». Que le public soit vigilant en la matière s'est vivement démontré une fois de plus par le succès spectaculaire (960 présents) du colloque « *Chimie et Alimentation pour le bien-être de l'Homme* »⁽¹⁾ organisé par la Fondation avec la collaboration de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) à Paris le 7 octobre 2009 !

De la chimie pour les aliments : vraiment un scandale ?

Pour prendre les réactions instinctives de front, pour éloigner un instant le consommateur de ses « préjugés », la première conférence plénière, organisée autour d'un débat sur « la recherche de l'équilibre entre les risques et bienfaits » apportés par la chimie dans l'alimentation a d'emblée voulu fournir des données, des informations précises permettant de se forger une opinion personnelle en réponse aux interrogations affirmant la nécessité, surtout, de ne pas conclure sans réfléchir ! Les grands thèmes de la journée sont déjà apparus au cours de cette table ronde. Quelques idées-forces :

- Oui, la chimie intervient dans la chaîne alimentaire. Elle intervient même à tous les stades, à commencer par celui de

la production des matières agricoles et jusqu'à celui de la fabrication de l'aliment, de son conditionnement et de sa conservation (figure 1). Oui elle intervient et il ne peut en être autrement car c'est grâce à elle que l'on répond au besoin de nos civilisations citadines, si éloignées du jardin ou de la ferme des générations antérieures. Comment nourrir quelques milliards d'individus sans engrais et sans produits phytosanitaires ?

- La préoccupation de la sécurité sanitaire est omniprésente dans toute la chaîne alimentaire. Les réglementations nationales ou européennes sont fortes et rigoureusement contrôlées, avec la conséquence qu'elles structurent toute la branche industrielle impliquée. L'étude scientifique des dangers et des risques constitue un axe important des activités du secteur agroalimentaire, poussé en France par les efforts du secteur public – l'AFSSA (Agence française de sécurité sanitaire des aliments), les organismes de recherche (en particulier l'INRA (Institut national de la recherche agronomique) et l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) – qui n'est pas vraiment spécialisé dans le domaine, même si un groupe travaille sur les perturbateurs endocriniens, mais plutôt dans la santé humaine et animale), ainsi que l'ANR (Agence nationale de la recherche) par ses programmes incitatifs.

Même si cela n'a pas été explicitement exprimé, peut-être la chute constatée des intoxications – au botulisme et autres concernant les fromages à pâte molle notamment – semble bien démontrer l'efficacité de la surveillance.

- Le comportement du consommateur est moteur dans toute la branche, que ce soit au niveau des réglementations ou des stratégies industrielles. Des travaux scientifiques l'ont pris pour objet *via* des études psychophysiologiques ayant pour objectif de caractériser par exemple les facteurs de la perception mais aussi la construction des habitudes. Ces approches sont aussi celles par lesquelles arrivent les dérives, car on sait modifier (influencer ?) le goût des



Figure 1 - La chimie intervient à tous les stades dans la chaîne alimentaire : de la production des matières agricoles jusqu'à la fabrication de l'aliment, de son conditionnement et de sa conservation.

© Fotolia.com/Chris Gaillard, Lemonade et Shock (de gauche à droite).

consommateurs et les amener de leur orgueilleux « je mange comme je pense » au triste « je mange comme on m'a dit de penser » – au grand bénéfice de grosses multinationales (Pierre Feillet*, Académie des technologies).

La potion magique existe... C'est le chocolat !

D'où vient donc cette réputation sulfureuse ? Excellent au goût, pousse-au-crime, le chocolat (noir) serait à éviter par les gens raisonnables ! Heureusement, vient la science et viennent les nutritionnistes (Michel Barel*, CIRAD). Ils nous le démontrent comme antioxydant – donc élixir de jeunesse – par ses polyphénols, efficace contre le mauvais cholestérol grâce aux qualités de l'acide oléique de sa partie grasse (approchez, les cardiaques !). Mauvais pour la ligne ? Nullement, car ses lipides sont des triglycérides, peu assimilés par le corps humain.



Riche en magnésium et en molécules proches des endorphines, le chocolat est un tonifiant et euphorisant !
© Wojciech Gajda-Fotolia.com.

Alors : énergétique (sucres lents) et, grâce aux endorphines, tonifiant, psychostimulant et même euphorisant, tout y est : c'est bien la potion magique ! Rien ne doit vous retenir d'en consommer... sauf si vous êtes diabétique.

Comment garantir la non-toxicité des aliments ?

Le citoyen des pays développés n'est pas prêt à pardonner la moindre faute en matière de sécurité des aliments. Évidemment traditionnelle, cette exigence est devenue catégorique à l'heure où se développe le culte de la nature, de la santé « zéro défaut » pour les individus, ainsi que de plus en plus pour l'environnement. Les méthodes les plus modernes de gestion des risques sont appliquées par les parties prenantes sous la surveillance de l'AFSSA dont la vice-présidente, Valérie Baduel*, a expliqué l'organisation du système d'expertise. Un travail scientifique de grande ampleur se déploie, tant dans le secteur public (INRA par exemple) que chez les industriels, pour démonter les causes possibles de toxicité et mettre en place les meilleures techniques de fabrication des aliments. La procédure exigeante de l'autorisation de l'utilisation d'une nouvelle substance dans la chaîne alimentaire d'un nouvel aliment se compare maintenant, en ampleur et en formalisme, à celle de l'autorisation de mise sur le marché d'un nouveau médicament : fréquemment une durée de quinze années, un budget de recherche chez les industriels qui atteint 10 % du chiffre d'affaires (Vincent Gros*, BASF Agro SAS). Sans rentrer dans les détails techniques des informations données par les conférences, notons que :

- Le domaine alimentaire, contrairement à d'autres (comme le domaine médical), refuse de prendre en compte l'équilibre inconvénients/avantages : un risque même faible et compensé par un avantage est cause de rejet.
- Les progrès considérables que connaît depuis quelques années la compréhension de la « chimie du vivant » – c'est-à-dire des phénomènes chimiques qui se déroulent dans les organismes vivants et en expliquent le fonctionnement – sont utilisés pour comprendre la métabolisation des nombreuses molécules des nutriments, pour les études de toxicité, les effets sur la santé, entraînant une révolution dans les méthodes scientifiques employées (Marie-Josèphe

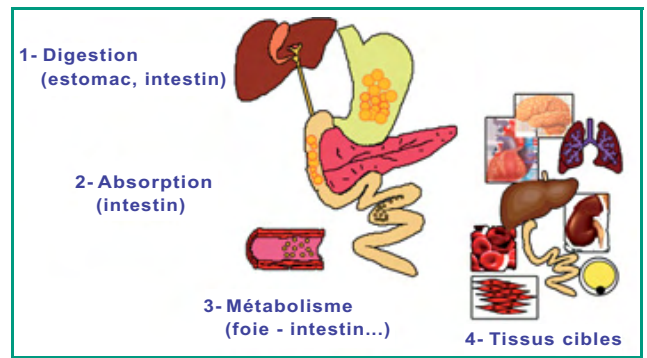


Figure 2 - Les scientifiques cherchent à suivre la déconstruction *in vivo* des aliments au cours de la digestion et à pister directement le couplage au métabolisme qui en résulte.

Amiot-Carlin*, INRA). Plus précisément, il s'agit de suivre la déconstruction *in vivo* des aliments au cours de la digestion et de pister directement le couplage au métabolisme qui en résulte (figure 2). De plus en plus, les études de nutrition font appel à de nouvelles approches utilisant des techniques analytiques très performantes (sur l'homme, l'animal ou les cellules) qui sont complétées par des méthodes théoriques élaborées de modélisation des phénomènes sur ordinateurs et de validation des résultats scientifiques. Dans ces domaines, les laboratoires industriels sont à l'écoute des recherches les plus récentes de l'université et des organismes de recherche nationaux et internationaux.

- Ces études, si complètes soient-elles, se heurtent à des limites, mais ces limites évoluent à la vitesse de l'évolution des méthodes analytiques : on détecte aujourd'hui couramment des concentrations de molécules de l'ordre du picogramme par litre (10^{-12} g/L), soit mille fois moins qu'il y a seulement une décennie ; de même, un mélange de cent composés chimiques peut aujourd'hui être analysé en un seul enregistrement. Ceci multiplie considérablement le nombre des questions posées au scientifique, la complexité des interprétations des phénomènes, mais la « métabolomique » est une discipline nouvelle qui permet de distinguer les « signatures métaboliques » spécifiques de chaque état de santé ou de risque, lesquelles peuvent être modulées par des facteurs environnementaux comme l'alimentation.
- En matière de toxicité alimentaire, on étudie aujourd'hui la question de la présence de « très faibles quantités » dans l'organisme (Jean-Pierre Cravedi*, INRA) et on doit apprendre à connaître l'effet à long terme de petites doses de composés toxiques, soit des composés phytosanitaires, soit des composés naturellement présents dans les aliments, soit ceux dus à la présence de micro-organismes et ceux qui se forment lors des transformations culinaires dans l'industrie ou dans les foyers. Cette situation, bien connue dans d'autres domaines sous le nom d'« exposition aux faibles doses », est une des plus irritantes puisque, toute science étant entachée d'incertitude, certaines questions resteront sans réponse. Mais le « public » parfois n'admet pas l'absence de conclusion... ceci conduit à des problèmes d'autres natures, sociologique ou politique.

Pourquoi se mêler du comportement du consommateur ?

Pourquoi décide-t-on de manger un fruit plutôt qu'un légume, une viande plutôt qu'un fromage ? On devine bien que la réponse simple « parce qu'on en a besoin à ce

Et la gastronomie ?

On ne parle pas en France d'agroalimentaire sans se souvenir de sa gourmandise. Les « produits », c'est bien, la « fabrication des aliments » pour que l'on puisse faire son marché, c'est bien. Mais on ne va tout de même pas oublier les « recettes ». Les traditionnelles, qui n'ont pas attendu la science pour être mises au point, et les nouvelles : qu'est-ce que l'avenir nous réserve ?

Hervé This* (INRA) a livré un aspect de sa philosophie. Un « attendu » d'abord : il y a la science – et la chimie en est une passionnante – et il y a les applications de la science (comme disait Pasteur – aujourd'hui, on dirait plutôt la « technologie »). En l'occurrence, la cuisine serait une « technologie ». On sent qu'Hervé This, qui se ressent d'abord scientifique, chimiste, introduit une certaine hiérarchie entre ces deux aspects : « vive la chimie ! ». Et la philosophie : 1) l'analyse des goûts permet au scientifique de cerner le « principe actif » (pas seulement la molécule, également la texture, voire l'aspect) ; 2) ce « principe actif », on sait le fabriquer dans toute son intensité – dans un aliment, fruit, légume ou viande, il y a beaucoup de « remplissage », composants qui n'ajoutent rien à l'aliment – ; 3) il faut que le cuisinier dispose de sa gamme de « principes actifs » préparés isolés ; les capacités de son imagination seront alors décuplées. Attention les gastronomes !

Lors du colloque, un déjeuner-démonstration a été servi. Pas sûr qu'il ait d'emblée convaincu tout le monde, mais voici un extrait du menu (pour les recettes, s'adresser à la Maison de la Chimie) :

- Le plat : volaille en tendreté, poudre de poulet grillé, paré de volaille et demi-glace de légumes.

- Le dessert : jeu de chocolat dans un verre.

moment là » n'est pas satisfaisante, qu'il y a là beaucoup plus une interrogation sur le comportement de l'individu. Mais pourquoi faut-il déployer des efforts scientifiques sur cette question ? Une première réponse est : « parce que c'est intéressant ! ».

Simplifier une question complexe pour l'étudier est une démarche classique. Sabrina Krief* et Claude-Marcel Hladik* (Muséum national d'histoire naturelle), pensant que les hommes étaient plutôt complexes, sont allés avec leurs connaissances d'éco-anthropologie et d'éthologie étudier les primates, en l'occurrence les chimpanzés. Comprendre la sélection qu'ils ont faite parmi les milliers d'espèces végétales au milieu desquelles ils vivent met certes en relief sa pertinence au niveau de l'équilibre des apports caloriques, mais aussi les facteurs « santé » (pansement digestif des terres rouges, vermifuges, écorce soignant le *Plasmodium falcifarum*, etc.). Mais les expérimentations mettent en évidence des facteurs d'une nature plus complexe annonçant les comportements humains et où intervient par exemple la perception gustative. L'évolution des espèces et leur alimentation sont présentées en relations dialectiques et l'on appréciera cette théorie qui explique que la cuisson des aliments (ils avaient découvert le feu !) ne pourrait être dissociée de la diminution de la taille des mâchoires et du développement du cerveau – c'est-à-dire du passage du primate non humain à l'*Homo*.

Quoiqu'il en soit, le ton est donné. Il va bien s'agir maintenant de se tourner vers la compréhension du sensoriel : le goût, le visuel, le toucher. L'aliment ne se résume pas à la somme de ses composantes moléculaires. C'était pourtant la réaction d'un chimiste aussi célèbre que Marcelin Berthelot qui, frappé de la puissance de la science chimique de l'époque, appelait de ses vœux et promettait aux générations futures une alimentation « par pilules » pour les libérer d'insupportables tâches pratiques. En fait, les stimuli causés par la prise alimentaire dépendent largement de la texture de l'aliment, qu'on peut relier à l'environnement moléculaire des composants actifs. De telles corrélations sont à étudier car le

plaisir qu'on trouve à se nourrir joue un rôle physiologique et appelle, pour être compris, tout un pan de la biologie-neurobiologie encore peu connu, potentiellement très fécond.

Les recherches se dirigent ainsi vers l'étude du procédé de fabrication des aliments dans une démarche d'ingénierie : élaborer un aliment, c'est construire les conditions thermodynamiques, physiques, chimiques, biologiques et physico-chimiques qui installent durablement des attributs attendus du produit qui sera ingéré, mais définir et maîtriser le procédé d'élaboration est tout aussi important (Gilles Trystram*, Agro-ParisTech). La nature et la quantité des composants à mélanger, les conditions du mélange (température, agitation, etc.) sont les paramètres qu'il faut varier pour comprendre les propriétés du produit-aliment final telles que la physico-chimie permet de les caractériser (figure 3). Ainsi la microstructure du produit (la texture), dont dépend largement la qualité organoleptique est-elle étudiée avec les méthodes modernes de la physico-chimie (études de diffraction et diffusion du rayonnement par exemple). Il en est de même de la couleur des aliments, propriété importante pour le consommateur mais dont la maîtrise requiert la compréhension des transformations chimiques intervenant au cours de la conservation.

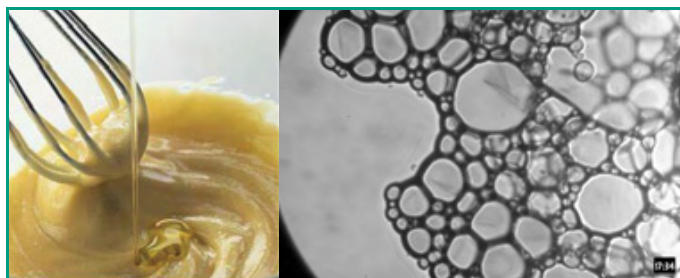


Figure 3 - La mayonnaise est typiquement un exemple de préparation alimentaire exigeant une maîtrise de la physico-chimie d'un mélange complexe qui répond aux besoins en matière de texture, goût, stabilité et conservation.

Mais au-delà de la satisfaction du scientifique, l'étude du comportement apporte un outil majeur et structurant aux industriels, car il peut aussi permettre d'influer sur les habitudes alimentaires si cela est souhaité.

La construction des aliments

Au risque de choquer les naïfs, il faut bien affirmer que beaucoup d'aliments accessibles au consommateur sont issus de l'industrie alimentaire, qui effectue des transformations – fussent-elles celles de produits naturels – qui permettent leur transport et leur conservation. Nulle surprise alors de voir une démarche d'ingénierie se mettre en place : l'étude des propriétés chimiques et biochimiques des constituants des aliments (sous le rapport de la toxicité et de la conservation), des propriétés organoleptiques (liées à leur texture par exemple) ainsi que de l'aspect (lié à la couleur par exemple, figure 4), qui vont déterminer le comportement des consommateurs permettent la démarche d'ingénierie inverse. On définit l'ensemble des propriétés d'un aliment-cible et on remonte à la définition des constituants et du procédé qu'il faut mettre en œuvre pour obtenir le résultat recherché : la science de l'aliment est rattachée aux « systèmes moléculaires organisés » et les aliments sont un bel exemple de systèmes nanostructurés. Ce schéma reste idéal, mais les progrès de la science alimentaire le font tout



Figure 4 - La couleur joue un rôle majeur dans la reconnaissance des aliments par le consommateur : il nous semble naturel que la confiture de fraises soit rouge, que l'on puisse distinguer les bières brunes des blondes ou des rousses, et nous sommes d'autre part habitués à ce que le caramel soit de couleur brune.

© Fotolia.com/Carmen Steiner, Volff et Markus Hofmann (de gauche à droite).

de même entrer dans les pratiques de l'industrie (Monique Axelos* et Marc Anton*, INRA).

On devine que les critères adoptés pour ce qui est des propriétés finales des produits sont nombreux, complexes et peu accessibles au consommateur. Celui-ci parle plutôt de la « qualité » d'un aliment. Si le mot est simple, le concept en est délicat, ainsi qu'il a été analysé par Xavier Leverve* (INRA), car très relatif. L'alimentation « de qualité » d'un esquimau (qui ne mange que du gras) n'est pas celle de l'indien (qui est végétarien). Il est trompeur d'attribuer une échelle de qualité au composant d'un aliment, car la qualité de l'aliment est celle d'un mélange complexe et dépend non seulement de la nature des composants individuels mais aussi de leurs quantités relatives et de leur organisation à l'échelle moléculaire et nanométrique (en langage à la mode). Même dans le langage, le terme de « qualité » est ambigu : il peut désigner la caractéristique objective du produit ou être associé à une échelle de valeur ; dans l'industrie, « la qualité » désigne la démarche où toutes les étapes d'un processus sont conformes à des procédures établies (les normes ISO). En pratique, on trouvera dans la réglementation la qualité d'origine, la qualité nutritive, la qualité sensorielle (aspect, arôme, saveur, texture, arrière-goût) et l'obligation d'un étiquetage qui renseigne le consommateur pour guider son achat.

Le travail de l'industrie agroalimentaire pose le délicat problème des additifs alimentaires (Gérard Pascal*, INRA) dans lequel la chimie est directement concernée car il s'agit de molécules d'origine naturelle ou de synthèse. Que le chiffre d'affaires mondial relié aux additifs de saveur et d'arôme soit passé de 4 milliards de dollars en 1980 à 20,5 en 2008 donne une idée de l'ampleur de la question. L'emploi croissant des additifs, donc de la chimie par les industriels de l'alimentation, fait l'objet de procès d'intention de la part d'associations de consommateurs. Ceci concerne le chimiste qui se trouve alors au centre des mises en cause. La raison « officielle » de cet accroissement, c'est l'évolution des pratiques alimentaires dans le monde dont il faut se féliciter car le « citoyen du monde » se porte mieux qu'autrefois. Cependant, des soupçons sur l'innocuité des additifs sont exprimés alors même que la sévérité des autorisations d'utilisation des substances dans les aliments devrait rassurer. Mais il y a un autre, et grave, soupçon, celui de les voir jouer un rôle pernicieux : les additifs serviraient à modifier le goût du consommateur pour qu'il achète davantage et plus cher. Des expériences montrent que les consommateurs habitués aux rehausseurs de goût n'apprécient plus le produit naturel, que l'emploi excessif d'édulcorants, d'arômes (comme la vanilline, principal arôme de la vanille, qui est l'additif alimentaire le plus fabriqué au monde) ou d'additifs acides (comme le citron) agit dans le

même sens. En comparaison, la peur de certaines associations devant l'utilisation de « molécules chimiques » au lieu de « produits naturels », outre qu'elle apparaît comme totalement erronée au scientifique (une molécule est une molécule, Pierre Feillet*), laisse échapper de réelles causes de souci. Récemment, on a vu se généraliser les « allégations-santé » par lesquelles on fait des déclarations au consommateur sur l'effet du médicament sur la santé (produits amincissants, vitalisants, anti-cholestérol, anti-carences) : encore une dérive, semble-t-il, car bien rares sont les études qui ont confirmé la réalité de ces effets.

De l'image de la chimie au développement de la chimie dans l'agroalimentaire

Au-delà des informations passionnantes à plus d'un titre qu'on acquiert en regardant la chaîne agroalimentaire sous l'angle de la chimie, il y a lieu de se souvenir de l'objectif premier de la Fondation de la Maison de la Chimie en organisant ce colloque : favoriser l'acceptation de la chimie par nos concitoyens en la faisant mieux connaître et voir comment le thème « chimie et agroalimentaire » y contribue.

Une distinction doit d'emblée être posée : la « chimie d'observation » ne peut être contestée, mais la « chimie d'intervention » peut l'être et l'est dans une large partie du public. Dans le sujet qui nous intéresse ici, la chimie-science d'observation a fait des progrès considérables au cours des dernières décennies. Il s'agit des progrès inimaginables rappelés plus haut de l'analyse chimique – détection de traces et ultra-traces, résolution de mélanges complexes – ; qui ont permis ceux de la chimie du vivant et ouvrent la voie (encore longue) vers la compréhension totale du métabolisme. On ne peut, avec du recul, qu'être frappé devant l'incroyable complexité du vivant et l'extrême sophistication des mécanismes qui régulent son fonctionnement, et admirer le degré de compréhension auquel les scientifiques sont déjà parvenus, en particulier par la chimie, même si bien évidemment il s'agit d'un domaine qui est toujours plus sollicité et toujours en évolution.

Le problème est celui de la « chimie d'intervention ». Un exposé très complet (Pierre Stengel*, INRA) a montré comment les défis posés à l'agriculture dans le passé pour qu'elle puisse répondre à la demande mondiale n'aurait pas été relevés sans l'appel aux intrants chimiques (pesticides et herbicides). Le proche avenir, soumis aux nouveaux défis de préservation de l'environnement, appelle bien évidemment le développement d'intrants plus spécifiques ainsi qu'une plus grande économie dans leur gestion. Les progrès de la « chimie d'observation » ouvrent des perspectives positives à la réalisation de ces objectifs. La « chimie d'intervention » se trouve aussi dans la fabrication des aliments par les fameux additifs (voir plus haut). Un exposé sur la physico-chimie de la texturation des aliments (Marc Desprairies*, Cargill Texturizing Solutions) a montré le progrès que la science du dernier quart de siècle a fait faire à la compréhension de ces propriétés. La subtilité des effets (émulsifiants, gélifiants, épaississants) qu'on peut obtenir par la diversité des additifs employés (souvent d'origine naturelle – certaines algues par exemple, figure 5) peut être adaptée à une large palette de demandes. Tout annonce l'accroissement du recours aux additifs, qu'ils soient de texturation, d'arôme ou de goût (Patrick Étievant*, INRA), d'aspect ou de conservation. Les progrès de la « chimie

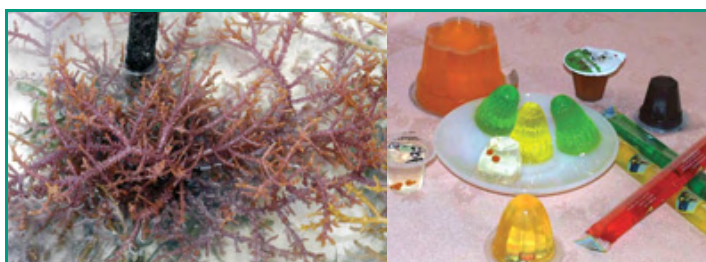


Figure 5 - Les carraghénanes, agents de texturation de type polysaccharides extraits d'algues, peuvent être utilisés pour fabriquer des jellies, ces desserts à l'eau, souvent très colorés, qui font les délices des enfants dans le monde entier (sauf en France !). © Algaebase/M.D. Guiry.

d'observation » seront sans nul doute mis à profit pour l'invention de nouveaux additifs pour ces propriétés, à l'instar de ce qui a été illustré pour les colorants (Sylvain Guyot*, INRA).

On a vu la force des contraintes qui pèsent sur l'industrie agroalimentaire quant à la sécurité de ses produits. On a compris également les contraintes du marché (poussé par la concurrence et les actionnaires), qui conduisent au constant renouvellement des produits offerts au consommateur et à une démarche de séduction-fidélisation de celui-ci. Mais ce qui reste permanent dans la chaîne agroalimentaire, on l'a dit mais il faut le répéter, c'est l'impératif catégorique du respect absolu de la non-toxicité des produits finaux. La maîtrise de la toxicité est devenue si importante, qu'elle a pris les dimensions d'un nouveau domaine scientifique – qui reste

encore largement à développer. Naguère élaboration systématique de fiches d'essais codifiés sur animaux de laboratoire, fiches qui ne prévoyaient que des situations types, peu nombreuses et diversement représentatives de l'exposition au danger, la toxicologie dispose maintenant des acquis et des promesses de la chimie du vivant, dans ses composantes « chimie d'observation » et « chimie d'intervention ». Un champ quasi infini s'ouvre alors aux études : toxicité de milliers de molécules, seules ou en « cocktails », appréciation de l'effet de la biodisponibilité des molécules, des doses absorbées alors que les réactions des individus sont largement spécifiques et ne peuvent être toujours généralisées.

S'il y a une conclusion unique à mettre en avant de ces réflexions, c'est que non seulement il faut se féliciter qu'il y ait de la chimie dans l'agroalimentaire, mais encore que le développement des recherches en chimie du vivant ressort comme une ardente obligation. Bien évidemment, les scientifiques sont prêts pour ces évolutions, mais l'industrie l'est aussi ainsi que le montre l'initiative « Corporate responsibility in the food industry » présentée lors des conférences de la profession, comme les conférences Anuga⁽²⁾ (voir la réunion de Cologne 2009 par exemple).

Notes

- * Intervenant au colloque.
- (1) Le programme est disponible sur www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-alimentation.
- (2) www.anuga.com

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 Spécial SCP	Quantité	Total
La Chimie et la Santé	18,05 €	X	=
La Chimie et la Mer	22,80 €	X	=
Frais de port*			
1 livre			
2 livres			
3 livres			
4 livres			
5 livres ou plus			
France métropolitaine	+ 4 €		
DOM et Europe	+ 7 €		
TOM et reste du monde	+ 9 €		
		Gratuit	+
TOTAL GÉNÉRAL			=

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

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

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande) **Date :** ____/____/____
 par carte bancaire : Visa Eurocard American Express **Signature :**

N° de carte : [.....]
Date d'expiration : ____/____ CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : [.....]

6 mai 2010

SFGP

Journée Innovation pour les industries de procédés

Nancy

• <http://www.sfgp.asso.fr>

9-12 mai 2010

FJS 2010

21st French-Japanese symposium on medicinal and fine chemistry

Kyoto (Japon)

• <http://www.fjs2010.com>

14-16 mai 2010

ESBOC 2010

44th European symposium on bio-organic chemistry

Gregynog (Royaume-Uni)

• <http://www.esboc.org>

16-21 mai 2010

École thématique CNRS

Catalyses, nouveaux milieux et intensification des procédés : des outils pour une chimie durable

Roscoff

• <http://www.et-c2p2i.univ-rennes1.fr>

16-21 mai 2010

WHEC 2010

18th World hydrogen energy conference

Essen (Allemagne)

• <http://www.whec2010.com>

18-19 mai 2010

FFC

Enjeux et compétitivité des nanomatériaux

1^{ères} Rencontres Chemstart'Up

Pau

• <http://www.chemstartup.com/enjeuxnano>

26-27 mai 2010

Journées Catalyse

Saclay

• <http://www.ilv.uvsq.fr/journeescatalyse/index.htm>

26-28 mai 2010

GFP 2010

40^e Congrès du Groupe Français des Pesticides

Banyuls-sur-Mer

• <http://www.gfp2010.fr>

28 mai 2010

Nanoparticles

Current knowledge in toxicity and pathology perspectives

Riom

• http://www.toxpathfrance.org/gen.php3?id_rubrique=112

1-4 juin 2010

Forum Labo & Biotech

Paris

• <http://www.forumlabo.com>

3-4 juin 2010

Demain... vers une chimie choisie

« La chimie pour le vivant... le vivant pour la chimie »

Lyon

Invité d'honneur : Barry Sharples, prix Nobel de chimie 2001

• <http://www.ttschem.fr>

3-4 juin 2010

Journées de printemps du Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences

Villeneuve d'Ascq

• <http://www.societechimiquedefrance.fr/photochimie-photophysique-et-photosciences-france.html>

10 juin 2010

Journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes

Grenoble

• <http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Journee-printemps-2010-Rhone-Alpes.pdf>

13-18 juin 2010

Environmental bioinorganic chemistry

Gordon research conference

Newport (RI, États-Unis)

• <http://www.grc.org/programs.aspx?year=2010&program=envbiochem>

14-16 juin 2010

Chemistry of the planets

Faraday discussion 147

Saint-Jacut de la Mer

• <http://rsc.org/FD147>

14-17 juin 2010

7th International symposium on chromatography of natural products

Lublin (Pologne)

• <http://www.pharmacognosy.org>

20-24 juin 2010

6th International congress on pigments in food

Budapest (Hongrie)

• <http://www.foodpigments2010.mke.org.hu>

20-25 juin 2010

Heterocyclic compounds

Gordon research conference

Newport (RI, États-Unis)

• <http://www.grc.org/programs.aspx?year=2010&program=heterocyc>

20-25 juin 2010

Inorganic chemistry

Gordon research conference and seminar

Biddeford (ME, États-Unis)

• <http://www.grc.org/programs.aspx?year=2010&program=inorgchem>

20-25 juin 2010

Noble metal nanoparticles

Gordon research conference

South Hadley (MA, États-Unis)

• <http://www.grc.org/programs.aspx?year=2010&program=noblemetal>

20-25 juin 2010

Summer school of calorimetry

Calorimetry and thermal methods in catalysis

Lyon

• <http://www.catalyse.cnrs.fr/CALO>

28 juin-2 juillet 2010

EUCHEM conference on organic free radicals

Bologne (Italie)

• <http://www.isof.cnr.it/biofreeradicals/Euchem.html>

30 juin-2 juillet 2010

RICT 2010

46th International conference on medicinal chemistry

Reims

• http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915320

29 août-3 septembre 2010

GECO 51

Journée du Groupe d'étude de chimie organique

La Grande Motte

Date limite des inscriptions : 15 mai 2010

• <http://event.enscm.fr/geco51>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique **Manifestations**.

Cérémonie amicale en l'honneur de Jean-Claude Brunie et Bernard Pierrelle

Deux collègues qui n'ont pas sollicité les suffrages des électeurs quittent leurs fonctions au Bureau de la Société Chimique de France à l'issue des élections du 13 novembre 2009. En effet, Jean-Claude Brunie et Bernard Pierrelle n'ont pas souhaité se porter candidats à son renouvellement. Après qu'ils soient restés respectivement quatorze et douze années en fonction au Bureau, leur départ est un événement, et le **président Olivier Homolle** a voulu que la Société leur marque sa reconnaissance par une cérémonie qui a réuni le 7 janvier 2010 les membres du Bureau et des représentants du Conseil d'administration et des sections régionales.

Olivier Homolle a d'abord exprimé à Jean-Claude Brunie et Bernard Pierrelle toute la gratitude qui leur est due pour les efforts constants qu'ils ont déployés pour le bénéfice de notre Association. On sait que ces efforts ont représenté pour eux une part majeure de leur temps et un dévouement dont nous ne saurions trop les remercier. Il a ensuite rappelé les grandes lignes de leurs carrières, qui permettent de mesurer la qualité de leur travail.

Ingénieur chimiste et docteur ès sciences, **Jean-Claude Brunie** débute en chimie de synthèse (dépôt d'une vingtaine de brevets – peroxydes, perborates organiques) une carrière qui se poursuivra dans le domaine de la mise au point et du développement de procédés industriels. Il collabore en particulier avec les professeurs Marc Julia, Pierre Potier et Georges Whitesides au MIT, et conduit l'industrialisation de la nouvelle synthèse de la vitamine A et celle du célèbre anticancéreux, le Taxotère®.

En 1995, il termine sa carrière comme directeur mondial (États-Unis, Royaume-Uni, France) des recherches Procédés et des recherches Industrielles pharmaceutiques de Rhône-Poulenc Rorer. Marc Julia lui propose alors de venir l'aider « quelque temps » rue Saint-Jacques comme secrétaire général de la Société Française de Chimie. Il restera en fait en fonction de 1995 jusqu'à 2009, soit sous cinq présidences, et conduira la plupart des événements majeurs dans la vie de la SFC/SCF, qu'il n'est pas inutile de rappeler ici :

- Négociation des contrats avec Wiley, à l'origine de la publication des premiers journaux européens (*EurJOC*,

EurJIC...), puis avec Springer (*Analytical & Bioanalytical Chemistry*).

- Signature d'accords bilatéraux avec les principales sociétés sœurs européennes, accordant des réductions de droits d'inscription aux manifestations qu'elles organisent.

- Organisation en 2007 à Paris de la rencontre internationale dite « C6 » entre les six sociétés savantes nationales de chimie représentant les États-Unis, le Japon, l'Allemagne, le Royaume-Uni, les Pays-Bas et la France.

- Simplification du découpage régional de la SCF.

- Renforcement des partenariats avec des sociétés sœurs, notamment la Société Française de Physique (SFP) et le Groupe Français des Polymères (GFP), conduisant à la création de divisions communes.

- Rédaction de nouveaux statuts (2007).

- En avril 2008, au terme de plus de deux années d'efforts, et en étroite collaboration avec Bernard Pierrelle, obtention de l'accord du Conseil d'État pour reprendre le nom de « Société Chimique de France ».

- Rénovation totale en plusieurs années du siège de la rue Saint-Jacques (locaux, électricité, téléphonie, câblage informatique...) qui permet de louer certains étages.

- Déménagement à la Maison de la Chimie.

Bernard Pierrelle, pour sa part, a été le trésorier de la société de 1997 à 2009. Diplômé HEC, expert-comptable, licencié en droit, il a fait toute sa carrière de près de 40 ans dans l'industrie chimique, accompagnant la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (SUCRP) dans l'évolution qui l'a conduite progressivement d'une compagnie multisectorielle à une société à dominante pharmaceutique (Aventis, devenue Sanofi-Aventis). Il a été le promoteur et le premier à mettre en place dans un groupe industriel mondial, en 1995, un système d'information comptable et de gestion basé sur le principe de la saisie unique de toute information économique primaire : outre l'unicité, la rapidité et la fiabilité des informations finales obtenues, ceci a conduit à la création d'une Direction du Contrôle économique, intégrant le contrôle de gestion et la comptabilité.

C'est en 1997, à l'issue de sa carrière

chez Rhône-Poulenc, qu'il est arrivé à la SCF pour succéder à Louis Cahuzac.

Pour Jean-Claude Brunie comme pour Bernard Pierrelle, Olivier Homolle souligne à nouveau le très précieux engagement dont ils ont fait preuve pour la SCF au cours de nombreuses années, toujours au service de tous et pour le bénéfice commun, et leur adresse les remerciements les plus vifs au nom du Bureau, du Conseil d'administration et de toute la SCF. Après respectivement quatorze et douze années passées au sein de la Société, ils nous disent tous les deux la quitter avec la satisfaction du devoir accompli, en étroite collaboration l'un avec l'autre, et plus particulièrement pour Bernard Pierrelle, celle de laisser une association financièrement saine avec un bilan en phase avec les principes comptables de base régissant les associations reconnues d'utilité publique, et pour Jean-Claude Brunie, celle d'avoir pu faire évoluer l'Association avec dynamisme. Satisfaction aussi d'avoir vu pendant cette période *L'Actualité Chimique* devenir le magazine de belle facture que nous connaissons, en quadrichromie et d'un intérêt scientifique reconnu par la communauté des chimistes.

Jean-Claude Brunie et Bernard Pierrelle soulignent que toutes leurs actions n'ont pu être réalisées qu'avec le concours et le soutien sans faille des présidents Marc Julia, Philippe Desmarescaux, François Mathey, Armand Lattes, sans parler de l'actuel président Olivier Homolle ; grâce également aux relations étroites entretenues en permanence entre secrétaire général et trésorier, et bien entendu grâce à l'aide précieuse des équipes de terrain et du personnel de la SCF. Ils expriment enfin leur conviction que la nouvelle équipe mise en place en novembre 2009 saura prendre la relève avec efficacité.

Remise de cadeaux, verre(s) de l'amitié et conversations amicales ont ensuite clos cette sympathique cérémonie qui, incidemment, nous a permis pour la première fois depuis le déménagement de la Société à la Maison de la Chimie, d'apprécier les ressources du « club de la chimie ».

Le Bureau de la SCF

En mai prochain : remise des Prix de la SCF

Une demi-journée sera consacrée à la remise des **Grands Prix** de la SCF (2008 et 2009) et des **Prix binationaux** franco-allemand (2008), franco-britannique, franco-italien et franco-polonais (2009). Cette demi-journée, organisée par le Bureau de la SCF, aura lieu le **jeudi 20 mai 2010** sur le site Jussieu de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris). Elle débutera à 13 h par une conférence de Gérard Férey montrant la beauté et l'utilité de la chimie, et sera suivie par la remise des prix aux lauréats qui feront une courte intervention sur un thème de leur choix, en rapport avec les travaux distingués. Elle se terminera à 17 h 30 par une réception au 24^e étage de la « Tour Zam » qui a été totalement rénovée.

Un bref rappel des lauréats :*

- Grands Prix de la SCF : **Janine Cossy** (ESPCI, Paris), Prix Le Bel 2009 ; **Andrew Greene** (Université Joseph Fourier, Grenoble), Prix Le Bel 2008 ; **Ludwik Leibler** (ESPCI, Paris), Prix Sûe 2009 ; **Jean Roncali** (Université d'Angers), Prix Sûe 2008 ; **Clément Sanchez** (UPMC, Paris), Prix Sûe 2009.

- Prix binationaux : **Gabriele Centi** (Université de Messine, ancien président de la Fédération européenne des sociétés de catalyse), Prix franco-italien 2009 ; **Marek C. Chmielewski** (directeur de l'Institut de Chimie organique PAN, membre de l'Académie des sciences polonaise), Prix franco-polonais 2009 ; **Martin Jansen**

(directeur du MPI de Chimie du solide, Stuttgart), Prix franco-allemand 2008 ; **Robin N. Perutz** (Université de York, président de la Dalton Division, Royal Society of Chemistry), Prix franco-britannique 2009.

• **Accès libre dans la limite des places disponibles** : il est donc demandé de s'inscrire dès à présent auprès du secrétariat de la SCF par courrier électronique.

secretariat@societechimiquedefrance.fr

* voir *L'Act. Chim.*, 2008, 323-324, p. 126 et 2009, 332, p. 63 et 333, p. 70.

Grands Prix et Prix binationaux 2010**Appel à candidatures**

Les nominations pour les Grands Prix Le Bel et Sûe, ainsi que pour les prix franco-allemand et franco-espagnol sont à soumettre dès à présent aux présidents des divisions scientifiques et sections régionales de la SCF, **avant le 15 mai 2010**.

Comme les années précédentes, les propositions seront examinées courant juin par un jury indépendant et ses conclusions seront présentées en Conseil d'administration qui statuera sur leur attribution.

• Modalités et renseignements :

www.societechimiquedefrance.fr/fr/les-prix-de-la-scf

Les prochaines manifestations de et avec la SCF

6-7 mai 2010

RCOM6**6^e Rencontres de chimie organique**

Marseille

De la chimie organique physique à la synthèse organique totale

• rcom6@univ-provence.fr
<http://sites.univ-provence.fr/rcom6>

17-20 mai 2010

GECat 2010**Journées du Groupe d'étude en catalyse**

Porquerolles

• www.gecat.fr

18 mai 2010

Georges Claude**Journée du Club Histoire de la chimie**

Paris

• danielle.fauque@u-psud.fr

19 mai 2010

Autour de Fourcroy**Réunion commune avec la Société d'Histoire de la Pharmacie**

Paris

• danielle.fauque@u-psud.fr

20-21 mai 2010

Grand Est 6

Illkirch

Journées des sections régionales Alsace, Bourgogne-Franche-Comté et Lorraine.

• andre.mann@pharma.u-strasbg.fr

21 mai 2010

Frontiers of chemistry: from molecules to systems

Paris

“To celebrate 10 years of *ChemBioChem* and *ChemPhysChem*”

• www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menu=1238915319&cle_data=1238740745

25-28 mai 2010

CBSO 2010**23^e Colloque du Club Bioconversion en synthèse organique**

Royat

Colloque du groupe Chimie et Biotechnologie

• <http://seesib.univ-bpclermont.fr/cbsso2010>

30 mai-4 juin 2010

Gecom Concoord 2010**Congrès international en chimie de coordination, chimie organo-métallique et catalyse**

Lyon

• www.ens-lyon.fr/CHIMIE/gecom2010

2-4 juin 2010

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

• <http://event.enscm.fr/jirec2010>

3-4 juin 2010

Journées de printemps du Groupe français**de photochimie, photophysique et photosciences**

Villeneuve d'Ascq

• www.societechimiquedefrance.fr/photochimie-photophysique-et-photosciences-france.html

29 août-2 septembre 2010

3rd EuCheMS Chemistry**Congress**

Nuremberg (Allemagne)

Date limite de soumission : 5 mai 2010

• www.euchems-congress2010.org

Téléchargez votre numéro en ligne et consultez les archives de l'année

Vous pouvez dorénavant accéder librement en ligne à tous les numéros et articles de votre abonnement (et aux archives des années auxquelles vous avez été abonné(e)s précédemment). Il vous suffit de vous identifier dans l'« Accès abonnés » (en haut à gauche de votre écran). Début mars, vous étiez déjà plus de 300 à avoir découvert cette nouvelle possibilité offerte aux membres de la SCF et abonnés à la version papier et/ou électronique de la revue qui avaient fourni leur adresse électronique !

Vous avez perdu votre mot de passe ? Pas de soucis : il vous suffit de rentrer votre courriel dans l'accès abonnés pour pouvoir le récupérer. Vous n'aviez pas donné votre courriel lors de votre adhésion ou de votre abonnement et vous souhaitez bénéficier de ce service ? Contactez Nadine Colliot :

adhesion@societechimiquedefrance.org
Rappelons que **les droits de reproduction sont réservés**, y compris pour les documents téléchargeables en libre accès et les iconographies. La reproduction de tout ou partie de ce site sur quelque support que se soit est strictement interdite sauf autorisation donnée par le rédacteur en chef du journal ou le directeur de la publication.

2011 : Année internationale de la chimie

Un label pour vos projets

Afin que cette Année internationale de la chimie soit célébrée sur tout le territoire, chacun d'entre nous – individu, association ou institution, porteur d'un projet qui répond aux critères de l'AIC ou qui s'inscrit dans le cadre des manifestations en l'honneur du centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska-Curie – est invité à demander la labellisation de son projet.

Les thèmes de l'Année internationale de la chimie retenus par l'IUPAC et l'UNESCO sont :

- accroître l'appréciation du public sur le rôle de la chimie pour résoudre les besoins à venir du monde,
- susciter l'intérêt des jeunes pour la chimie,
- susciter l'enthousiasme pour le futur créateur de la chimie,
- célébrer le 100^e anniversaire du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska Curie et promouvoir le rôle des femmes en science.

Pour demander le label AIC ou MSC100, un formulaire vous attend sur le site de l'AIC France*.

Votre projet peut être régional, inter-régional, national ou européen. Les actions prévues pourront cibler le grand public, les écoliers de classes maternelles ou élémentaires, les collé-

giens ou les lycéens, les étudiants ou des scientifiques.

Étape par étape, vous devrez développer les argumentaires pour le comité de labellisation ; sans oublier une partie financière demandée à titre d'indication, car le label scientifique doit vous permettre d'engager les démarches dans votre région pour obtenir le financement de votre projet. Une fois le label obtenu, vous devrez apposer le logo AIC France sur tous vos documents, et lorsque la charte graphique sera publiée, vous devrez la respecter.

Nous vous rappelons que cette labellisation n'est que scientifique et ne correspond pas à un engagement financier du comité AIC France. Néanmoins, et dans les limites de ses moyens, l'AIC France pourra soutenir financièrement certains projets. L'examen de ces demandes de financement par l'AIC France se faisant en juillet 2010, les porteurs de projets qui comptent effectuer cette démarche doivent impérativement avoir déposé leur projet en ligne avant le 30 juin. Il est à noter qu'au-delà de cette date, la labellisation scientifique continuera.

Les projets déjà labellisés

À ce jour, quatorze projets ont été labellisés :

Projets portés par le CNRS (titres provisoires) :

Les chimistes s'invitent au lycée, 24 heures de la vie d'un chimiste, Le CNRS vous invite à découvrir ses laboratoires de chimie, La chimie parlons-en !

Projets portés par la région Midi-Pyrénées (titres provisoires) :

Journée d'ouverture de l'Année internationale de la chimie en Midi-Pyrénées, Les dessous de la chimie, Spectacle « Oxygène », Les Palmes de M. Schutz, Marie Curie femme de science, Cycle de conférences, Mallette pédagogique, « Un élément, une classe », Exposition interactive itinérante « Chimie et Ados », Cuisine moléculaire à l'école primaire, Dossiers thématiques pour l'AIC 2011.

Vous pouvez consulter les résumés de ces projets sur le site de l'AIC France*.

L'AIC attend vos idées...

Inspirez-vous de ces projets, imaginez d'autres actions pour votre région et soumettez-les vite à la labellisation pour que d'autres s'en inspirent.

À l'échelle d'un village, d'un bourg, d'une ville, à la campagne, à la mer, en montagne... partout la chimie devra être fêtée en 2011, et chacun d'entre nous est le garant du succès de l'Année internationale de la chimie !

*www.chimie2011.fr

**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 - 75201 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 : 01 40 46 03 80 - Fax : 01 46 34 76 61

ADHÉREZ

ABONNEZ-VOUS AU BULLETIN

PARTICIPEZ AU CONGRÈS
Rèims
23-26 octobre 2010

CONSULTEZ BupDoc

ENVOYEZ DES ARTICLES
lbup.secrétaire@udppc.asso.fr

Pour connaître nos activités,
le bulletin, le forum...
<http://www.udppc.asso.fr/>
secrétariat.administratif@udppc.asso.fr



En décembre 2009, disparaissait Gaston Berthier

Né en 1923, année durant laquelle la communauté scientifique célébra le dixième anniversaire de l'atome de Bohr et qui vit la publication fondamentale de la mécanique ondulatoire « *Ondes et Quanta* » par Louis de Broglie, Gaston Berthier était prédestiné à la chimie quantique. Après une courte expérience de laborantin, passée à réaliser des

dosages acide-base du côté d'Aubervilliers, il intégra le CNRS où il devait effectuer toute sa carrière, et rejoignit en 1947 l'Institut du radium où il côtoya l'école scientifique des Curie. Ayant soutenu sa thèse devant Louis de Broglie, Irène Joliot-Curie et Edmond Bauer en 1951, il fit partie du groupe de jeunes pionniers qui allaient animer ce qui deviendrait en 1959 le Laboratoire de biochimie théorique de l'Institut de Biologie Physico-Chimique (IBPC). Rapidement, dès le début des années 60, il assura également une direction scientifique active au Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure (ENS).

La communauté française a longtemps ignoré le potentiel de la théorie quantique de la chimie au-delà de H_2 . C'est donc dans un environnement d'indifférence que Gaston Berthier (GB pour ceux qui le côtoyaient quotidiennement) se lança dans la promotion du développement de la chimie quantique auprès des chimistes en s'attaquant à des problèmes réalistes sans *a priori* sur la dimension des systèmes mis en jeu. Ainsi devint-il rapidement un acteur majeur de la discipline sur la scène mondiale et ce, sur une période allant de l'utilisation des tables numériques et des règles à calcul, à celle des supercalculateurs. Parallèlement, il s'attacha à communiquer avec enthousiasme sa vision aux jeunes générations.

Gaston Berthier est l'homme de plusieurs avancées majeures qui marquèrent la discipline. Il faut en particulier citer la théorie Hartree-Fock sans contrainte de spin pour les systèmes à électrons non appariés, plus connue sous le sigle anglo-saxon de méthode UHF, datant de 1954. Plus tard, associé à l'un de ses élèves de l'ENS, il publia en 1968 le théorème de Brillouin généralisé, qui est à la base du développement des méthodes autocohérentes

multiconfigurationnelles rassemblées sous le sigle MCSCF. Plus récemment, dans les années 80, il travailla sur le développement de méthodes numériques dans l'espace des impulsions. Il s'est intéressé aux domaines scientifiques les plus divers, allant de la biochimie à l'astrochimie, pour finir par l'exobiologie. Parallèlement, il a travaillé sur les aspects théoriques de diverses spectroscopies, en particulier RPE et RMN, dans le cadre de collaborations suivies avec les laboratoires de Grenoble et Lyon. Il a aussi su dépasser le cadre académique usuel en s'intéressant à des problèmes de télécommunication impliquant des développements en optique non linéaire. Son éclectisme allait d'ailleurs bien au-delà de sa sphère scientifique, s'exprimant entre autres dans une maîtrise inhabituelle des langues anciennes et une connaissance historique impressionnante.

L'impact de Gaston Berthier sur la chimie théorique française est considérable, tant par ses centaines de contributions scientifiques dans les domaines les plus divers que par son influence sur plusieurs générations de chimistes théoriciens, initiant entre autres la série des « RCTF », Rencontres des chimistes théoriciens francophones. Cette influence va bien au-delà de l'hexagone car il est l'un des fondateurs des « CHITEL », véritables creusets intellectuels des chimistes théoriciens d'expression latine, dont il a favorisé l'extension hors de l'Europe (Québec, Amérique du Sud, Maghreb).

Son testament scientifique se trouve probablement dans son dernier livre, *Nécessaire de chimie théorique*, paru en 2009, ouvrage qui rassemble ses analyses critiques de la discipline tout en résistant aux dérives de la mode et du politiquement correct. Sa confiance dans les possibilités de la discipline, confiance qui a été toute sa vie, pourrait se résumer dans l'une de ses phrases lapidaires : « *Je veux bien calculer n'importe quoi mais pas n'importe comment.* »

Jusqu'au bout il sera resté « Monsieur Berthier », seule personne pour laquelle le nom Monsieur soit devenu un prénom. Ce n'était pas pour marquer une quelconque distance ou allégeance, car il était très proche de ses collègues et de ses jeunes étudiants, mais simplement parce que cela venait naturellement, « Monsieur ».

Avec le décès de Monsieur Berthier, c'est un géant qui s'en va et un pan entier de notre mémoire collective qui disparaît, des humanités classiques aux fondamentaux scientifiques.

Mireille Defranceschi, Yves Ellinger, Olivier Parisel et Françoise Pauzat

Index des annonceurs

Alfa Aesar	2 ^e de couv.	KAUST	p. 52
CultureSciences-Chimie	p. 41	Michelin	4 ^e de couv.
EDP Sciences	2 ^e de couv., p. 59	UdPPC	p. 63



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

Livres



Chitine et chitosane Du biopolymère à l'application

G. Crini, P.-M. Badot et E. Guibal (coord.)
304 p., 22 €
Presses universitaires de Franche-Comté, 2007

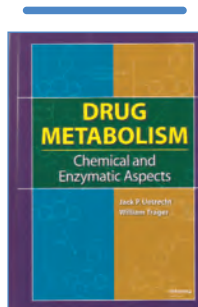
La chitine et son dérivé principal, le chitosane, polymères extraits majoritairement de carapaces de crustacés, ont été identifiés dès 1871 par le chimiste français Henri Braconnot. De par leurs propriétés physico-chimiques et leur origine naturelle facilement accessible, ils suscitent un intérêt grandissant dans différents domaines industriels, pharmaceutiques, cosmétiques et environnementaux. Bien que les efforts de recherche consacrés à l'application de chitine se soient accrus ces dernières décennies, force est de constater que ces biopolymères sont largement sous-exploités comparés à la cellulose ou l'amidon. Fort à propos, cet ouvrage écrit par vingt-six spécialistes dans divers domaines de recherche en relation avec ces polysaccharides nous permet de découvrir les nombreuses propriétés de ces produits et leurs applications potentielles.

Cet ouvrage, composé de treize chapitres, est préfacé par le professeur Roberts de l'Université de Nottingham. Les deux premiers chapitres sont dédiés à des rappels sur les propriétés physico-chimiques et biologiques de la chitine et du chitosane, ainsi qu'à la description des différentes opérations permettant l'isolement de ces composés à partir de déchets ou de la biomasse. Les onze chapitres suivants sont consacrés à la description des propriétés spécifiques de ces polymères et à leurs applications dans les domaines suivants : biomédical, pharmacie, cosmétologie, alimentaire, textile, agriculture, chimie « verte », œnologie et environnement. Dans chaque chapitre, les principes chimiques sont exposés en détail et suivis d'une description des applications qui en découlent.

Les auteurs attirent l'attention sur la nécessité de valorisation de ces

coproduits de l'industrie de la pêche, lesquels sont souvent rejetés à la mer comme déchets, entraînant d'importants problèmes environnementaux en raison de leur cinétique de biodégradation lente. De même, les différents chapitres consacrés à l'usage de ces polymères dans le domaine des compléments alimentaires et des cosmétiques mettent en évidence l'importance du contrôle qualité de la matière première entrant dans la composition de ces produits. En effet, les degrés de polymérisation et d'acétylation conditionnent leurs propriétés biologiques, et par conséquent leur efficacité et leur toxicité respectives. Or, comme le démontre en particulier le 9^e chapitre intitulé « Utilisation du chitosane comme agent hypocholestérolémiant », la réglementation actuelle ne permet pas d'assurer de manière rigoureuse, critique et sans compromis, la qualité des produits évalués dans les essais cliniques, d'où les résultats controversés de ces derniers, ou de ceux vendus dans le commerce. En conclusion, ce livre est un complément fort utile à la littérature existante sur la chitine et le chitosane. Il est particulièrement recommandé aux étudiants, chercheurs et enseignants.

Hafid Belhadj-Tahar



Drug metabolism Chemical and enzymatic aspects

J.P. Uetrecht et W. Trager
173 p., 105 £
Informa Healthcare, 2007

Les études pharmacocinétiques constituent une étape cruciale dans le développement d'un nouveau médicament. Elles ont pour but d'appréhender le devenir *in vivo* des xénobiotiques en étudiant particulièrement les phases d'absorption, de diffusion, de métabolisation et d'élimination (ADME). En pratique médicale courante, des différences significatives dans les réponses thérapeutiques ainsi que dans l'apparition d'effets secondaires sont constatées selon les sujets pour une même posologie et sous certaines conditions pour un même patient.

Ceci est en majeure partie expliqué par les variabilités pharmacocinétiques intrinsèques et extrinsèques dues aux polymorphismes génétiques de la machinerie enzymatique, ainsi qu'aux interactions survenant lors d'associations thérapeutiques ou de modification du régime alimentaire. Dès lors, nous saisissons l'importance du rôle du chimiste et du pharmacologue galéniste dans l'optimisation de l'index thérapeutique dans les phases de développement pharmaceutique pour favoriser le confort thérapeutique des patients.

Cet ouvrage, composé de huit chapitres, se consacre exclusivement aux phénomènes complexes de métabolisation. Pour des raisons pédagogiques, les auteurs ont dédié les trois premiers chapitres à des généralités sur la biotransformation, en consacrant successivement un exposé destiné aux « non-chimistes » puis aux « non-biologistes » sur les notions fondamentales de chimie thérapeutique et d'enzymologie nécessaires à la bonne compréhension des mécanismes de dégradation des xénobiotiques. Les auteurs décrivent en détail les voies de métabolisation primaires et secondaires générant des métabolites et leurs dérivés conjugués. Le dernier chapitre aborde la production de métabolites actifs, notamment sous forme de radicaux libres, susceptibles d'interagir *in situ* sur le site de métabolisation ou à distance. Ces interactions peuvent être directement à l'origine d'hépatites toxiques, d'effets systémiques immunologiques par adduits ou carcinologiques par oncogènes de nature chimique. Cependant, on regrettera le peu de place dédié à l'approche prédictive, visant à pré-déterminer la nature des métabolites réactifs à partir d'une molécule étudiée. Il aurait été souhaitable de développer l'apport de la chimie décrite dans cet ouvrage pour la « toxicologie prédictive », qui apparaît aujourd'hui comme un complément pertinent à la pharmacovigilance classique.

En conclusion, il s'agit d'un remarquable ouvrage didactique sur la métabolisation des xénobiotiques. Il apporte au lecteur les éléments théoriques indispensables à la compréhension des mécanismes chimiques et enzymatiques sous-jacents à la production de métabolites actifs. Il est donc à recommander aux étudiants en pharmacie, en biologie médicale, ainsi qu'aux enseignants et chercheurs dans le domaine des sciences pharmaceutiques.

Hafid Belhadj-Tahar

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... (fév.-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-juil. 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
- par virement bancaire ou postal
- souhaite recevoir une facture acquittée

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>

MICHELIN Tweel :

Roue non pneumatique.

**INNOVÉE par Marc,
INSPIRÉE par Michelin.**



Marc, Ingénieur
concepteur pneu



INGÉNIEURS BAC + 4/5 H/F

Les grandes idées ne s'arrêtent jamais. Chez Michelin, depuis plus de 100 ans, elles s'enrichissent au contact de nos collaborateurs partout dans le monde. Nous continuons de faire vivre cet esprit d'innovation par une gestion des carrières qui s'attache à vous proposer des missions toujours passionnantes, en favorisant votre formation et votre évolution professionnelle.

Chez Michelin, progresser tous ensemble, c'est une meilleure façon d'avancer.

www.michelinrecrute.fr



MICHELIN

Une meilleure façon d'avancer