

L'actualité chimique

Mensuel - Avril 2011 - N° 351



Le génie des procédés « vert »

Et aussi :

Doit-on avoir peur de manger ?
La chimie du végétal s'affirme
L'antimoine, un toxique mythique



Société Chimique de France





Le Bup
une revue scientifique

Tous les Bup
de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit
pour toute adhésion
et abonnement

**ENVOYEZ
DES
ARTICLES**

lebup.secretaire@udppc.asso.fr

CONGRÈS
Montpellier
octobre 2011

**CONSULTEZ
BupDoc**



<http://udppc.asso.fr/bupdoc>



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,

Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et

formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire

de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment

ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point

sur : Jean-Pierre Foulon, 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. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert,

V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouaili,

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. 2

© SCF 2011 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2011

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 2011 - 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
Innovation : un mot qui change et qui change tout, par P. Rigny	2
Chroniques	3
<i>Communication de la chimie</i>	
Communication et <i>deficit model</i> , par R.-E. Eastes	3
<i>Polémiques</i>	
Terres rares... vous avez dit rares ?, par J.-C. Bernier	4
Chimie des aliments et du goût	6
N'ayons quand même pas peur de manger !, par H. This	6
À propos de	11
Les orientations du Service Central d'Analyse, un laboratoire du CNRS certifié qualité, par J.-J. Lebrun et P. Méras	11
Recherche et développement	14
Vous avez dit le génie des procédés moderne « vert » ? Ou comment produire « durablement » des molécules aux enjeux environnementaux et économiques, par J.-C. Charpentier	14
Le végétal, un relais pour le pétrole ?, par M.-T. Dinh-Audouin	24
<i>Prix de la division Chimie physique</i>	
Les nanoparticules de fer de taille contrôlée : une avancée dans le traitement des tumeurs par hyperthermie, par L.-M. Lacroix (<i>prix de thèse 2009</i>), S. Lachaize , J. Carrey , M. Respaud et B. Chaudret	28
Industrie	36
Arkema et Rhodia : après la crise, des performances historiques !, par R. Messal	36
Enseignement et formation	39
L'enseignement de la chimie au lycée général et technologique : horizon bac 2013, par N. Cheymol et M. Vigneron	39
<i>Les travaux pratiques</i>	
Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué. Un protocole mis au point dans le cadre d'un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), par L. Heinrich et A. Heinrich	42
Histoire de la chimie	47
Le développement de la distillation en France au XIX ^e siècle : les apports de Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal et d'Ernest Sorel, par J. Breyse	47
Maîtrise du risque chimique	53
L'antimoine, un toxique mythique toujours méconnu, par A. Picot et J.F. Narbonne	53
Un point sur	59
Les lubrifiants, par X. Montagne	59
Livres et médias	61
Agenda	62
Actualités de la SCF	63
2011 : Année internationale de la chimie	64



Couverture :

Photo © INFINITY - Fotolia.com



Innovation : un mot qui change et qui change tout

« Innovation = action d'innover » est donné dans l'édition de 1985 du *Grand Robert* comme un emploi « rare » de ce mot ancien. Tout change dans les années 90 où il s'impose comme une évidence que c'est cela que les entreprises doivent faire. Les entreprises des générations précédentes n'avaient qu'« inventé » et pas rien (l'automobile, l'avion, le téléphone, l'énergie nucléaire, etc.) ; maintenant, il faut « innover » ! L'État s'en mêle avec tous les moyens d'incitation imaginables : le crédit impôt recherche (CIR), la création d'organismes (l'Agence pour l'Innovation, devenue OSEO), la création de nombreux prix de l'innovation et l'utilisation obligatoire du mot dans tout discours de ministre. Que s'est-il passé ? L'explosion de la concurrence industrielle qui a accompagné la mondialisation, la source d'angoisse qu'entraîne la désindustrialisation en marche de nos sociétés et les exemples emblématiques des inventions de l'époque qui construisaient la sphère Internet et ses mythes – une équipe astucieuse dans un garage peut « vite » devenir un géant mondial, Apple et Google sont dans tous les esprits.

Après avoir conquis le monde de l'entreprise, le mot « innovation » s'est attaqué au monde de la recherche, déclenchant d'abord des réactions étonnées : être chercheur, n'est-ce pas trouver des choses neuves ? Appliqué d'abord aux petites entreprises, il est remonté d'un cran vers l'origine de l'invention : le laboratoire. Nos chimistes, habitués à apporter leurs contributions scientifiques aux industriels sont maintenant invités à monter en première ligne et à créer leur entreprise. Le « Pacte pour la recherche » de 2006 prend ainsi « innovation » comme l'un de ses piliers : on crée l'Agence nationale de la recherche (ANR), les pôles de compétitivité, les réseaux technologiques, les laboratoires Carnot, etc. pour aller chercher l'innovation chez les chercheurs et créer ces fameuses « start-up » chargées de nourrir en leur sein au moins quelques-uns de ces géants industriels ultimes dont tout le monde rêve. Le mouvement est mondial, bien sûr : entre 1997 et 2007, le nombre de chercheurs a rien moins que « doublé » sur la planète et la crise économique déclenchée en 2008 n'a rien ralenti sur ce plan.

Cette exaltation – on aurait envie de dire sacralisation – du concept « innovation » dans la recherche aura évidemment des résultats... sur l'activité économique. Un récent bilan des pôles de compétitivité, cinq ans après leur création*, en donne un avant-goût : plus de 350 projets parmi les milliers soutenus ont déjà permis d'introduire de nouveaux produits sur le marché ; également, plus de mille entreprises ont été créées grâce à cette politique. C'est donc positif et tous ces entrepreneurs méritent respect et encouragement.

Mais la recherche fondamentale dans tout cela, n'est-elle pas l'oubliée ? On n'en parle plus qu'à la marge. La conversion de notre système de recherche se poursuit et continue à être inspirée par le mot magique « innovation ». Beaucoup d'acteurs académiques réalisent maintenant la vraie nature de la loi sur l'autonomie des universités de 2007 : ouvrant une course aux moyens financiers, elle pousse « automatiquement » les laboratoires vers la valorisation – prise de brevets, vente de brevets, de licences, création d'entreprises. La théorie repose sur un principe : devenues riches, grâce à leurs prospères activités de valorisation, les universités pourront se financer les meilleurs laboratoires avec les meilleurs chercheurs. Ceci fonctionne à l'étranger (le MIT et l'Université de Californie sont des exemples emblématiques) et devrait réussir en France, mais pour cela, le discours doit se modifier : la culture scientifique, la curiosité scientifique doivent être encouragées ; surtout la politique « ressources humaines » du milieu académique doit continuer à honorer les chercheurs doués pour la science pure, même s'ils n'ont pas les qualités requises par l'« innovation ».

La recherche fondamentale est un trésor culturel. Il ne s'agit pas seulement de « préparer les innovations de demain ». Il s'agit d'un pan essentiel de notre civilisation occidentale qui s'est construit depuis la Renaissance. Soyons exigeants à l'égard de la recherche fondamentale, mais soyons en fiers.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

* Moreau P., Pôles de compétitivité : plus de 700 projets ont abouti depuis cinq ans, *Les Échos*, 22 février 2011.

Index des annonceurs

EDIF
EDP Sciences

p. 10 Servier
p. 23 UdPPC

p. 35
2° de couv.



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

Communication de la chimie

Communication et deficit model

En juin 2010⁽¹⁾, nous relations quelques données du rapport chimie-société en lien avec l'idée selon laquelle l'exigence de *durabilité* induisait pour la chimie, au-delà des préoccupations écologiques désormais bien intégrées, un principe fondamental de *responsabilité* économique et sociale, voire éthique. Dans la continuité de cette chronique, nous montrons ce mois-ci comment il est possible, et probablement nécessaire, d'en tenir compte dans sa communication.

L'affichage par les chimistes industriels de leur conscience écologique renouvelée par la mise en place de la procédure REACH, celle qui teinte tous les discours sur la *chimie durable* et met invariablement en avant les douze principes de la *green chemistry*, les conduit certes à tout entreprendre pour éviter les accidents industriels, limiter l'impact environnemental de leurs procédés de production, contrôler la nocivité et la quantité de leurs effluents, produire des substances de synthèse inoffensives et prouver leur innocuité avant leur mise sur le marché, voire prévoir l'intégralité des cycles de vie des biens de consommation qu'ils produisent. Mais il serait erroné de croire que cette exigence s'applique uniquement aux procédés industriels. Au contraire, pour l'ensemble des acteurs de la chimie, elle doit désormais porter sur le rôle et la place accordés aux connaissances qu'elle produit et aux applications qui en découlent ; sur la manière dont elle propose à la société les options technologiques qu'elle rend possibles et, par suite, sur la manière dont elle parle d'elle-même, dont elle se présente au public ; en bref : sur sa logique de communication.

La conséquence, trop souvent occultée par les débats stériles autour du *principe de précaution* (à moins qu'il ne permette justement d'éviter d'aborder la véritable question de front), est aussi dérangement au premier abord qu'incontestable après réflexion. Comment ? Il faudrait consulter la société avant de développer une nouvelle technologie alors qu'elle améliorera indéniablement son confort ? Avant même d'investir dans des recherches qui, par leur développement industriel, créeront des milliers d'emplois ? Il faudrait brider le progrès, museler la connaissance, dont la sauvegarde constitue pourtant une de nos valeurs inaliénables ? Inquiétudes légitimes. Mais dans une société démocratique, les citoyens ne

sont-ils pas supposés choisir leur avenir ? Décider de ce qui est bon pour eux ? Préférer que l'argent public soit investi dans la lutte contre la pauvreté ou la culture plutôt que dans les nanotechnologies, quitte à perdre quelques points de PIB ? Refuser des recherches sur le vivant (biotechnologies, biologie synthétique) qui heurtent des valeurs tout aussi inaliénables ? N'y a-t-il pas un risque que les intentions des chimistes soient interprétées comme une négation totale de ces principes démocratiques lorsque l'une de leurs revues titre « La chimie prépare notre avenir »⁽²⁾ ? Il semble donc qu'il y ait une convergence tout à fait opportune à explorer, en termes de responsabilités écologique, économique et sociétale, entre l'idée de *chimie durable* et l'abandon de modes communicationnels obsolètes et contre-productifs, liés à une vision du rapport science-société totalement erronée car reposant sur une conception simpliste : celle que les Anglo-Saxons nomment le *deficit model*.

Le deficit model en bref

POSTULAT : Il y a un manque de soutien pour la chimie.

DONC : Il faut organiser des campagnes d'information et de séduction.

ALORS : « Les gens » sauront, comprendront et aimeront.

ENFIN : Ils soutiendront la chimie.

Derrière ce raisonnement aussi répandu que caricatural et faux se dissimulent deux hypothèses implicites : 1) « Les gens » ne sont pas capables de juger par eux-mêmes (personne ne prenant en général la peine de définir qui sont ces gens) et 2) ils sont *contre* parce qu'ils n'ont rien compris.

À cette conception naïve du public s'ajoute une erreur si compréhensible qu'elle en est excusable, pour le chimiste comme pour n'importe quel autre scientifique : celle qui consiste à transposer son cas particulier à celui de ses interlocuteurs, en imaginant qu'eux aussi vont être conquis par les merveilles de la chimie au fur et à mesure que s'accroîtront les connaissances et la conscience qu'ils en auront. Or l'opinion n'est pas qu'affaire de connaissances : elle se construit à partir d'expériences vécues, sur un système de valeurs préexistant, sur des imaginaires robustes, des aspirations, des intérêts et des peurs qu'il est malhonnête de qualifier « d'irrationnelles » pour les discréditer. De fait, de nombreuses études montrent que les populations les plus instruites ne sont pas celles qui soutiennent le plus la diffusion débridée des innovations technologiques⁽³⁾. Serait-ce parce qu'elles ne seraient pas suffisamment éduquées *en sciences* ? Osons émettre l'hypothèse selon laquelle ce serait plutôt parce qu'elles ne sont pas éduquées *seulement* en sciences...

Nous y reviendrons dans une prochaine chronique.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 15 mars 2011

- (1) Eastes R.-E., La chimie durable : verte et responsable, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 4. Consultez également nos autres chroniques sur www.parlezvouschimie.org
- (2) N° spécial « La chimie prépare notre avenir. Une sélection des recherches de nos laboratoires », *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349.
- (3) Lire par exemple : Bucchi M., Neresini F., Biotech remains unloved by the more informed, *Nature*, 2002, 416, p. 261.



Lettre de R. Luft à R.-E. Eastes en réponse à la chronique « L'alphabet de la chimie » parue en novembre 2010

« Monsieur et cher Collègue,

Bien que j'y réponde avec retard, j'ai lu avec beaucoup d'intérêt votre article « L'alphabet de la chimie » paru dans *L'Actualité Chimique*. Votre analyse de la notion d'élément a tout particulièrement retenu mon attention, car la signification réelle de ce terme fait l'objet de débats depuis l'Antiquité et a empoisonné pendant de nombreuses années l'enseignement de la chimie dès le premier niveau de la transmission des connaissances de cette science.

Même si les Éléments des Anciens n'ont rien à voir avec les nôtres, ils ont cependant en commun avec eux le caractère d'immatérialité. Ainsi, Empédocle parlait de « racines » ou rhizomata pour désigner l'Air, l'Eau, la Terre, le Feu, quatre assemblages fondamentaux réalisés à partir de la même substance origine, la Hyle, des notions privées toutes les cinq d'une base matérielle. Pour les caractériser, Platon et son élève Aristote les appellent Éléments, Démocrite leur attribue des propriétés organoleptiques, tout aussi immatérielles que les Éléments eux-mêmes. Les Alchimistes ont complété la série avec les « éléments pagyriques », trois propriétés fondamentales tout autant immatérielles que l'on était supposé retrouver dans les Éléments.

Après la mise à mort des Éléments par Cavendish, Priestley, Lavoisier, etc., ce dernier utilise le terme élément dans sa signification la plus courante : « élément = partie constitutive d'une chose » (*Traité*, pp. XVII et XVIII de la première édition). Il s'attaque exclusivement au côté matériel des substances, à leur décomposition en entités matérielles identifiables et combinables, dont celles qui sont non réductibles sont appelées « corps simples » ou éléments, les molécules de nos espèces chimiques. Au stade de leurs travaux, [pour] les savants de cette époque le problème de la matérialité ou de l'immatérialité des éléments chimiques ne se posait pas. Il ne se pose pas non plus lorsque Dalton crée la notion moderne d'atome, les chimistes du XIX^e siècle avaient suffisamment à faire, pour admettre l'hypothèse atomique d'une part (n'oublions pas qu'à l'orée du XX^e siècle Berthelot réfutait encore leur existence !), pour clarifier ensuite les notions d'atome, de molécule, d'ion de l'autre. Le terme élément était largement suffisant et utilisé couramment dans la littérature chimique pour désigner une espèce atomique.

Le problème de la signification effective du terme chimique « élément », quoique latent depuis les premières analyses chimiques et l'idée que l'on pouvait se faire de la notion de composé, n'a commencé à se poser qu'après la découverte des premiers isotopes, de la connaissance de la structure interne des atomes, ainsi que de leurs modes potentiels de liaison. Les atomistes et les physico-chimistes se sont alors trouvés devant un problème d'ordre sémantique, ceux de langue anglo-saxonne et germanique en particulier, comme vous l'avez si pertinemment analysé.

Les chimistes de langue française pour leur part ont depuis longtemps fait la distinction entre corps simple et élément, mais n'ont pas non plus réussi pendant très longtemps à proposer une définition univoque du terme élément. Toutefois, dès les années 1960, les enseignants universitaires de propédeutique, dans leurs réunions annuelles de Rocamadour de rénovation des enseignements de la chimie, étaient conscients du problème. Le mouvement RECODIC (REcherches COopératives en DIDactique de la Chimie) et les JIREC (Journées d'Innovation et de Recherche dans l'Enseignement de la Chimie) qui encore aujourd'hui ont lieu chaque année ont abordé le problème qui vous intéresse.

Dans son *Cours de Chimie Physique* (Dunod, 1988), Paul Arnaud, bien connu de générations de chimistes pour ses efforts de rénovation pédagogique et ses ouvrages qui en ont été la concrétisation, définit l'élément comme suit : « Chaque valeur du numéro atomique Z définit un élément. Un élément est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z . » Pas entièrement satisfait de cette définition, j'ai abordé le problème de cette définition dans le numéro de novembre-décembre 1991 de *L'Actualité Chimique* [À propos des notions d'élément et d'atome, p. 430]. J'y suis revenu dans mon *Dictionnaire des Corps Purs Simples de la Chimie* (Éd. Cultures et Techniques, IUFM de Nantes, 1997) dont je me ferai un plaisir de vous adresser un exemplaire. Enfin, je vous signale que le thème a été repris tout récemment dans l'ouvrage *The Periodic Table* de Eric Scerri (Oxford University Press, 2007) dont je viens de terminer la traduction (parution mai-juin 2011, EDP Sciences). Scerri est parfaitement conscient de l'importance du caractère abstrait de la notion d'élément et peine à faire admettre son point de vue dans le monde chimique anglo-saxon. En septembre 2010, il a participé à un colloque intéressant à l'École Polytechnique et est bien connu dans le monde des philosophes et épistémologistes de la chimie.

Voilà, Monsieur et Cher Collègue, les souvenirs que m'a inspirés la lecture de votre article. Bravo encore pour vos efforts pour la clarification des difficultés conceptuelles tant au niveau de l'enseignement fondamental qu'à celui de la formation continue.

Je suis désolé de ne pouvoir participer à vos colloques du groupe Traces, mais les vicissitudes de l'âge se font sentir. Je souhaite bon vent à votre entreprise et vous prie de croire à mes sentiments collégiaux les meilleurs. »

Robert Luft

Nice, le 7 février 2011

Polémiques

Terres rares... vous avez dit rares ?

Il aura fallu un incident nautique au large des îles Diaoyu revendiquées par la Chine et le Japon, entre un bateau chinois et des escorteurs japonais, pour que le monde se passionne et prenne conscience de la précarité des approvisionnements en matières premières. En effet, la Chine menaçait alors par représailles de bloquer toute exportation de terres rares vers le Japon, indispensables à son industrie électronique. Les États-Unis, l'Europe et les grands pays industrialisés ont alors réagi fin 2010 et début 2011. Le Congrès recommande au Président Obama de créer

un comité chargé de veiller à sécuriser les approvisionnements de vingt cinq métaux rares ; Bruxelles, par son commissaire à l'industrie, recommande de tenir à l'œil quatorze minerais critiques ; et en France, le gouvernement crée en janvier le COMES, comité pour les matériaux stratégiques, après l'Allemagne qui l'avait aussi créé en septembre 2010. Enfin le 8 mars dernier, l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST) organise le colloque « Les enjeux des matériaux stratégiques : le cas des terres rares ».

Cette mobilisation brutale est aussi le fruit d'un battage médiatique dans les journaux et hebdomadaires depuis quatre mois sur le thème catastrophe ! Vite à vos téléphones à manivelle et vieilles TSF ; jetez vos portables, tèles à écran plat et autres iPod : plus de terres rares, plus de gadgets ! Tout bon chimiste sait que les terres rares appartiennent au groupe des quatorze lanthanides auxquels on ajoute souvent le lanthane et l'yttrium. La *figure*, qui donne la relative abondance des éléments chimiques, montre qu'elles ne sont pas si rares que ça, mais aussi

abondantes sinon plus que le molybdène, le cadmium, le mercure... Les lanthanides font partie des minerais qui s'épuiseront d'ici cent à mille ans, alors que pour le zinc, le gallium, le germanium et l'argent, c'est un délai de dix à cinquante ans. Par contre, leurs concentrations plutôt faibles dans les minerais tels que la monazite (phosphate double de cérium, lanthane, thorium et autres terres rares) exigent de nombreuses opérations d'enrichissement et de séparation par voies chimiques et la concentration de la production dans seulement quelques pays accentuent leur approvisionnement critique.

Si les terres rares sont précieuses, c'est bien sûr pour leur utilisation dans les « high-tech » :

- Les aimants à très haute performance : ce sont d'abord les NdFeB aux propriétés encore améliorées par substitution partielle du néodyme par le praséodyme, le dysprosium et le gadolinium. Ce sont aussi les aimants de type SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Ils sont massivement utilisés dans les moteurs électriques avec le meilleur rapport poids/puissance pour les éoliennes, les automobiles – notamment les hybrides électriques. Leur demande a augmenté de 100 % en deux ans.

- Les composants électroniques : les sulfures, oxydes et oxydes d'europium pour les tubes cathodiques et écrans plats avec Y_2O_3 ; les grenats d'yttrium et de gadolinium pour les hyperfréquences.

- L'oxyde de cérium (CeO_2), très utilisé dans le polissage du verre et des semi-conducteurs, le « wash coating » des pots catalytiques, où l'échange $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ permet l'oxydation des particules et suies.

- Le mishmétal (50 % Ce, 25 % La, 17 % Nd...), largement utilisé dans les pierres à briquet comme ferrocérium, qui libère des particules pyrophoriques.

- La production croissante d'automobiles hybrides met en jeu des masses importantes de lanthane sous forme de LaNi_5 dans les batteries Ni-MH (métal-hydrure).

- N'oublions pas l'oxyde d'yttrium, stabilisant de la zircone quadratique, très utilisé dans les capteurs d'oxygène.

- L'oxyde de terbium dans les revêtements de tubes fluorescents et lampes à basse consommation.

- Enfin, de nombreux aciers spéciaux admettent dans leur composition des pourcentages de terres rares (Gd, Nd, Y, La...).

L'indium pour les écrans plats et les nouvelles technologies du photovol-

taïque ainsi que le gallium pour les LED (AsGa ou AsPGa) n'appartiennent pas aux terres rares mais font partie des éléments à ressources critiques.

Face à ces applications multiples qui ont explosé depuis 2000, les prix ont évidemment flambé. Le marché mondial est de l'ordre de 1,3 milliards de dollars pour une production mondiale d'environ 130 000 t, dont la Chine en assumait 95 % en 2009. Depuis, elle a imposé des quotas d'exportation, passant de 60 000 t en 2004 à moins de 30 000 t en 2010, avec des taxes dissuasives. Le CeO_2 a atteint 5 \$/kg ; le kilogramme de néodyme est passé de 5 \$ en 2003 à 30 \$ en 2010, soit une augmentation de 100 % sur l'année, comme le dysprosium. Or d'après l'US Geological Survey, les ressources mondiales se monteraient à plus de cent millions de tonnes. Comment en est-on arrivé à ce quasi monopole de l'Empire du Milieu ?

Dans les années 1990, les producteurs canadiens, américains, australiens et français – Rhône Poulenc était alors le leader mondial des producteurs de terres rares séparées – ont été confrontés au dumping extraordinaire des productions chinoises avec des prix moitié moins élevés. Les mines, non rentables, ont alors progressivement fermé et les investissements ont gagné la Chine, en y apportant aussi leur savoir-faire en chimie séparative. En 1992, Deng Xiaoping déclarait : « *Le Moyen-Orient a du pétrole mais la Chine a les terres rares* ». En 2010, en établissant des quotas drastiques à l'exportation, le gouvernement chinois obéissait à deux logiques :

- Développer son marché intérieur de transformation en produits à plus haute valeur ajoutée : plus de 60 % des aimants et 40 % des écrans plats y sont maintenant fabriqués. Les terres rares y ont acquis plus de valeur et la Chine ne vend plus « l'or des terres rares au prix du chou ».

- Fermer les petites unités de la Mongolie intérieure pour juguler la production illégale qui échappait au contrôle (estimée à 15 000 t) et résoudre les problèmes immenses de pollution qu'elles provoquaient sur l'environnement, notamment dans la région de Baotou.

Quelles conséquences et stratégies pour

les autres pays et les producteurs de high-tech ? Plusieurs solutions :

1. Investir en Chine pour séparer sur place les terres rares et garantir les sources ; c'est ce qu'ont fait Lynas Corp et Rhodia (alors Rhône Poulenc), ce dernier pour garder sa position de leader mondial après l'impossibilité d'extension de son usine de La Rochelle pour des raisons environnementales en France dans les années 90.

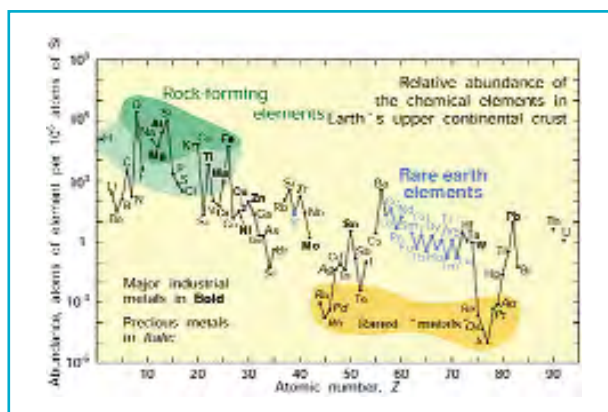
2. Ré-ouvrir les mines existantes et les installations de séparation, comme Lynas Corp en Australie à Mount Weld, Molycorp aux États-Unis à Mountain Pass, ou le canadien Great Western Minerals Group en Afrique du Sud.

3. Reconstituer les stocks stratégiques, même aux prix actuels.

4. Diversifier les approvisionnements, investir avec Lynas, réduire la teneur en terbium pour les luminophores, recycler les terres rares des lampes à basse consommation – c'est la stratégie française de Rhodia pour garder le leadership en Europe.

Ces actions et parades pour stopper la spéculation auront évidemment des temps d'induction et on n'en verra les effets qu'après plusieurs années (quatre ou cinq), durant lesquelles les high-tech continueront à enrichir la Chine dans un marché tendu. Le recyclage lui aussi des aimants des moteurs, des composants électroniques et des lampes à basse consommation, qui ont des vies de plusieurs années, aura peu d'influence immédiate. Alors envisager le remplacement des batteries Ni-MH par des batteries Li-ion, de nouveaux aimants avec moins ou peu de néodyme, plus de luminophores ? Encore faudrait-il renforcer la recherche sur les terres rares et les magnétiques durs dans nos bastions de la banlieue parisienne et de Grenoble.

Jean-Claude Bernier,
le 12 mars 2011



Abondance relative des éléments chimiques.

N'ayons quand même pas peur de manger !

Hervé This



© S. Bléneau-Serdel/SCF.

A lors que les magazines hebdomadaires publient de volumineux dossiers à propos de poisons qui seraient présents dans l'alimentation (résidus de pesticides, aspartame, etc.) [1], il n'est pas inutile de signaler qu'une connaissance – même élémentaire – de la chimie et de la toxicologie s'impose afin de mieux apprécier les risques que nous encourons, ou que nous n'encourons pas, quand nous mangeons.

J'aimerais pouvoir commencer par rappeler que l'espérance de vie, dans notre pays, augmente chaque année [2], par dire que nous nous empoisonnons peut-être, mais de plus en plus lentement, mais un tel rappel risque de ne convaincre que ceux qui sont déjà convaincus. Les autres trouveront mille raisons pour refuser cette donnée : l'augmentation de l'espérance de vie se réduirait progressivement, elle ne concernerait que ceux qui ont commencé à vivre il y a plusieurs décennies, etc. Quand il y a peur, il y a hélas trop d'irrationalité, et la raison se heurte à l'immense capacité de mauvaise foi qui équipe l'être humain (capacité sans doute utile du point de vue de l'évolution de l'espèce).

Toutefois, l'avènement de l'Année internationale de la chimie doit pousser tous les chimistes à militer vigoureusement – et intelligemment – dans tous les débats publics, et, notamment, à propos de l'« aliment ».

Il faudra sans doute commencer par signaler qu'il n'y aura jamais de chimie en cuisine. J'ai fait moi-même la faute de le croire, et d'aller jusqu'à l'écrire, ce qui explique que je sois maintenant actif à combattre l'idée que j'ai hélas encouragée naguère. En effet, la cuisine, c'est la production de mets, tandis que la science est la recherche des mécanismes de phénomènes. La chimie étant une science, elle ne se confond pas avec ses applications ; elle n'est pas une production de mets, de sorte qu'il n'y aura jamais de cuisine chimique, ni de chimie culinaire.

Je ne crois pas inutile de rappeler combien les grammairiens nous mettent en garde contre la « faute du partitif » [3], souvent discutée à partir de l'expression « cortège présidentiel ». Une telle expression est fautive, car le cortège du président n'est pas un président ; autrement dit, le cortège n'est pas présidentiel. C'est la reconnaissance de cette faute de grammaire classique qui fit conclure très justement à Louis Pasteur qu'il n'existe pas de sciences appliquées, mais seulement des applications de la science, et je crois très dommageable de ne pas combattre un nom tel que celui de l'Institut national des sciences appliquées (INSA), qui est un affront à Pasteur et à la langue française. C'est la reconnaissance de cette faute du partitif qui me fait dire que notre société savante ne doit pas être nommée Société Chimique de France, mais bien Société Française de Chimie. Et c'est toujours la reconnaissance de cette même faute qui permet de comprendre que la chimie n'est pas culinaire, ni la cuisine chimique. Arriverons-nous à expliquer cela au public ?

La question de la toxicité des aliments

Le débat actuel, à propos d'une éventuelle contamination des aliments, met, une fois de plus, la chimie en accusation, et très injustement, souvent parce que l'on admet une expression telle que « composé chimique ». On ne dira jamais qu'un composé est un composé, et qu'il n'est certainement pas chimique. Il peut être d'origine naturelle, ou de synthèse, mais pas chimique [4]. Et la toxicité des composés, extraits ou de synthèse, ne dépend pas de l'origine de ces composés, mais de l'organisation moléculaire. C'est là l'affaire de cette science remarquable qu'est la toxicologie, laquelle a des rapports avec... la médecine ? La nutrition ?

Relisons Claude Bernard [5] : c'est lui, et non pas moi, qui dit que la médecine est une technique, que la recherche clinique est une activité technologique (puisque'elle étudie la médecine, cherche à améliorer la technique médicale), et que la science correspondant à la médecine a pour nom « physiologie ». Parfois notre révérence envers les médecins nous fait accepter l'idée fautive que la médecine serait un art, mais c'est là une acception du mot « art » qui entretient la confusion avec les beaux-arts. Oui, on connaît les arts chimiques : la confection des bougies, la métallurgie, la fabrication des médicaments, la cuisine... Toutefois, l'acception du mot « art », dans ces cas, est, d'une part, désuète, et, d'autre part, loin du sens le plus commun, qui est celui de l'activité qui produit de l'émotion, les beaux-arts que sont la peinture, la sculpture, la musique, la littérature... la cuisine !

Et la toxicologie ? Une branche de cette science s'intéresse aux aliments. À ce propos, on devra rappeler avec force que la détermination de composés toxiques dans les viandes en sortie d'abattoir, ou dans les œufs en sortie de batterie, dans le lait, etc. n'a qu'un intérêt très limité, puisque le lait, la viande, les œufs, etc. ne sont pas des aliments mais

seulement des ingrédients, que le cuisinier transforme pour produire des aliments.

Seuls importent les composés qui sont présents dans les aliments, dans les mets donc, et leur possible libération, car on ne répètera jamais assez qu'un composé très toxique qui ne serait pas libéré de la « matrice alimentaire » et qui serait rejeté dans les toilettes à l'issue de digestion ne serait pas un poison. En matière alimentaire, la toxicologie a donc la difficile tâche d'identifier les composés toxiques, et, aussi, d'examiner comment ces composés sont libérés au cours de leur consommation, de la dégustation à la digestion.

Ce champ scientifique est passionnant parce qu'il est plein de questions, c'est-à-dire de merveilleuses promesses de réponses pour qui se retroussera les manches et les étudiera.

Deux séances publiques

Au cours de deux séances publiques de l'Académie d'agriculture de France, nous avons successivement considéré la question de la toxicité des plantes [6], puis celle des composés toxiques des végétaux dits comestibles [7].

Tout d'abord, avec François Tillequin, professeur à la Faculté de pharmacie de l'Université Paris 5, Robert Anton, de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Françoise Flesch du Centre antipoison de Strasbourg, ont été considérées ces substances chimiquement définies qui, par certaines, sont aujourd'hui employées par l'industrie alimentaire et font l'objet d'évaluations toxicologiques (notamment les compléments alimentaires, les additifs, etc.). Certaines de ces substances sont naturellement présentes dans les plantes mais ne sont pas dépourvues de toxicité, et il convient donc de limiter l'exposition des citoyens à ces composés.

Les espèces botaniques et les préparations dérivées obtenues à partir de plantes, d'algues, de champignons ou de lichens sont à présent largement commercialisées sur le marché européen sous diverses formes comme des compléments alimentaires. On peut citer en exemple le ginkgo, l'ail, le millepertuis, le ginseng... L'étiquetage de ces produits les présente habituellement comme des « aliments naturels », ils font l'objet de nombreuses allégations en termes de bénéfices potentiels pour la santé... mais a-t-on bien pensé qu'un aliment ne peut en aucun cas être naturel ? Le naturel est ce qui n'est pas transformé par l'être humain, et l'artificiel est ce qui est transformé. Autrement dit, puisque nous ne mangeons pas des ingrédients alimentaires mais des aliments, des mets, il n'existe pas et il n'existera jamais d'aliment naturel ! Qui a jamais vu des frites ou du cassoulet dans la forêt vierge ? Je crois que nous devons lutter de toutes nos forces contre des tentatives réglementaires qui, par démagogie, accepteraient de donner la qualification de « naturel » à des aliments !

Les compléments alimentaires précédemment évoqués posent des problèmes terribles car ils peuvent être achetés sans ordonnance dans les pharmacies, les supermarchés, les magasins spécialisés et sur Internet. Cependant, il y a lieu de se préoccuper de leur sécurité et de leur qualité. Soit ces produits sont actifs, et ils doivent relever d'une réglementation très stricte, soit ils ne le sont pas et ils ne peuvent faire l'objet de revendications d'activité ! L'Autorité européenne de sécurité des aliments a entrepris plusieurs actions pour s'assurer de la sécurité sanitaire de ces produits, notamment en se fondant sur les enregistrements d'accidents dus à la consommation de plantes ou de

fragments de plantes, de produits divers librement accessibles. Souvent ces accidents résultent d'une mauvaise identification des plantes, de leur adultération... mais ils sont graves : toxicités hépatiques, expositions à des composés mutagènes ou cancérigènes.

La seconde séance que nous avons organisée avec Gérard Pascal (ancien directeur scientifique à l'INRA) a concerné les composés toxiques des végétaux comestibles et des champignons. Elle a réuni Marie-Claude Dauchel, de l'Université Paris Est-Créteil, Sylvie Rabot, de l'INRA (Jouy-en-Josas) et Sylvie Rapior, de l'Université de Montpellier.

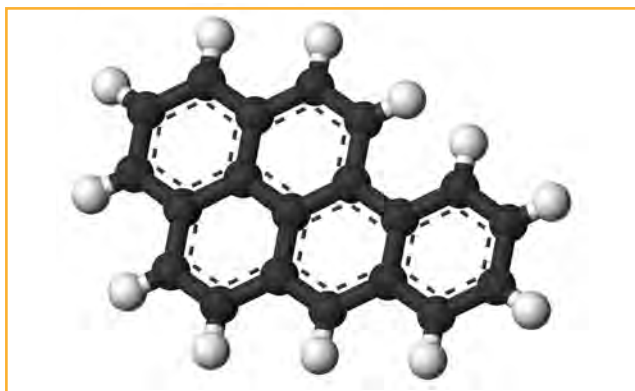
Les toxines végétales sont issues en grande partie du métabolisme secondaire des végétaux. Peu étudiées par rapport aux autres toxines, ces substances jouent dans les plantes un rôle antibactérien et antifongique naturel, servant aussi de répulsifs contre les rongeurs, les insectes et les prédateurs. Qu'en est-il de leur impact en nutrition humaine et animale ? Les glycoalcaloïdes, les glucosinolates, les glycosides cyanogènes et les toxines du favisme sont des hétérosides issus de la condensation d'un ose avec un composé non glucidique appelé fraction aglycone et stocké dans les vacuoles. Les acides aminés non protéiques, comme les toxines de lathyrisme, sont des composés azotés d'une deuxième catégorie. Ces composés ne sont pas toxiques mais sont activés par des enzymes cytoplasmiques au cours de la lyse cellulaire, lors de la digestion, et leur forme toxique est ainsi libérée.

On trouve tout d'abord des glycoalcaloïdes dans les légumes (pommes de terre, tomates, poivrons...) et dans certains fourrages. Thermostables (285 °C), ils sont peu modifiés par les opérations culinaires habituelles. Leur surconsommation provoque des troubles neurologiques.

Les glycosides cyanogènes, d'autre part, sont présents dans les noyaux des fruits et dans les amandes amères ; ils sont dangereux parce qu'ils libèrent des dérivés cyanhydriques et provoquent des troubles respiratoires dus au cyanure. Solubles dans l'eau, ils sont inactivés par chauffage (100 °C, 2 h). En outre, le carbamate d'éthyle, composé cancérigène issu de ces glycosides, se retrouve dans certaines boissons alcoolisées à base de fruits.

Troisièmement, les toxines du favisme – la vicine et la convicine – se trouvent dans les fèves et les féveroles. Elles entraînent des troubles hémolytiques chez les personnes qui ne possèdent pas de glucose-6-phosphate déshydrogénase (120 000 personnes en France). Les toxines des pois chiches entraînent le lathyrisme, maladie provoquant des troubles nerveux et des atteintes du squelette. Elles sont thermostables (100 °C) et hydrosolubles.

Enfin, les glucosinolates font partie des microconstituants bioactifs des végétaux. Ils sont issus du métabolisme secondaire des plantes de l'ordre des *Brassicales*, auquel appartiennent des familles d'intérêt alimentaire majeur, telles que les *Brassicaceae* (colza, chou, cresson, radis, moutarde...), les *Capparaceae* (câpres) et les *Caricaceae* (papayes). Les glucosinolates ont une structure très homogène comprenant trois parties : une unité β -D-glucopyranosyle, une fonction thiohydroximate-O-sulfatée, et une partie aglycone, seule variable parmi la centaine de glucosinolates actuellement identifiés. La diversité de cette partie aglycone est liée à celle des acides aminés précurseurs de ces composés. Les glucosinolates sont stockés dans la plante séparément de l'enzyme spécifique capable de les dégrader : la myrosinase. La mise en contact des substrats et de l'enzyme se produit lors de lésions des tissus végétaux, telles qu'une agression par des prédateurs, les processus de préparation



Les beaux jours reviennent... et avec eux les benzopyrènes qui viennent contaminer nos viandes cuites au barbecue.

culinaire, la mastication. Il se déclenche alors une réaction d'hydrolyse qui libère divers métabolites, majoritairement des isothiocyanates, des oxazolidine-2-thiones et des nitriles. La cuisson des glucosinolates inactive la myrosinase. Du fait de leur caractère hydrosoluble, les glucosinolates transitent alors jusqu'au colon où ils sont hydrolysés par le microbiote intestinal. Alors que les glucosinolates sont biologiquement inertes, leurs métabolites ont une diversité d'action biologique remarquable. Les oxazolidine-2-thiones perturbent la synthèse des hormones thyroïdiennes. Les nitriles ont des propriétés neuro-, hépato- et néphrotoxiques. Les isothiocyanates modifient l'expression d'enzymes hépatiques impliquées dans le métabolisme des xénobiotiques, dont les cancérigènes chimiques, inhibent la prolifération et favorisent l'apoptose des cellules intestinales cancéreuses ; cette dernière propriété est observée *in vitro* dans des lignées cellulaires cancéreuses, et *in vivo* dans des modèles animaux chez lesquels des lésions précancéreuses ont été induites chimiquement. Quelques travaux récents ont montré que les isothiocyanates ont également des propriétés antibactériennes, notamment à l'égard d'agents pathogènes tels que *Staphylococcus aureus* et *Helicobacter pylori*.

Les champignons, autrefois rangés parmi les végétaux, sont aujourd'hui érigés en règne autonome. On connaît évidemment des espèces toxiques, mais qu'en est-il des champignons dits comestibles ? Qui sait que le cèpe de Bordeaux, le lactaire délicieux et la girolle peuvent déterminer un syndrome gastro-intestinal ? Qui soupçonne que l'oreille de Juda et certaines morilles peuvent être respectivement responsables d'un purpura et d'un syndrome neurologique ? Que penser des champignons contaminés lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl en 1986 ? Que penser du tricolore équestre, champignon comestible faisant partie des mélanges forestiers, devenu mortel en 2001 car responsable d'une rhabdomyolyse ? Nous devons savoir ce dont nous sommes sûrs et être sûrs de ce que nous ne connaissons pas, a rappelé Sylvie Rapior lors de cette belle séance.

Communiquer l'information ?

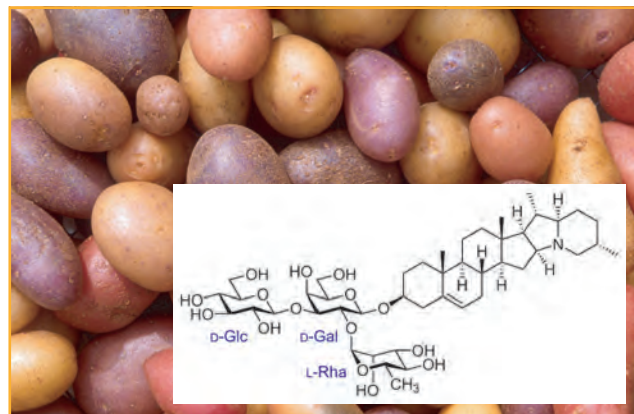
Les grands discours – composés de mots de plus de trois syllabes – sont hélas bien inefficaces : « rhabdomyolyse », « glucosinolates », « xénobiotiques »... Je suis quasiment certain que le paragraphe précédent ne contribuera en rien au débat public. Pis encore, je crains qu'il ne creuse le fossé entre le monde scientifique et le public... auquel nous appartenons [8].

Que faire alors ? Le biologiste américain Stephen Jay Gould préférait très intelligemment discuter la petite question du bec inversé du flamant rose plutôt que du sens de la vie [9]. De même, je crois que c'est dans la cuisine quotidienne que nous trouverons de quoi contribuer efficacement à l'éducation alimentaire.

Puisque les beaux jours arrivent, commençons par évoquer le barbecue. Nous allons tous en faire, et, tous, nous utiliserons un réceptacle de fonte où nous nous poserons du papier, puis du charbon de bois ; nous mettrons le feu au papier, lequel fera brûler le charbon de bois. Initialement, la combustion sera accompagnée de flammes, mais, bientôt, ces dernières disparaîtront pour ne laisser que des braises. Alors, nous surmonterons ces dernières par une grille, sur laquelle nous poserons de la viande, des saucisses... Immanquablement, la graisse présente dans la viande fondra, tombera sur les braises et engendra des flammes qui viendront lécher la viande. Une fumée épaisse entourera les chairs sur lesquelles se déposeront des flammèches noires. Non seulement l'aspect sera désagréable, mais, ce qui est bien pire, des benzopyrènes viendront contaminer les viandes. Ce qu'il faut répéter, c'est que la concentration en benzopyrènes dans les viandes ainsi cuites est environ 2 000 fois supérieure à celle qui est admise dans les produits fumés commercialisés (je préfère ne pas doser les benzopyrènes des produits fumés artisanalement !) [10]. Or on sait parfaitement que les benzopyrènes sont des composés cancérigènes : les études épidémiologiques montrent à l'envi que les populations du nord de l'Europe, qui mangent plus de produits fumés que nous, souffrent davantage de cancers du tractus intestinal [11].

Quoi, on fait des révolutions pour des résidus de pesticides alors qu'on ingurgite des composés cancérigènes à la pelle ? C'est politiquement très inconséquent ! De surcroît, techniquement, la pratique est fautive, et elle sent son citadin qui s'amuse avec le feu. Nos aïeux, qui n'avaient pas la chance d'utiliser du gaz ou de l'électricité, et qui étaient obligés d'utiliser du feu de bois ou de charbon pour cuire, avaient bien compris qu'il fallait mettre la viande devant le feu, et non dessus. De la sorte, on évite que les graisses ne viennent ré-enflammer les braises... Et l'on évite également les benzopyrènes [12].

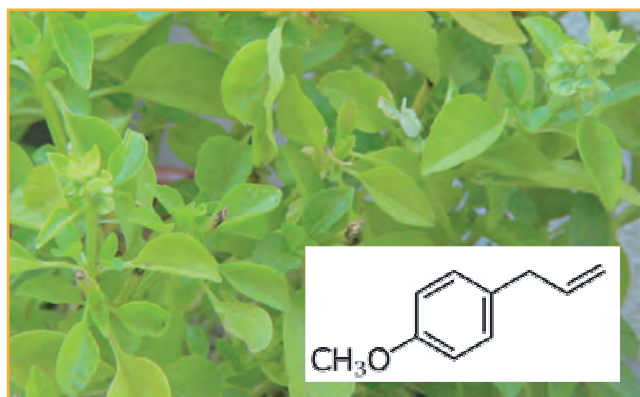
La question des glycoalcaloïdes des pommes de terre, envisagée précédemment, relève de la même catégorie : c'est par ignorance que la pratique devient fautive, et la



La peau des pommes de terre renferme des composés toxiques : les glycoalcaloïdes. Il est donc recommandé de les peler avant de les consommer.

connaissance permet d'agir pour éliminer les risques. Puisque l'école forme les citoyens, peut-elle déceimment omettre d'indiquer aux enfants que les pommes de terre doivent être pelées ? À l'heure où de nombreux cuisiniers professionnels ignorent les dangers des composés toxiques présents dans les aliments et font leurs frites sans peler les pommes de terre (ça peut contribuer au goût, par le contraste entre les faces sans peau et celles avec peau, mais ça fait surtout gagner du temps !), l'école ne doit-elle pas expliquer que les glycoalcaloïdes des pommes de terre sont toxiques, mais principalement présents dans les trois premiers millimètres externes, et qu'ils ne sont pas détruits par la cuisson [13] ? Ne faut-il pas enseigner que les pommes de terre doivent être pelées ? D'ailleurs, ne faut-il pas enseigner aussi que les pommes de terre doivent être stockées à l'abri de la lumière afin de ne pas verdier ni germer, sous peine de se charger de ces glycoalcaloïdes toxiques ? À noter que les sélectionneurs ont des capacités d'intervention considérables, même avec les techniques classiques, sur la composition des végétaux : le danger des peaux de pommes de terre n'est peut-être pas une fatalité [14].

On ne saurait considérer ainsi les exemples des pommes de terre et des barbecues sans évoquer les épices et les aromates, également chargés de composés toxiques. Le plus « démonstratif » est sans doute la noix de muscade, qui contient de la myristicine en abondance. L'écrivain américain William Burroughs, dans les années 1950, signale à la fin de son best-seller *Le festin nu* que ses amis qui consommaient de la muscade comme hallucinogène ne faisaient pas de vieux os. La toxicologie a confirmé que la noix de muscade doit être consommée avec parcimonie... comme de nombreux aromates [15].



Le basilic doit une partie de son goût à l'estragole, dont le dérivé hydroxylé se révèle toxique.

Car ces derniers, comme les épices, sont des sources mal « dosées » de composés parfois très bioactifs. Par exemple, l'estragon et le basilic doivent une partie notable de leur goût à un composé : l'estragole ou p-allyl anisole. Ce composé n'est pas toxique en lui-même mais par son dérivé hydroxylé, l'hydroxyestragole, produit par le cytochrome P 450. Plusieurs publications décrivent des études de la cancérogénicité de ce composé, de sorte que, en 2000, le comité d'experts européens a recommandé de réduire autant que possible les quantités d'estragole utilisées dans l'alimentation. Peut-on alors manger de l'estragon et du basilic ? Il serait simpliste de s'abstenir de ces aromates sur la base des données précédentes : notamment, les études épidémiologiques n'ont pas montré de surmortalité dans les populations qui consomment le basilic en abondance. En

revanche, à titre personnel, j'évitais très certainement l'emploi d'huiles essentielles d'estragon ou de basilic, ainsi que des eaux-de-vie où ces aromates auraient macéré... car l'estragole est bien soluble dans l'éthanol.

La question de l'acrylamide que les appareils d'analyse modernes permettent de doser dans le pain et ses nombreux cousins, telles les pizzas, me semble relever d'un cas bien différent. Les faits d'abord : l'acrylamide est cancérigène et reprotoxique chez l'animal, et l'Organisation mondiale de la santé considère que le composé, qui se forme lors de la cuisson (friture, rôtissage, etc.) d'aliments riches en glucides et en protéines, présente un risque pour la santé humaine [16-17]. Fort bien, mais cesserons-nous de manger du pain et des pizzas ? C'est bien peu probable ! Ici, la connaissance ne sert pour l'instant à rien, et la question me semble relever d'une catégorie bien différente. Notamment, si l'on suivait le raisonnement selon lequel le pain, chargé d'acrylamide quoi qu'il arrive, doit être évité, on éviterait aussi les viandes sautées, rôties, grillées... et l'essentiel de ce qui est « bon » dans notre alimentation. Rappelons à ce sujet que d'autres primates que nous préfèrent les aliments cuits aux aliments crus [18]... sans compter que la cuisson tue les micro-organismes pathogènes qui contaminent les ingrédients alimentaires.

Que manger alors ? Il semble raisonnable de vouloir éviter le plus dangereux et de manier le moins dangereux avec circonspection, par exemple en variant les sources de ce que nos hebdomadaires catastrophistes qualifieraient de « poisons ». De tout, mais sans « jouer avec le feu » ! Par exemple, la cuisine niçoise traditionnelle [19] mêlait du cinabre (sulfure de mercure) au sel pour préparer le pissala, ou pâte d'anchois : je crois que nous y « gagnarions » à éliminer ce composé !

Quant à ajouter des composés pour être en bonne santé, il faut également réfléchir un peu. Examinons, par exemple, le cas des aliments qui contiennent des « polyphénols », un mot bien galvaudé par les temps qui courent, tout comme le mot « tannin ». Le chimiste sait qu'il existe des composés phénoliques qui sont des composés phénoliques sans être des polyphénols, d'une part, et il sait aussi qu'il existe des composés phénoliques qui sont des tanins, et d'autres qui n'en sont pas. Autrement dit, il est de notre devoir de rectifier le sommelier qui parle des tanins des vins, pour désigner des composés phénoliques, dont il ne sait pas la constitution puisqu'elle n'a généralement pas été analysée.

Tanins ou pas, la mode veut que les polyphénols soient bons pour la santé puisque antioxydants. Le chimiste est nécessairement heurté par une telle déclaration, car il sait qu'il y a un polyphénol et un polyphénol ! Nombres de pigments végétaux sont des polyphénols, mais la classe des polyphénols comprend tout aussi bien le diphenol que les flavonoïdes des fruits, il n'y a aucune raison pour que tous ces composés soient également bons pour la santé. C'est d'ailleurs ce que vient de bien montrer, une nouvelle fois, une étude du végétal *Cryptocarya chinensis*, qui renferme un polyphénol antioxydant extrêmement cytotoxique [20].

Concluons : la chimie, la connaissance du monde moléculaire que nous côtoyons quotidiennement, semble indispensable au citoyen qui cuisine, au citoyen qui mange, au citoyen qui contribue aux législations. En aucun cas, il ne doit oublier que ce qu'il juge bon, c'est ce qu'il a appris à manger quand il était enfant (néophobie alimentaire)... même quand ces aliments d'enfance sont dangereux. En aucun cas



il ne doit oublier que l'espèce humaine est pleine de mauvaise foi : terminons notre liste d'exemples avec le chocolat, que l'on pare de toutes les vertus diététiques, en y voyant notamment du magnésium. Certes, le chocolat contient du magnésium, mais seulement quelques milligrammes par kilo ! Il contient surtout de la graisse et du sucre. À cette graisse, on ne demande bizarrement pas qu'elle contienne des acides gras insaturés particuliers. Quant au sucre, on se contente de l'aimer en oubliant qu'il peut provoquer des caries dentaires. Mais que le chocolat est « bon » !

Références

- [1] *L'Express*, www.lexpress.fr/actualite/environnement/notre-poison-quotidien ; *Le Nouvel Observateur*, numéro du 6 mars 2011.
- [2] www.google.com/publicdata?ds=wb-wdi&met=sp_dyn_le00_in&idim=country:FRA&dl=fr&hl=fr&q=esperance+de+vie+en+france et www.insee.fr/fr/themes/theme.asp?theme+2& sous_theme=2
- [3] Hanse J., *Nouveau dictionnaire des difficultés du français moderne*, De Boeck-Duculot, 1994.
- [4] This H., *La sagesse du chimiste*, L'Œil Neuf éditions, 2009.
- [5] Bernard C., *Introduction à l'étude de la médecine expérimentale*, 1865 ; il existe des versions électroniques téléchargeables librement, par exemple

sur http://classiques.uqac.ca/classiques/bernard_claude/intro_etude_medicine_exp/intro_etude.html

- [6] www.academie-agriculture.fr/detail-seance_212.html
- [7] www.academie-agriculture.fr/detail-seance_245.html
- [8] This H., Réflexion sur des stratégies rationalistes. Pourquoi aller dans le mur ? *Afif Science... et pseudo-sciences*, 2011, 294, p. 100.
- [9] Gould S.J., *Le sourire du flamant rose – Réflexions sur l'histoire naturelle*, Seuil, 1988.
- [10] Bories G., Le problème de la contamination des denrées alimentaires par les hydrocarbures aromatiques polycycliques, *Médecine et Nutrition*, 1979, 15(3), p. 177.
- [11] Soldera S., Sebastianutto N., Bortolomeazzi R., Composition of phenolic compounds and antioxidant activity of commercial aqueous smoke flavorings, *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56(8), p. 2727.
- [12] Kammenthaler J., *La cuisine de Mademoiselle Jeanneton*, Albin Michel, 1905.
- [13] Friedman M., Potato glycoalkaloids and metabolites: Roles in the plant and in the diet, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54(23), p. 8655.
- [14] Barel G., Ginzberg I., Potato skin proteome is enriched with plant defence components, *J. Exp. Bot.*, 2008, 59(12), p. 3347.
- [15] Delaveau P., *Expliquez-moi les épices, aromates ou médicaments*, Pharmathèmes, 2006.
- [16] Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T., Food chemistry: acrylamide is formed in the Maillard reaction, *Nature*, 2002, 419, p. 448.
- [17] Perez Locas C., Yaylayan V.A., Further insight into thermally and pH-induced generation of acrylamide from glucose/asparagine model systems, *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56(15), p. 6069.
- [18] Wobber V., Hare B., Wrangham R., Great apes prefer cooked food, *J. Hum. Evol.*, 2008, 55(2), p. 340.
- [19] Médecin J., *La cuisine du comté de Nice*, éd. Julliard, 1981.
- [20] Chou T.-H., Chen J.-J., Lee S.-J., Chiang M.-Y., Yang C.-W., Chen I.-S., Cytotoxic flavonoids from the leaves of *Cryptocarya chinensis*, *J. Nat. Prod.*, 2010, 73(9), p. 1470.



Hervé This

est professeur consultant à AgroParisTech, chimiste à l'INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science & Culture Alimentaire » (Académie des sciences).

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr

les éditions d'île de France

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

Les orientations du Service Central d'Analyse, un laboratoire du CNRS certifié qualité

Jean-Jacques Lebrun et Patrick Méras

La démarche qualité pour le management public est désormais une attitude nécessaire pour un développement raisonné et durable [1]. L'enseignement et la recherche publique se devaient d'adapter leurs fonctionnements à ce qui n'est pas une contrainte mais un gage d'efficacité. Les grandes institutions – CNRS, CEA, INRA, IFREMER... –, les écoles et les universités mobilisent des moyens pour introduire cette nouvelle approche dans leurs services et laboratoires [2]. Il a semblé utile à la Rédaction de *L'Actualité Chimique* d'illustrer la mise en place d'une politique qualité par l'expérience d'un laboratoire du CNRS.

Résumé Le Service Central d'Analyse (SCA) a obtenu la certification ISO 9001 fin 2010, démontrant son aptitude à réaliser des prestations d'analyses physico-chimiques, à mener des projets de recherche en chimie analytique, et à dispenser des formations en chimie analytique et en qualité. C'est la concrétisation d'une démarche basée sur une vision stratégique impliquant l'ensemble du personnel du SCA et sur la recherche de l'excellence.

Mots-clés SCA, laboratoire, analyse, audit, certification, ISO 9001, management, qualité.

Abstract **The Central Service of Analysis (SCA): a CNRS certified laboratory**
The Central Service of Analysis (SCA) has obtained the certification ISO 9001 demonstrating its capacity to carry out physic-chemical analysis, to lead research in analytical chemistry, and to give trainings in analytical chemistry and in quality. It is the realization of an approach based on a strategic vision involving the whole staff of the SCA and on the research for the excellence.

Keywords SCA, laboratory, analysis, audit, certification, ISO 9001, management, quality.

Le Service Central d'Analyse (SCA) [3] a obtenu la certification ISO 9001 (voir encadré) en octobre 2010 pour l'ensemble de ses missions fixées par la Direction de l'Institut de chimie :

- réaliser des prestations analytiques spécifiques pour ses clients (équipes et laboratoires CNRS, universités et industriels) et répondre aux demandes d'expertises gouvernementales ;
- développer des thématiques de recherche et développement où les sciences analytiques sont les « pièces maîtresses » de programmes nationaux et européens ;
- être un centre de formation pour toute la communauté scientifique.

Cette certification a été conduite par AFNOR [4] Certification, leader français et l'un des tout premiers organismes de certification au plan mondial. Elle permet de garantir la qualité du travail réalisé, par un audit rigoureux du système de management.

Un système de management de la qualité au SCA, pour quoi faire ?

Les objectifs attendus du système de management de la qualité (SMQ) sont aussi bien stratégiques qu'opérationnels :

- démontrer que le SCA est capable de fournir des prestations analytiques, de conduire des projets de recherche et de réaliser des formations [5] conformes aux attentes de ses clients et des missions fixées par son organisme de tutelle,
- améliorer en continu la satisfaction de sa clientèle au présent mais surtout dans le futur,

- optimiser les relations avec ses clients,
- faire progresser de façon régulière ses analyses, sa recherche, ses formations, à un niveau de qualité correspondant aux exigences et aux besoins futurs de ses clients.

La certification ISO 9001

La **certification** est une activité par laquelle un organisme reconnu, indépendant des parties en cause, donne une assurance écrite qu'une organisation, un processus, un service, un produit ou des compétences professionnelles sont conformes à des exigences spécifiées dans un référentiel. C'est une démarche volontaire (www.afnor.org/certification).

La **norme ISO 9001** est un référentiel de management de la qualité à destination de tout organisme, quels que soient son type (privé ou public), son produit fourni (matériel ou immatériel) et sa taille (de l'artisan au grand groupe). Elle a deux objectifs principaux :

- la satisfaction des clients,
- l'amélioration continue des activités et des pratiques de l'organisme.

Un troisième objectif, non explicite dans le référentiel, est l'atteinte des propres finalités de l'organisme, le pourquoi de son existence et la vision de son devenir, comme précisé dans la norme ISO 9001 : « *il est souhaitable que l'adoption d'un système de management de la qualité relève d'une décision stratégique de l'organisme.* »

La **certification** est **délivrée pour trois ans** sous réserve d'un audit annuel dit de « surveillance ». C'est l'occasion de démontrer qu'un organisme certifié est toujours en démarche d'amélioration, qu'il répond aux exigences normatives et qu'il recherche toujours la satisfaction de sa clientèle. Au terme de ces trois ans, un audit de certification est à nouveau réalisé.



Vérification métrologique des micropipettes. © SCA/CNRS.

Plusieurs référentiels qualité « techniques » pouvaient être suivis :

- l'ISO 17025 [6] pour la réalisation des analyses physico-chimiques,
- les Bonnes pratiques de laboratoire pour les analyses en lien avec le secteur pharmaceutique.

Compte tenu de la diversité des activités analytiques du SCA, le choix s'est porté sur l'ISO 9001, seule norme pouvant s'appliquer à toute organisation, quels que soient ses domaines d'activité et son effectif.

La démarche de certification

Un premier point avant l'audit de certification

Une évaluation « à blanc » du SMQ a été réalisée en juin 2010 dans le but d'estimer les éventuels écarts par rapport aux exigences ISO 9001. Elle portait sur le périmètre initial du projet qualité, à savoir la seule réalisation des prestations analytiques. Le SMQ a été jugé très satisfaisant, ce qui a amené une interrogation de la part de l'auditeur : « *Pourquoi vous limiter à la prestation analytique ? Vous pourriez élargir le périmètre de certification à la recherche et à la formation.* »

L'AERES [7], qui évalue les laboratoires de recherche, applique les lignes directrices pour l'assurance qualité dans l'espace européen de l'enseignement supérieur et encourage le déploiement des démarches qualité dans l'enseignement supérieur et la recherche. En juillet 2010, l'Agence nationale de la recherche (ANR) a été certifiée ISO 9001 pour ses activités de programmation à appel à projet, sélection et financement, suivi et bilan des meilleurs projets de recherche au regard de critères préalablement rendus publics. Autant d'exemples qui, combinés à notre expérience acquise depuis plusieurs années dans le management de la qualité, ont permis de décider l'élargissement du périmètre de certification à la recherche. L'élaboration et la mise en œuvre des pratiques « qualité » manquantes se sont faites en trois mois, démontrant la maturité du système en place et sa réactivité.

Sans le personnel, pas de certification

La norme ISO 9001 n'est pas une somme d'exigences à suivre à la lettre. Vouloir répondre sans prendre en compte la culture du SCA aurait inévitablement conduit à la mise en place de dispositions lourdes, pas nécessairement efficaces,

coûteuses, avec pour risque le manque d'implication du personnel pour la démarche qualité. Il n'était pas question de plier le SCA à la norme, mais de répondre avec bon sens aux exigences normatives en prenant en compte l'expérience, les pratiques et la créativité de chacun. Ce n'est qu'avec l'implication du personnel et ses réponses adaptées que le certificat ISO 9001 a pu être obtenu. Il est la récompense de son engagement, de son ingéniosité, de son travail et de sa persévérance.

Sans stratégie, pas de mesure

La mesure des performances du SMQ s'effectue au regard des axes stratégiques établis conjointement entre la direction, les responsables d'équipes et les chercheurs. Ces axes constituent la « Vision 2020 » du SCA. Associées aux recommandations formulées par l'AERES lors de son évaluation, ils permettent de piloter le système par l'établissement d'objectifs stratégiques mesurables couplés à des valeurs cibles à atteindre auxquelles on compare les indicateurs. La politique qualité rédigée par le Comité de direction remplit le rôle de vecteur communicant de la « Vision 2020 ».

Si la communication vers le client doit être forte, elle doit l'être tout autant en interne avec comme maître mot : la transparence. La communication est à tous les niveaux un moyen essentiel d'améliorer et de rendre efficace le SMQ. Le suivi des performances mesurées par les indicateurs et les réunions d'amélioration du fonctionnement des activités sont l'occasion de partager ses difficultés et de définir ce que chacun attend des uns et des autres. C'est l'occasion de communiquer sur les axes stratégiques et d'établir des actions ayant comme phare la « Vision 2020 ».

En final, l'audit de certification consiste bien sûr à comprendre l'organisation orientée client et les mécanismes d'amélioration continue, mais surtout il consiste à déterminer le risque de ne pas atteindre la « Vision 2020 » en fonction des forces, des faiblesses, des opportunités du SCA et des menaces de l'« environnement » dans lequel il évolue.

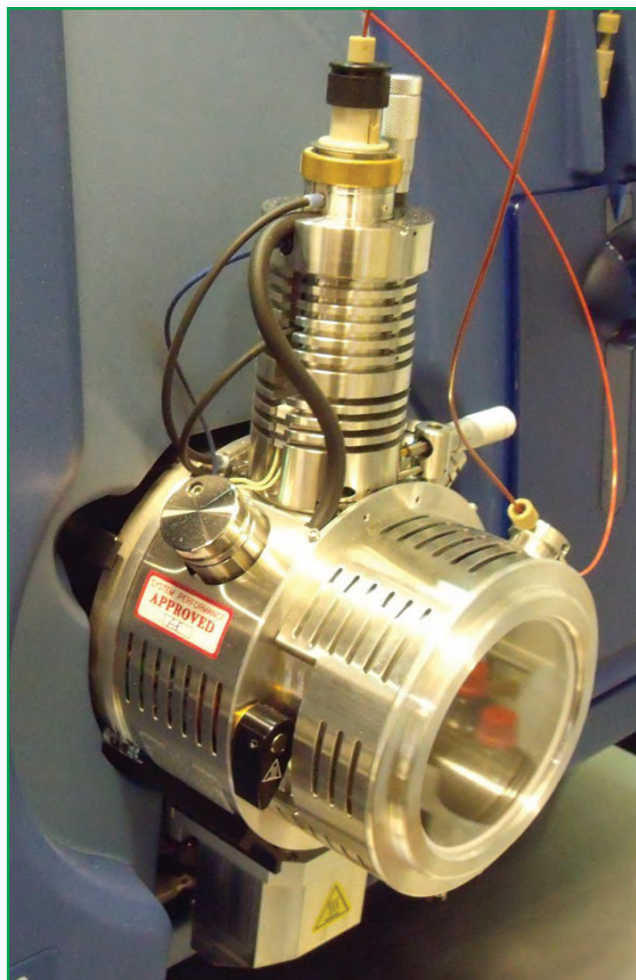
Et les clients dans tout ça ?

Les clients, équipes et laboratoires CNRS, universitaires et industriels, sont placés au cœur du SMQ. Répondre à leurs attentes, besoins et contraintes présents et à venir nécessite une écoute active, une communication soutenue et une veille stratégique. Ce n'est pas exclusivement la maîtrise des savoir-faire (méthodes, compétences/habilitations), des équipements (métrologie), des produits chimiques et des locaux qui conduit à cette satisfaction. Il faut aussi estimer et maîtriser les risques encourus entre tous les acteurs intervenant dans une chaîne de responsabilité, de décisions et de réalisation.

La dernière enquête réalisée montre un taux de satisfaction de plus de 90 %. Ce sont désormais les 10 % d'insatisfaction qui mobilisent et concentrent nos énergies tout en maintenant le niveau de satisfaction.

La certification ISO 9001 et l'avenir du SCA

Dès 2011, le SCA sera l'un des départements de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) [8] qui a pour ambition d'être à terme l'un des plus grands centres de chimie analytique à l'échelle européenne. Il est conçu comme un centre de recherche, d'expertise, de services et de formation en



Sources electrospray d'un spectromètre de masse. © SCA/CNRS.

analyses chimiques dans les domaines de l'environnement, de l'agroalimentaire, de la santé et des biotechnologies, de la chimie et des procédés.

L'ISA sera localisé au sein de la Cité lyonnaise de l'environnement et de l'analyse (CLEA) avec le groupement de Lyon du CEMAGREF [9] dont l'ensemble du Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques [10] est engagé dans des démarches d'assurance qualité adaptées à ses différentes activités. Les « paramètres majeurs » font l'objet d'une accréditation COFRAC [11] depuis l'année 2001.

La certification du SCA est dans la même dynamique de recherche de l'excellence que celle du CEMAGREF et marque une nouvelle étape dans la relation du SCA avec ses partenaires de l'ISA. Le SCA tient à partager son expérience en termes de management de la qualité avec les autres départements de l'ISA sous le signe de la confiance et de la performance.

En conclusion

Vis-à-vis des clients, le certificat ISO 9001 permet d'affirmer l'image du SCA et de contribuer à la confiance nécessaire à toute relation client/fournisseur. De plus, les

résultats d'analyse « labellisés » ISO 9001 apportent une valeur ajoutée au projet de recherche et aux publications scientifiques. L'audit de certification a été l'occasion de démontrer le professionnalisme du personnel du SCA. Réalisé par une tierce partie, il ne donne que plus de valeur à la reconnaissance de son savoir-faire.

Ce certificat récompense tout le personnel et encourage le maintien de la démarche. C'est à lui qu'il s'adresse en premier. Il est aussi destiné à la Direction, lui permettant ainsi de se conforter dans ses choix stratégiques et d'avoir une vision objective de son organisation, des pratiques afférentes, et d'être « en ligne » avec les missions qui lui sont attribuées.

Si une certification ISO 9001 ne semble pas être fréquente au CNRS, la démarche qualité du SCA n'est pas aussi atypique que cela, comme en témoigne l'existence du service qualité de la Mission ressources et compétences technologiques (MRCT) [12], le réseau Qualité en recherche (QeR) [13] du CNRS et son premier Atelier régional d'animation qualité Rhône Auvergne – Alpes (ARAQ), l'Association pour la qualité en recherche et en enseignement supérieur (QUARES) [14], et probablement d'autres unités certifiées dont l'existence mériterait d'être connue.

Notes et références

- [1] Chevalier G., *Éléments de management public. Le management public par la qualité*, Afnor Éditions, 2009.
- [2] Granier C., Mas L.-Y., Finot L., Arnoux B., Pasqualini N., Dollé V. (coordinateurs), *La démarche qualité dans la recherche publique et l'enseignement supérieur*, Éditions Quæ, 2009.
- [3] Service Central d'Analyse, Solaize, www.sca.cnrs.fr.
- [4] AFNOR : Association française de normalisation (www.afnor.org).
- [5] Dans le catalogue de CNRS Formation Entreprises (USP 1564), on trouve six formations techniques et une formation management de la qualité réalisées par le SCA (www.cnrsformation.cnrs-gif.fr).
- [6] ISO 17025 : exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.
- [7] L'AERES (Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur) suit les principes de management de la qualité de l'association européenne ENQA (« standards and guidelines for quality assurance in the European higher education area »).
- [8] <http://isa.cnrs.fr/actu/index.htm>
- [9] CEMAGREF : Institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement (www.cemagref.fr/actualites).
- [10] Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques (MALY), Centre de Lyon, 3 bis quai Chauveau, CP 220, F-69336 Lyon Cedex 09 (www.cemagref.fr/le-cemagref/lorganisation/les-centres/lyon/ur-maly/chimie-des-eaux).
- [11] COFRAC : Comité français d'accréditation (www.cofrac.fr).
- [12] www.mrct.cnrs.fr
- [13] www.rmsb.u-bordeaux2.fr/wikiQualite
- [14] www.quares.fr/index.php



J.-J. Lebrun

Jean-Jacques Lebrun est directeur et **Patrick Méras** est responsable assurance qualité du SCA*.



P. Méras

* Service Central d'Analyse, Département de l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280), Échangeur de Solaize, Chemin du Canal, F-69360 Solaize.
Courriels : jj.lebrun@sca.cnrs.fr, p.meras@sca.cnrs.fr
www.sca.cnrs.fr

Vous avez dit le génie des procédés moderne « vert » ?

Ou comment produire « durablement » des molécules aux enjeux environnementaux et économiques

Jean-Claude Charpentier

Résumé Pour répondre aux besoins des industries chimiques et annexes qui doivent satisfaire à la fois les demandes économiques changeantes et rester mondialement compétitives, un génie chimique et des procédés moderne doit appréhender à la fois la demande des marchés pour des produits à propriétés d'usage définies aux nano- et micro-échelles de temps et d'espace, et les contraintes sociales et environnementales des procédés industriels aux échelles méso et macro de production. Cela requiert une démarche scientifique comportant une approche système intégré multidisciplinaire et multi-échelle de longueur et de temps, appliquée aux différents processus moléculaires et de transferts, complexes, simultanés et souvent couplés qui interviennent aux différentes échelles de la chaîne de production chimique : c'est-à-dire bien comprendre comment les phénomènes à une échelle déterminent les propriétés et comportements à l'échelle supérieure et ce, depuis l'échelle moléculaire jusqu'aux échelles du site de production. Cette approche scientifique moderne du génie chimique et des procédés, appelée « approche verte du génie des procédés », est fortement mobilisée sur l'intensification des procédés et sur le génie du couple produits/procédés verts afin de produire beaucoup plus et mieux en consommant beaucoup moins, et de produire plus durable avec des technologies innovantes conduisant à une meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie.

Mots-clés **Génie des procédés vert, futur du génie chimique, approche multi-échelle, couple produits/procédés verts, intensification des procédés, génie du produit.**

Abstract **Did you say the “green” modern process engineering? Or how to sustainably produce molecules responding to environmental and economic challenges**

To respond to the changing needs of the chemical and related industries in order both to meet today's economy demands and to remain competitive in global trade, a modern chemical and process engineering is vital to satisfy both the market requirements for specific nano and microscale end-use properties of products, and the social and environment constraints of industrial meso and macroscale processes. Thus an integrated system approach of complex multidisciplinary, non-linear, non-equilibrium processes and transport phenomena occurring on different time and length scales of the chemical supply chain is required. That is, a good understanding how phenomena at a smaller length-scale relates to properties and behaviour at a longer length-scale is necessary, from the molecular scale up to the production scales. This modern approach of chemical and process engineering, named “green process engineering”, is strongly oriented on process intensification and on the couple green products/processes to produce much more and better in using much less, with the help of technical innovation and sustainable technologies for efficient mass and energy utilization.

Keywords **Green process engineering, future of chemical engineering, multiscale methodology, green product/process couple, process intensification, product design and engineering.**

Aujourd'hui, l'industrie chimique et les industries connexes (pétrochimie, industries de santé, cosmétiques, alimentaire, environnement, textile, papier, verres, bitume, sidérurgie, nucléaire, matériaux de construction, électronique) font face à des exigences et des contraintes sans précédent. En parallèle, la connaissance chimique croît aussi rapidement et le taux de découvertes augmente chaque jour. Maintenant, la chimie est associée aux sciences de la vie, de l'information et de la communication, à celles de l'instrumentation. Par suite, le génie chimique, et plus généralement le génie des procédés, doit répondre à deux impératifs : produire beaucoup plus en consommant beaucoup moins, et produire plus durable. Mais comment ?

Globalisation et conscience sociétale : deux exigences majeures pour le génie des procédés

Face à la globalisation des marchés, à l'accélération des partenariats et de l'innovation, *connaître les produits et les*

procédés qui seront *compétitifs* dans l'actuelle économie mondialisée est la *première des exigences* adressées à la recherche en génie chimique et plus généralement en génie des procédés. De fait, si au début des années 70 la durée de demi-vie d'innovation de produit (temps d'accès au marché) était d'environ dix ans, une année est souvent considérée

aujourd'hui comme un temps long, conséquence de la compétition croissante qui règne sur le marché. En outre, si plus de 14 millions de composés chimiques peuvent être synthétisés et 100 000 trouvés sur le marché, seulement quelques pourcents d'entre eux se trouvent dans la nature ; la plupart doivent donc être délibérément conçus, formulés, synthétisés et fabriqués pour répondre au besoin de l'humanité, pour tester une idée ou bien encore pour satisfaire notre soif de connaissance. En effet, un grand nombre des demandes du XXI^e siècle concerne le développement de biomatériaux, la préparation de nanoparticules, le relargage de médicaments, les bionanotechnologies, la conversion de la biomasse, l'utilisation des liquides ioniques et systèmes aqueux biphasiques, la dynamique de relaxation des composés moléculaires complexes, la fabrication de microréacteurs polyphasiques pour des réactions sélectives (fluoruration).

Toutes ces demandes sont clairement focalisées sur des exigences sociétales, comme la séquestration du CO₂, la combustion chimique en boucle, le reformage et l'oxydation catalytique partielle du méthane pour produire du gaz de synthèse ou la synthèse du biodiesel en carburant ou la production d'hydrogène. La plupart de ces sujets sont répertoriés dans des « feuilles de route » publiées depuis une dizaine d'années, tels les douze principes de la chimie verte [1], les douze principes de l'ingénierie verte [2], les douze grands défis pour l'ingénierie énoncés par l'Académie nationale américaine d'ingénierie en 2008 (NAE), la feuille de route de l'ICChemE en 2007 [3], ou bien encore la feuille de route européenne pour l'intensification des procédés en 2007 (ERPI [4]). Ces documents attirent l'attention sur une inquiétude globale planétaire où le génie des procédés devra jouer un rôle crucial – durabilité, santé, sécurité et environnement, énergie, eau, nourriture et boisson, génie des biosystèmes, énergie solaire, fusion nucléaire, etc. – et militent pour faire évoluer le génie des procédés vers un *génie des procédés moderne volontairement concerné par le développement durable* [5-9]. Ainsi, les procédés existant et les nouveaux procédés devront être progressivement adaptés aux principes de la « chimie verte ».

La *seconde exigence* est directement liée à la *demande évolutive des marchés* qui conduit à un double défi. Dans les pays en développement où la main d'œuvre est bon marché, les contraintes locales dans la régulation de la production sont moindres et par conséquent, les coûts de production sont faibles et très compétitifs. Les pays industrialisés connaissent quant à eux une croissance rapide de la demande client pour des produits à propriétés d'usage ciblées, et en même temps des contraintes issues du public et des médias portant sur les procédés dans les domaines de la sécurité et de l'environnement, combinées avec des outils de réglementation comme l'analyse du cycle de vie du produit « du berceau à la tombe » (voire par exemple la norme européenne REACH pour les produits chimiques [10]).

Pour répondre à une telle demande sociétale de développement durable (durabilité) et offrir une contribution au combat contre la destruction environnementale et le comportement non durable de la production mondiale actuelle – voir la *figure 1* qui montre que seulement un quart des richesses extraites de Dame Terre se retrouve sous forme de produits

Seul 25 % en poids de ce qui entre dans le tuyau sort sous forme de produits et services

Besoin d'améliorer l'efficacité des procédés de production d'un :

Facteur 4 (von Weizsacker, 1998)

Facteur 10 (Schmidt-Bleek, 1993)

Facteur 20 (AllChemE, 2001)

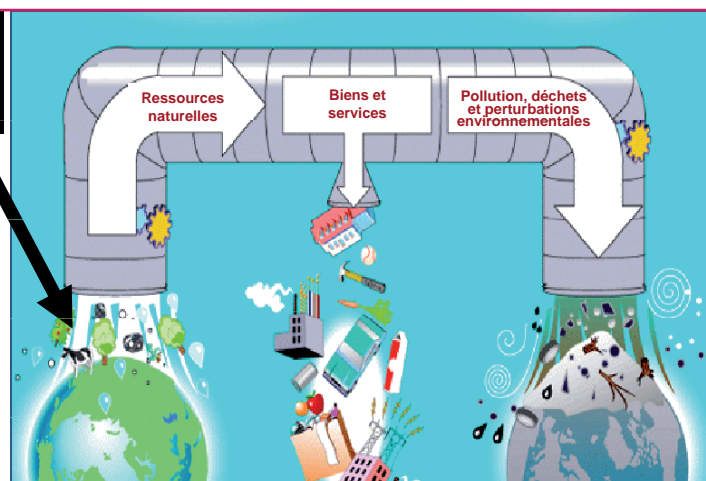


Figure 1 - Comportement non durable de l'humanité.

Source : World Research Institute, 2005.

et de services –, la chimie et le génie des procédés sont désormais confrontés à de nouveaux défis qui portent sur des systèmes complexes, à la fois à l'échelle des molécules, à celle des produits et à celle des procédés.

Les nouveaux défis lancés au génie des procédés : l'intensification des procédés

Pour les produits de commodités et les produits intermédiaires à forts tonnages (ammoniac, acide sulfurique, carbonate de calcium, éthylène, aldéhydes, méthanol, éthanol, benzène, butadiène, amines...), qui représentent encore aujourd'hui un secteur majoritaire de l'économie (40 % des marchés) et pour lesquels les brevets ne portent pas habituellement sur les produits, les procédés ne peuvent plus être durablement sélectionnés sur les seuls critères de l'exploitation économique « comptable ». Au contraire, il faut établir une compensation avec à la fois une sélectivité accrue et des économies liées au procédé lui-même. Le défi est de produire d'énormes quantités au moindre coût ; le problème devient alors complexe parce que des facteurs tels que la sécurité, la santé, les aspects environnementaux – qui incluent la raréfaction des matières premières et de l'énergie, le recyclage des produits et sous-produits, ainsi que la demande de technologies non polluantes – doivent être pris en compte, car le client achète un procédé qui ne pollue pas (ou peu) et qui est parfaitement sécurisé et automatisé.

De plus, il ne faut pas oublier que les capacités de production mondiale doivent s'accroître d'un facteur 6 d'ici à 2050, si l'on suppose un taux de croissance de l'économie mondiale de 4 % par an. Ainsi, tendre vers des équipements pour une production à l'échelle mondiale pourra bientôt nécessiter un changement partiel ou total de technologie, en sachant que les technologies actuelles ne peuvent plus être mises en œuvre dans l'esprit « *on construit toujours plus gros* » si l'on doit appréhender des capacités de production encore jamais rencontrées dans les industries chimiques et connexes. On est ainsi confronté à la nécessité « d'intensification des procédés » de production, conduisant à un changement dans les technologies afin d'extrapoler de manière fiable de nouveaux procédés, en passant d'une échelle intermédiaire à une très grande échelle pour laquelle nous n'avons pas d'expérience antérieure. Cela nécessite

une approche intégrée multi-échelle de temps et de dimension dans les principes de conception des procédés, c'est-à-dire d'adapter la structure, l'architecture et les équipements du procédé aux conditions des transformations physico-(bio)chimiques, plutôt que d'adapter la chimie et les conditions opératoires aux équipements existants et à leurs limites inhérentes d'utilisation – voir le projet européen IMPULSE, qui regroupe huit sociétés industrielles et de services et douze centres de recherche académiques, dont le but est d'obtenir une amélioration radicale des productions à grande échelle grâce à une intégration ciblée au sein des unités de production d'équipements innovants de petites tailles et microstructurés pour fournir les conditions opératoires locales requises pour la transformation chimique [11]. Les unités de production à grande échelle pourraient ainsi être créées par intégration et interconnexion d'éléments divers, localement structurés à petite échelle au sein d'unités de macroproduction à grande échelle [12-13].

Par ailleurs, la chimie fine, la chimie de spécialités et la production de principes actifs et de matériaux hautement spécialisés avec les industries correspondantes (santé, cosmétiques, agroalimentaire) mettent en jeu l'interface chimie/biologie. Elles impliquent également l'« upgrading » et la conversion des bruts lourds pétroliers et des intermédiaires, la conversion des produits dérivés du charbon ou des gaz de synthèse en fuel, hydrocarbures et produits oxygénés.

Pour un consommateur qui n'apprécie généralement plus (ou pas seulement) un produit pour ses spécifications techniques, mais plutôt pour ses critères de qualité (morphologie, couleur, esthétique, stabilités chimique et biologique, dégradabilité, activité thérapeutique, propriétés de surface/colloïdales, propriétés sensorielles...) et pour ses fonctions (adhésion, lavage, assainissement...), le contrôle de ces valeurs d'usage, l'expertise dans la conception du procédé, l'ajustement continu aux demandes changeantes du consommateur, et la rapidité de la réaction et de la réponse aux conditions du marché sont les éléments économiques dominants qui doivent être pris en compte par le génie des procédés moderne. Pour les produits où la valeur ajoutée est une nanostructure spécifique, le consommateur paiera un surcoût pour une telle fonction, qu'elle soit dans un aliment, une poudre de lavage, une peinture ou dans un enduit. Le facteur-clé pour la production de produits pharmaceutiques ou cosmétiques n'est pas le coût, mais le temps d'arrivée sur le marché, c'est-à-dire la rapidité de la découverte et de la production de ces produits. Ces produits à haute valeur ajoutée, à court temps de vie et à grandes marges bénéficiaires, conçus « sur mesure » pour le consommateur en ce qui concerne leur formulation et leur fabrication, requièrent aussi une intensification des procédés avec de nouveaux équipements dont la conception dépasse le seul objectif de produire un unique produit de bonne qualité et à bas coût. Au contraire, le besoin exprimé aujourd'hui porte sur des équipements de production polyvalents, de petites dimensions, facilement lavables, désencrassables, désinfectables, transformables et opérationnels pour d'autres fabrications (productions flexibles, procédés continus ou en batch, conceptions modulaires). Il peut même arriver que ces produits ne soient pas fabriqués dans des équipements adaptés, mais au contraire dans le premier équipement disponible au moment désiré.

Les considérations précédentes sur la demande et la conception des produits désirés et de leurs procédés de production intensifiés doivent être prises en compte dans la définition et l'évolution scientifique du génie des procédés moderne.

Une approche multi-échelle de temps et d'espace nécessaire à une recherche en génie des procédés orientée « intensification des procédés et formulation et production de produits ciblés »

Le but du génie des procédés est le développement de concepts, de méthodologies et de technologies pour mieux comprendre, concevoir, dessiner et faire fonctionner de façon optimale les procédés de transformations physico-chimiques et biologiques de la matière première et de l'énergie en des produits utiles au consommateur.

Mais comme nous l'avons souligné précédemment, l'accent mis aujourd'hui sur l'élaboration des propriétés d'usage de certains produits nécessite l'utilisation d'une large variété de technologies incluant notamment le nouveau rôle des microtechnologies, c'est-à-dire l'utilisation de micromélangeurs, de micro-échangeurs de chaleur et de matière, et de réacteurs microstructurés pour l'intensification de certains procédés de production. En effet, 60 % de tous les produits vendus par les industries chimiques et connexes sont des solides cristallins, amorphes ou polymères. Ces matériaux doivent avoir une forme clairement définie pour posséder les qualités d'usage souhaitées. Il en va de même pour les produits pâteux et les émulsions. Cette production concerne globalement des matériaux hautement spécialisés, des principes actifs et des produits de chimie de spécialité qui sont en fait beaucoup plus complexes en termes de structure moléculaire et de microstructures que les produits traditionnellement fabriqués par la chimie lourde.

Voilà pourquoi le génie des procédés moderne est concerné par le développement de procédures systématiques (approche systémique) pour la compréhension, la conception et le fonctionnement optimal de tous les processus complexes qui interviennent aux différentes échelles d'espace et de temps rencontrées dans ce que l'on définit comme la chaîne de production chimique (« chemical supply chain », figure 2). Cela va des échelles nano (voir pico) et micro pour les processus moléculaires, les clusters, les particules et les couplages entre réactions (bio)chimiques et phénomènes de transport et de transferts de matière et de chaleur, jusqu'aux échelles méso, macro et méga des unités

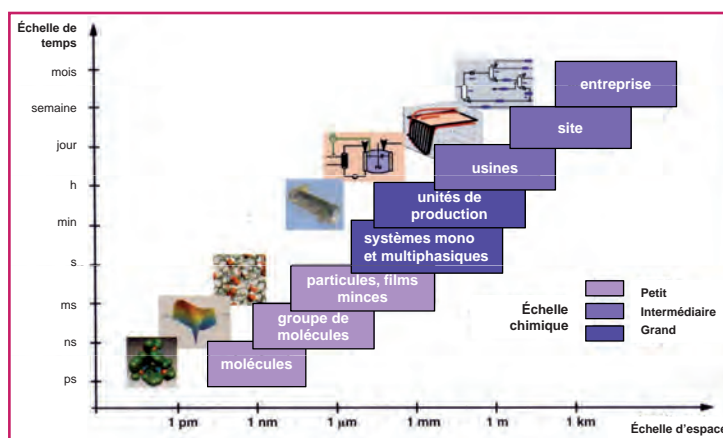


Figure 2 - Les multi-échelles de la chaîne de production chimique.

La chimie et le génie des procédés doivent maintenant développer des procédures systématiques pour la compréhension, la conception et le fonctionnement optimal de tous les processus complexes qui interviennent aux différentes échelles de la « chaîne de production chimique », allant des échelles nano et micro (synthèse et caractérisation à l'échelle moléculaire, couplage chimie-transfert) jusqu'à l'échelle industrielle (procédés continus ou en batch).

et du site de la production industrielle du produit, avec des procédés continus ou en batch, bien contrôlés et non pollués. Il faut donc *comprendre et décrire les relations entre les événements intervenant aux échelles nano et micro pour mieux convertir les molécules en produits utiles aux échelles du procédé continu ou en discontinu de production industrielle.*

Pour répondre à ces enjeux, une nouvelle approche systèmes complexes, que j'ai dénommée « Génie du triplet Processus-Produit-Procédé » (G3P) [14], est donc nécessaire. Elle intègre des phénomènes complexes multidisciplinaires, non linéaires et hors équilibre, se produisant aux différentes échelles de temps et de longueur intervenant pour la mise en œuvre du procédé, afin de comprendre comment des processus physico-(bio)chimiques et de transfert à une échelle donnée sont reliés à des propriétés et à un comportement à une échelle supérieure (figure 3). C'est ce que l'on appelle organiser les niveaux de complexité des différentes échelles de temps et de longueur rencontrées et couvertes par cette approche intégrée multi-échelle des procédés.

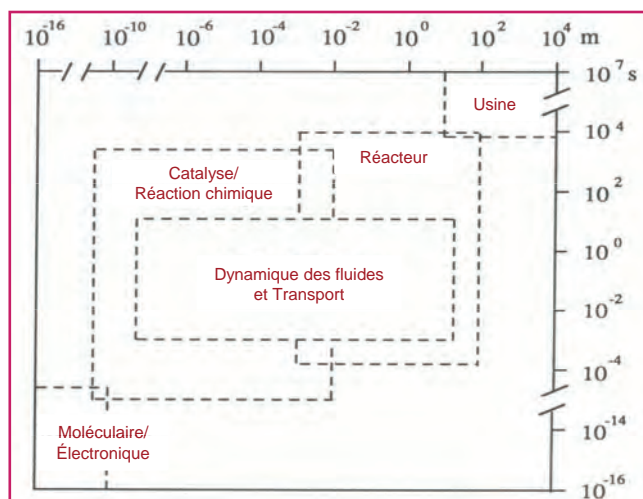


Figure 3 - Organiser les niveaux de complexité dans les échelles de temps et d'espace couvertes par l'approche intégrée multi-échelle.

Prenons l'exemple du génie des procédés biotechnologiques avec l'élaboration de catalyseurs biologiques pour fabriquer des médicaments individuels (figure 4). Les enzymes, qui sont des catalyseurs biologiques, sont des molécules de protéines qui accélèrent significativement la réaction biochimique dans la cellule. Sachant qu'une enzyme à la nano-échelle moléculaire peut être façonnée sur mesure pour produire un produit final particulier aux échelles méso et macro du produit et du procédé, cela ouvre des opportunités considérables pour appliquer le contrôle au niveau génétique. Ce contrôle est exercé pour faire de meilleurs biocatalyseurs et de nouveaux produits, ou encore pour développer de nouveaux médicaments et de nouvelles thérapies, ainsi que des équipements biomimétiques, l'ensemble répondant à des problèmes sociétaux. En outre, des avancées en génomique signifient que des produits chimiques personnalisés ont la possibilité de voir le jour dans un avenir proche. Ainsi, cette approche multi-échelle en biochimie et bioprocédés, qui inclue l'organisation des niveaux de complexité (figure 4), présente un fort potentiel pour lier des outils de marketing, de modélisation et d'optimisation afin de créer la substance active optimale adaptée à chaque client ou à chaque produit.

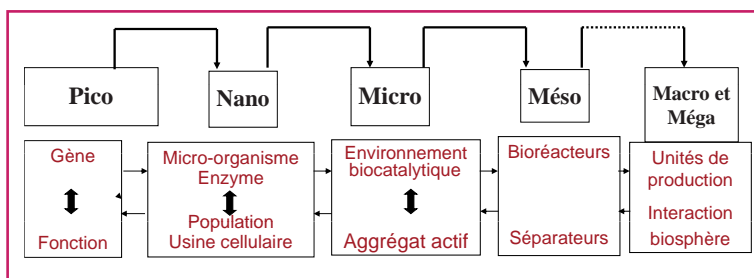


Figure 4 - Biochimie et génie biochimique.

Organisation des niveaux de complexité avec une approche intégrée multi-échelle des phénomènes et des processus simultanés et couplés, allant du gène, possédant structure et fonction connues, jusqu'au produit (écoproduit) avec la propriété d'usage désirée [14].

Prenons un autre exemple : celui de la conception des membranes artificielles, des membranes fonctionnalisées et des réacteurs membranaires (utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, biomédicales, de traitement des eaux, etc.). Une analyse approfondie des matériaux et la caractérisation des structures et des propriétés, ainsi que la modélisation de leur conception et de leur élaboration aux échelles moléculaires et nano, deviennent essentielles pour un contrôle parfait des performances du procédé et pour la connaissance approfondie des fonctions membranaires, c'est-à-dire pour l'intensification du procédé membranaire. En d'autres termes, comment est-il possible avec des informations disponibles limitées de relier raisonnablement les performances du procédé à la macro-échelle industrielle aux phénomènes locaux à la micro-échelle des pores de la membrane et aux phénomènes concernant la nano-échelle des interactions soluté-soluté ou soluté-barrière ? Cela a justifié la création du réseau de laboratoires d'excellence européen « NanoMemPro » [15], qui a pour but de développer les applications macroscopiques des membranes par l'exploration et l'amélioration des propriétés des matériaux aux échelles nano [16]. Cet exemple souligne encore l'importance d'une approche intégrée multi-échelle et multidisciplinaire qui consiste à organiser les échelles de complexité, en traduisant les processus moléculaires en lois phénoménologiques macroscopiques pour élaborer et contrôler la propriété d'usage et la fonctionnalité requises du produit fabriqué à l'aide de procédés batch ou continus.

On pourrait ajouter l'exemple de l'élaboration et de la production d'un aliment nécessitant également le contrôle des caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques aux échelles nano et micro, qui déterminent le goût et la qualité aux échelles macro et méga de la chaîne de production et de transport souvent lointain de ces produits. De plus, les aspects hygiène du procédé, incluant désencrassement, lavage et désinfection, nécessitent aussi des solutions qui doivent être mises en œuvre à la méso-échelle de l'équipement pour surmonter les défis rencontrés aux échelles micro et nano des spores bactériens et du revêtement de surface.

Ainsi, en plus des paradigmes de base et irremplaçables du génie chimique que sont les opérations unitaires (distillation, absorption, séchage, cristallisation, fluidisation, etc.), les transferts couplés de chaleur, de matière et de quantité de mouvement et les fondamentaux et outils traditionnels du génie chimique (thermodynamique, catalyse, génie de la séparation, simulation, optimisation et contrôle des procédés, considérations technico-économiques...), cette approche multi-échelle G3P, qui peut être considérée comme le « troisième paradigme » du génie des procédés [17] est donc un atout supplémentaire considérable pour le développement et le succès de cette science de l'ingénieur

qu'est le génie des procédés, en termes de concepts et paradigmes, à la fois pour l'intensification des procédés et pour le génie du produit (conception, formulation, fabrication et production des produits ciblés).

Et il faut souligner que cette approche intégrée multi-échelle est maintenant réalisable grâce aux développements technologiques considérables obtenus dans l'instrumentation scientifique analytique, dans les techniques instrumentales non invasives couplées avec le traitement du signal et de l'image, et aux avancées informatiques qui permettent le développement et l'application de modèles descriptifs pour la conduite en régime transitoire ou permanent à l'échelle considérée : molécule, structure du catalyseur, site, état de surface et dynamique du fluide local, particule de catalyseur, unité de production, usine, et toute la chaîne de production [18].

Le développement durable : un moteur pour quatre pistes simultanées et complémentaires de développement de la recherche du génie des procédés moderne « vert »

Au carrefour de la chimie et du développement durable, pour répondre aux enjeux précédents de demande de procédés qui devront être progressivement adaptés aux principes de la « chimie verte », et en prenant en compte les avancées méthodologiques et technologiques précitées, quatre objectifs principaux, parallèles et simultanés, sont mis en jeu et font l'objet de recherches intensives et de développements méthodologiques et technologiques notables pour le génie des procédés moderne [7].

Le contrôle total multi-échelle du procédé pour augmenter la sélectivité et la productivité : nano- et microfaçonnage sur mesure de matériaux à structure contrôlée

Cet aspect nécessite « l'intensification » des opérations et l'utilisation d'outils de conceptions nano- et microtechnologiques précises [19]. Par exemple, en ingénierie moléculaire, au lieu d'utiliser des supports poreux en catalyse hétérogène, des matériaux fonctionnels avec des propriétés ciblées sont maintenant conçus et fabriqués. En effet, la maîtrise simultanée de la composition et de la fonctionnalité d'un catalyseur est impérative pour le succès d'un procédé catalytique, et la possibilité de contrôler sa microstructure et sa composition chimique permet de maîtriser l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur. Ainsi en contrôlant, *via* la synthèse de nanostructures, la dimension des pores ou des cristallites et en manipulant la stœchiométrie et la composition chimique, il est maintenant possible de fabriquer de nouvelles structures aux échelles moléculaires et supramoléculaires. On peut mentionner la synthèse contrôlée en milieux aqueux de nanoparticules de métaux (nanosphères, nanobâtes, nanocubes, nanotétrapodes, nanoprismes), nanoparticules qui peuvent servir elles-mêmes de blocs de construction pour la synthèse de matériaux avancés (par analogie avec les atomes ou molécules formant les constituants de base de la matière), et qui trouvent aujourd'hui de nombreuses applications, notamment grâce à leurs nouvelles propriétés de surface/stabilité colloïdale, leur biocompatibilité et leur faible toxicité. Citons la synthèse contrôlée des nanoparticules d'or qui ont de nombreuses applications en photonique, en

stockage de l'information, pour les systèmes de détection optiques et électroniques, en thérapeutique et diagnostique, et bien sûr en catalyse [20].

De plus, au niveau plus élevé de la micro-échelle, le contrôle des températures et des compositions locales au moyen d'alimentation et d'échanges de chaleur programmés conduit à une plus grande sélectivité et une plus grande productivité que dans l'approche classique qui impose des réactions et des processus de transferts à l'échelle du volume global confiné. Mais trouver des moyens pour apporter l'énergie au bon endroit afin d'améliorer le procédé durablement en lui fournissant un flux local « informé » d'énergie qui puisse être utilisé de manière intelligente (en utilisant par exemple des transducteurs ultrasoniques, des faisceaux lasers ou des sondes électrochimiques pour promouvoir les transferts ou la réaction) reste encore souvent un défi et ouvre des perspectives dans un proche avenir [21-22].

L'intensification des procédés : conception de nouvelles technologies et de nouveaux équipements s'appuyant sur des principes scientifiques, sur de nouveaux modes opératoires ou sur de nouvelles méthodes et échelles de production

L'intensification des procédés, comme nous l'avons vu, fait appel à des technologies complexes qui remplacent des équipements et procédés de production de grande dimension, gourmands en énergie, chers et polluants, par des dispositifs combinant des opérations multiples dans un même appareillage ou bien par des équipements plus petits, moins coûteux, plus efficaces, plus sécurisés et moins polluants. Ainsi l'intensification des procédés comporte une composante développement durable très forte, avec des diminutions de la consommation des matières premières et d'énergies et de la production de déchets. Elle peut conduire également à une diminution des coûts de production de l'ordre de 30 %.

L'objectif est clairement de produire beaucoup plus (et mieux) en utilisant beaucoup moins. Cela signifie produire plus et mieux dans de plus petits volumes, avec une meilleure efficacité et une plus grande sélectivité, en utilisant moins d'énergie et de matières premières, moins de solvants et avec des coûts de transport réduits. C'est typiquement une approche développement durable que s'est appropriée aujourd'hui le génie des procédés moderne.

Intensification des procédés avec des réacteurs multifonctionnels

Cette intensification peut être obtenue en utilisant des réacteurs multifonctionnels qui couplent ou découplent dans un même équipement des processus élémentaires (transfert-réaction-séparation) pour accroître la productivité ou la sélectivité par rapport au produit désiré et pour faciliter la séparation des sous-produits indésirables (par exemple distillation catalytique, extraction ou absorption réactive, cristallisation réactive, réacteurs membranaires, monolithes, garnissages catalytiques structurés, etc.). La réduction ainsi obtenue du nombre d'équipements unitaires conduit à une diminution des coûts d'investissement et à une meilleure utilisation de l'énergie. De plus, l'amélioration de la sélectivité des produits conduit à une réduction de la consommation des matières premières et donc des coûts de fonctionnement. Cependant, l'utilisation de ces technologies hybrides est aujourd'hui limitée par les problèmes qu'elle soulève au niveau du contrôle et de la simulation et qui conduisent à des

défis intéressants en modélisation dynamique et en conduite et contrôle de procédés fortement non linéaires.

Intensification des procédés avec des nouvelles méthodes de production industrielle

L'intensification des procédés peut aussi être obtenue par de nouvelles méthodes de production ou bien en opérant avec de nouveaux milieux réactionnels reposant aussi sur des principes scientifiques : inversion des sens d'écoulement des fluides pour réaction-régénération dans le même équipement, fonctionnement en régime transitoire, cyclique, pulsé pour augmenter les contacts entre phases [23], ou bien fonctionnement dans des conditions extrêmes de température et de pression, ou fonctionnement avec technologies ultrasons, micro-ondes, rayonnements lumineux ou sous champ magnétique [21], ou bien encore avec l'utilisation de solvants néotériques, *i.e.* fluides supercritiques, liquides dilatables contenant des gaz comprimés, liquides ioniques, liquides fluorés, ces derniers cas relevant des pratiques de la chimie verte [24].

Intensification des procédés avec des réacteurs microstructurés (microfluidique)

Dans d'autres cas l'intensification des procédés peut être réalisée en utilisant des équipements qui font appel à la micro-ingénierie et à la microtechnologie. En effet, il est à prévoir que dans certains cas, les modes de production actuels seront de plus en plus concurrencés par une production décentralisée, modulaire et miniaturisée. Ces technologies qui conduisent à l'utilisation de microréacteurs, micromélangeurs, micro-séparateurs, micro-échangeurs de chaleur, micro-analyseurs et réacteurs microstructurés, contribuent déjà aujourd'hui de manière significative aux domaines de la chimie et du génie chimique [25-28]. Elles ont des applications en chimie combinatoire, en criblage et expérimentation à haut débit pour tester rapidement les catalyseurs et principes actifs et en mesures analytiques avec équipement portable (on peut citer en France ces développements chez Rhodia, IFP Énergies nouvelles ou Sanofi Aventis). Les expérimentations dans les équipements conventionnels de plus grande dimension sont limitées en effet par le coût élevé des réactifs ou par des problèmes de sécurité que l'on ne rencontre pas avec les petits volumes mis en œuvre et avec les conditions inhérentes de sécurité dans des microréacteurs ou séparateurs. Ces technologies sont particulièrement avantageuses dans le cas de certaines applications pharmaceutiques où les productions annuelles ne sont que de quelques tonnes.

Mais ces technologies « microfluidique » ont également des applications en production aux échelles pilote et industrielle. De fait, les micromélangeurs et réacteurs microstructurés, possédant une architecture sous forme de micro-canaux parallèles interdigitaux, de chenilles ou de feuillets superposés (et de nombreuses autres microstructures sophistiquées) qui facilitent le micromélange et les phénomènes de transfert de matière et de chaleur, sont maintenant utilisés également comme outils de production industrielle. Ils permettent d'avoir accès à une large gamme de débits de fluides allant de quelques litres par heure, que l'on rencontre dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, pour la synthèse de produits de spécialités ou pour la génération de crèmes, de mousses ou d'émulsions, jusqu'à plusieurs dizaines de m³ par heure, pour les industries pétrochimiques, par exemple pour la production de polymères [27], le reformage catalytique à la vapeur avec diminution des émissions polluantes et la synthèse Fischer-Tropsch pour convertir la biomasse en carburants [29], ou les industries de

chimie fine en synthèse organique, par exemple pour la production de produits oxygénés comme l'oxyde de propylène ou le peroxyde d'hydrogène [30-32]. On peut rapporter les résultats récents (2009) du projet européen IMPULSE cité plus haut qui concernent des exemples industriels d'emploi de réacteurs microstructurés pour la production de biens de consommation (Procter & Gamble avec la mise en œuvre d'oxydations de SO₂ avec prototype sur site industriel pour fabriquer des tensioactifs, produire des émulsions contrôlées et encapsuler des parfums, améliorant la qualité des produits et diminuant les frais d'investissement et de fonctionnement), pour la production de produits pharmaceutiques (Glaxo-SmithKline avec la mise en œuvre d'une hydrogénation en continu avec un prototype de démonstration conduisant à de meilleurs rendements, sélectivité et sécurité qu'en technologie conventionnelle, *i.e.* cuve agitée), et pour la production de produits de chimie de spécialité (Solvent Innovation et Evonik-Degussa avec la production en continu de liquides ioniques en améliorant la qualité et la sécurité des produits et en réduisant l'emploi de solvants).

Il faut également souligner que l'un des principaux avantages de l'utilisation des réacteurs microstructurés est qu'un grand nombre de procédés discontinus peuvent être conduits en continu en utilisant ces nouvelles technologies qui s'avèrent beaucoup plus souples que les procédés traditionnels. L'intégration des réacteurs microstructurés au sein des installations existantes est ainsi facilitée.

Voilà pourquoi, en ce qui concerne l'intensification des procédés due à l'utilisation de microréacteurs, il convient de souligner la tendance actuelle en Europe, aux États-Unis, en Inde et dans le monde asiatique, intitulée « de la conception du microréacteur à la conception du procédé utilisant le microréacteur ». Elle consiste à utiliser partiellement ou totalement des dispositifs microstructurés dans un schéma de production pour réaliser en continu (et non plus en batch) non seulement des synthèses de biens de consommation, de chimie de spécialité ou pharmaceutiques, mais aussi pour la production commerciale de plusieurs tonnes par heure incluant des déshydrogénations, des oxydations, des alkylations...

L'intensification des procédés : une voie d'avenir pour le génie des procédés moderne ?

De nombreuses nouvelles technologies ont été et sont en train de se développer dans les industries chimiques et parachimiques conduisant à des améliorations (procédés propres, sécurisés et efficaces), notamment dans des installations de raffinage et pétrochimiques. La *figure 5* présente une vision de ce à quoi pourrait ressembler l'usine du futur qui pratique l'intensification des procédés en utilisant des réacteurs multifonctionnels et des mélangeurs et réacteurs microstructurés [33]. Elle est comparée avec un complexe pétrochimique traditionnel. Il semble qu'aujourd'hui certaines améliorations en ce sens existent avec la construction de complexes industriels de raffinage et pétrochimiques très propres et très efficaces, comme l'illustre la *figure 6* qui présente un complexe pétrochimique Tamoil localisé en Suisse comprenant notamment une unité de craquage catalytique en lit fluidisé pour produire de l'essence à partir de bruts très lourds (conversion profonde : 16 000 bpsd⁽¹⁾).

Cependant, plusieurs obstacles importants devront encore être surmontés avant que l'intensification des procédés soit plus largement répandue. Il faudra prouver par exemple que la maturité et la compétitivité économique de ces nouvelles technologies sont comparables à celles des technologies conventionnelles. Voilà pourquoi, malgré tous



Figure 5 - Vision de l'usine du futur utilisant les technologies d'intensification des procédés (à droite), à comparer avec une usine actuelle (à gauche) : une économie de 30 % en matières premières, énergies et coûts opératoires. Courtesy of DSM.



Figure 6 - Unité de craquage catalytique en lit fluidisé de production d'essence à partir de coupes pétrolières lourdes (raffinerie Tamoil, Collombey, Suisse). Courtesy of Axens-IFP Energies nouvelles.

ces avantages, les possibilités d'utilisation des procédés de séparation multifonctionnels sont à peine exploitées à l'échelle industrielle en pétrochimie, à l'exception de la distillation catalytique (Shell Global Solutions [34-35]). C'est souvent à cause de l'absence de méthodologie générale de conception et d'un « know how » détaillé du procédé.

De plus, le conservatisme des sociétés propriétaires d'installations de production en discontinu ne permettra pas d'accepter facilement une solution de production en continu offerte par l'utilisation de dispositifs microstructurés. Même si la miniaturisation est une approche prometteuse pour réaliser cet objectif ! Et ce, dans une approche et un état d'esprit de durabilité, c'est-à-dire de « génie des procédés vert ».

Cependant, nous avons rapporté de nombreux exemples en chimie fine et de spécialités, montrant que les technologies d'intensification des procédés sont en plein développement et constituent une voie d'avenir pour ce génie des procédés durable.

La fabrication des propriétés d'usage : formulation et fabrication du produit avec une attention particulière pour les fluides complexes et la technologie des solides (le couple produits/procédés verts)

En réponse, comme nous l'avons vu précédemment, à la demande du marché pour des produits sophistiqués, (nano/

micro) structurés qui combinent plusieurs fonctions ou propriétés d'usage, ces technologies de fabrication concernent principalement des milieux complexes comme les liquides non newtoniens – incluant gels, polymères hydrosolubles, colloïdes, dispersions, émulsions, microémulsions et suspensions – pour lesquels la rhéologie et les phénomènes interfaciaux jouent un rôle majeur. Elles concernent également la conception et la fabrication des particules solides et des solides divisés que l'on utilise dans 70 % des industries chimiques et connexes, qui requièrent la création et le contrôle de la distribution des tailles des particules dans des opérations telles que la cristallisation, la précipitation, la pulvérisation, la génération d'aérosols et de nanoparticules, mais aussi le contrôle de la morphologie et de la forme finale des particules dans des opérations de calcination, agglomération, compaction et encapsulation. Ces technologies concernent également les solides formulés pour accomplir des opérations intelligentes comme un relargage contrôlé de composants ou de principes actifs.

Dans ces domaines, les coûts combinés de fabrication et de R & D constituent 30 à 35 % du coût du produit, partagés approximativement à parts égales entre ces deux postes, d'où l'importance des collaborations quotidiennes entre de nombreuses firmes industrielles et des partenaires universitaires dans des programmes de recherche-développement portant sur des thèmes multidisciplinaires et multi-échelles d'espace et de temps. Il faut admettre que cela a conduit à de nombreux progrès effectués ces dernières années dans le domaine de la formulation du produit et du contrôle de son procédé de production, en utilisant comme nous le verrons plus loin les méthodes scientifiques du génie des procédés (modélisation et simulation moléculaire pour obtenir la propriété d'usage, simulation, modélisation des processus de cinétique chimique et des phénomènes de transport et de transferts et extrapolation à différentes échelles de la chaîne de production, depuis l'échelle de la molécule jusqu'à celle du laboratoire). Et puisque la ou les propriétés d'usage de produits structurés formulées à l'échelle moléculaire peuvent être altérées par le procédé de production du produit aux échelles du laboratoire et/ou de l'unité industrielle, il est clair que le procédé de production ne peut pas être découplé du procédé de formulation du produit.

Cela souligne encore une fois le besoin de conception simultanée aux échelles du produit et du procédé pour ces produits structurés à valeur d'usage ciblée, et ce, dès la conception à l'échelle moléculaire [36].

Ainsi pour la fabrication de la propriété d'usage d'un produit, on peut alors parler non seulement de formulation ou de génie du produit, mais plus exactement et explicitement, de génie des procédés vert concerné par ce qu'il faut intituler le « couple produits/procédés verts » afin de produire durablement des molécules aux enjeux économiques et environnementaux. En fait, la fabrication de la propriété d'usage du produit relève du génie des procédés moderne « vert » qui est totalement et explicitement concerné par et focalisé sur le couple – produits verts obtenus avec des procédés verts – ; ce que l'on peut résumer sous le vocable « génie des procédés vert ».

Mais comment les opérations peuvent-elles être extrapolées de l'échelle du laboratoire à celle des installations ? Peut-on obtenir le même produit en conservant ses propriétés ?

Quel est le rôle de la conception des équipements dans la détermination des propriétés du produit ? L'ensemble de ces questions ne trouve de réponses que par le biais de la modélisation et de la simulation qui concerne une autre piste de développement de recherche en génie des procédés.

L'application des méthodes de modélisation et de simulation informatique du génie chimique aux situations réelles : depuis l'échelle moléculaire jusqu'à celle du site de production incluant le contrôle et la sécurité du procédé durable

Nous avons insisté précédemment sur la nécessaire approche intégrée multidisciplinaire et multi-échelle pour gérer la complexité des phénomènes rencontrés dans la modélisation du triplet processus moléculaire-produit-procédé utilisée pour extrapoler depuis les échelles des nano- et microstructures des valeurs d'usage des produits jusqu'à la méso-échelle de l'équipement de production de ces produits. Mais la tâche du génie des procédés est aussi de concevoir et d'implémenter le système complet de production jusqu'aux échelles macro et méga de l'ensemble des unités de production et de leur environnement. Ce système complet comporte à la fois les procédés individuels et l'ensemble des unités nécessaires à la production du produit désiré et l'intégration de ces procédés individuels dans le site global de production, en termes de matériaux, d'énergie et de services et logistiques qui doivent aussi prendre en compte les demandes du consommateur et plus largement de la société. Naturellement, il est aujourd'hui totalement irréaliste et utopique de penser qu'avec un seul outil de simulation, on pourrait simuler simultanément tous les phénomènes physico-chimiques, hydrodynamiques et de transfert intervenant à toutes les échelles de temps et d'espace rencontrées dans les unités et le site de production (figure 7) – par exemple concevoir une raffinerie à partir des équations de Schrödinger !

Mais c'est l'objectif du génie des procédés d'analyser et de modéliser la complexité des phénomènes à l'échelle considérée pour fournir des résultats nécessaires à la compréhension et à la modélisation des phénomènes intervenant à une échelle supérieure dans l'équipement ou le réacteur considéré pour la production du produit. En partant de l'échelle moléculaire, il est nécessaire de trouver des méthodes et des outils de simulation pour l'intégration fonctionnelle des différentes étapes et échelles du procédé

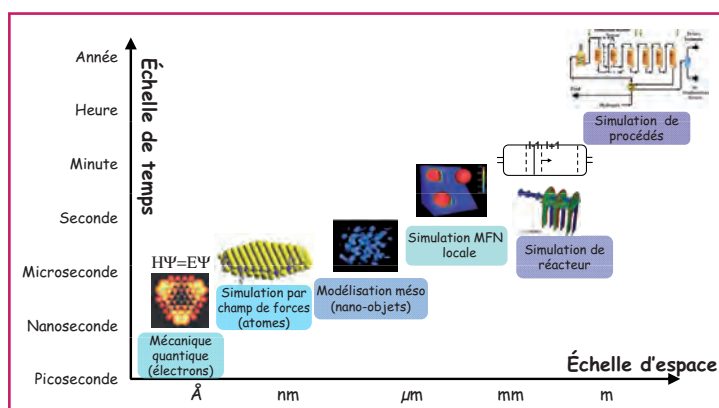


Figure 7 - Les échelles de simulation et de modélisation en génie des procédés.

MFN : mécanique des fluides numérique.

individuel, puis pour l'intégration des procédés individuels de production dans le complexe industriel. Cela nécessite des simulations informatiques capables de concevoir des étapes individuelles, de structurer le procédé dans son ensemble et de placer le procédé individuel de production du produit dans l'ensemble du contexte de production industrielle.

Modélisation des propriétés moléculaires et physiques aux échelles nano- et microscopiques

Les énormes avancées récentes dans le domaine des sciences fondamentales moléculaires, dans la puissance de calcul des ordinateurs, dans les algorithmes numériques, conjuguées avec le très grand développement des méthodes de simulation du comportement des matériaux et fluides complexes, jouent un rôle croissant pour la modélisation en génie des procédés.

L'informatique a ouvert le chemin de la modélisation des propriétés physiques et moléculaires aux échelles nano- et microscopiques, et la modélisation moléculaire joue un rôle très important pour le développement des recherches en génie du produit et des procédés associés [37].

Illustrons cela avec la conception moléculaire assistée par ordinateur (CAMD) pour formuler un produit désiré qui est un domaine prometteur dans cette voie. Elle fournit la solution optimale du problème inverse, à savoir : trouver à partir de bases de données et à l'aide de codes de calcul et d'outils de simulation un composé ou un mélange possédant une série de propriétés préalablement définies [38]. Elle est par exemple appliquée avec succès pour la recherche et le choix de nouveaux solvants « verts » utilisés pour certaines réactions dans les industries pharmaceutiques et de chimie de spécialités (Akzo Nobel, AstraZeneca, Bristest Ltd, GSK, Syngenta Crop Protection – voir [39]).

Et puisque plus généralement nous sommes intéressés par les propriétés des produits contenant des ingrédients requis et par les procédés pour les fabriquer, la solution de tels problèmes inverses est cruciale pour la formulation des produits. Mais comme il existe de nombreux degrés de liberté, notamment dans les formulations des interactions moléculaires, les temps de calcul sur ordinateur deviennent rapidement excessifs. Aussi en confrontant la modélisation moléculaire avec la réalité, il semble s'établir un consensus selon lequel la simulation et les techniques assistées par ordinateur pour la conception de produits sont utiles dans une première approche, mais les mesures expérimentales sont encore essentielles pour la conception finale. Et à partir des résultats combinés de la théorie moléculaire, de la simulation informatique et des mesures expérimentales, une meilleure compréhension des relations structures/propriétés se développe qui, couplée avec la science du génie chimique et des procédés aux échelles microscopiques (hydrodynamique, transferts de matière et de chaleur), forme aujourd'hui la base de la conception des nouveaux matériaux et procédés [40-41]. C'est ainsi qu'on a vu apparaître récemment la notion de « laboratoire virtuel de conception produit/procédé », que l'utilisateur peut consulter pour tester ses idées de conception d'un nouveau produit à l'aide d'outils de simulation informatique, avant de faire ses expériences pour valider le produit qu'il a conçu. On peut générer ainsi des alternatives de conception de nouveaux produits ou de mélanges pour le couple produit/procédé répondant à la qualité définie *a priori* pour le produit ou le mélange. Avec ce laboratoire virtuel, il s'en suit que des efforts expérimentaux dans le développement de nouveaux produits et procédés associés peuvent être drastiquement diminués et la

recherche peut être focalisée sur un petit nombre de produits alternatifs avec des économies de temps et de ressources. On en trouve des applications pour des produits formulés comme les pesticides et les revêtements de surfaces [42].

Modélisation dynamique des procédés aux échelles macroscopiques

Par ailleurs, aux échelles macroscopiques, la modélisation dynamique des procédés est également de plus en plus développée. La raison en est que pour être compétitif dans la production de produits ciblés, livrés juste à temps sur le marché à un consommateur dont les besoins changent constamment, cela demande une analyse et une optimisation de la chaîne de production et du temps pris par chaque opération individuelle et/ou dans chaque équipement (échangeurs, réacteurs, pompes, cuves de stockage...). On utilise pour cela les techniques de conception de procédés assistée par ordinateur (CAPE) pour la simulation dynamique des événements en temps réels, techniques qui prennent en compte l'approche multi-échelle d'espace et de temps, ainsi que la compatibilité et l'interconnexion des logiciels de simulation correspondants qui proviennent de différents utilisateurs. Par exemple, on peut citer le programme européen CAPE-OPEN intitulé « Next generation computer aided process engineering open simulation environment » dont le but est de proposer des standards de compatibilité entre les outils de modélisation et les logiciels de simulation de procédés [43-44]. Cela a conduit à la constitution d'un réseau de laboratoires européens œuvrant avec cette approche intégrée de simulateurs et qui standardisent les échanges des modèles de simulation relatifs aux différentes échelles de temps et d'espace de la chaîne de production chimique [45-46].

Conclusions - Du génie chimique au génie des procédés durables : le génie des procédés moderne « vert »

Nous avons vu que les industries chimiques et connexes sont confrontées à de nombreux défis dans le cadre de la globalisation des marchés et du développement durable.

Pour les industries « pilotées par les procédés » telles que la chimie de base et les intermédiaires chimiques, la pétrochimie, la sidérurgie, les verres et la papeterie, il est nécessaire de poursuivre des recherches sur l'intensification des procédés pour obtenir des procédés innovants, non polluants, parfaitement sûrs et produisant des produits zéro défaut. Pour les industries « de procédés à devenir » produisant les spécialités chimiques, pharmaceutiques et des matériaux hautement spécialisés, dominés par la synthèse et le contrôle d'une propriété d'usage, les technologies qui se développent portent simultanément sur la conception du produit et sur celle de son procédé de fabrication qui, non seulement évoluent rapidement, mais doivent être bien synchronisés car mutuellement dépendant pour des chances de succès d'une production d'un « produit first on the market ». Il faut aussi se mobiliser sur l'intensification des procédés par des recherches portant simultanément sur la formulation et l'ingénierie de production du produit en n'oubliant pas qu'une fois utilisé, le produit doit être sécurisé et ne pas impacter l'environnement (analyse du cycle de vie du produit, du berceau jusqu'à la tombe). C'est le génie des procédés concerné par le couple produits verts/procédés verts, c'est-à-dire le génie des procédés vert.

Ainsi pour satisfaire les demandes du consommateur et les tendances des marchés, les deux types d'industrie requièrent de la part du génie chimique et des procédés une démarche scientifique comportant une approche système intégré multidisciplinaire et multi-échelle de longueur et de temps, appliquée aux différents processus moléculaires et de transport et transferts, complexes, simultanés et souvent couplés qui interviennent aux différentes échelles de la chaîne de production chimique (depuis l'échelle moléculaire jusqu'à celle du site de production). Cette approche moderne du génie chimique et des procédés – l'approche verte du génie des procédés –, fortement mobilisée sur l'intensification des procédés et le génie du couple produit/procédé pour produire beaucoup plus en consommant beaucoup moins et produire plus durable, doit aider à satisfaire les exigences croissantes environnementales, sociétales et économiques et adoucir la transition vers la durabilité en produisant « durablement » des molécules aux enjeux environnementaux et économiques.

Ainsi aujourd'hui, le génie des procédés moderne, à savoir le génie des procédés vert, est complètement inclus dans l'objectif « transformer des molécules en argent » [23], c'est-à-dire raccourcir le temps d'accès au marché : une donnée fondamentale pour la création de la richesse dans le cadre de la globalisation et de la durabilité, avec pour but final une utilisation efficace de l'énergie et des ressources en matières premières au moyen de technologies innovantes.

De trop nombreux congrès de chimie et de génie chimique et des procédés se sont polarisés dans la dernière décennie sur les faiblesses et les menaces (la chimie et les industries connexes font peur !). Mais au contraire aujourd'hui, chercheurs, industriels, clients et consommateurs doivent être confiants. En partageant le gâteau du génie chimique et en mettant en jeu les forces du génie des procédés moderne (vert) qui met en exergue l'intensification des procédés et le génie du couple produit/procédé par l'approche intégrée multi-échelle molécule-produit-procédé, nous trouvons un gâteau à la fois plus riche et plus grand qu'escompté.

Note et références

- (1) bpsd : nombre de barils que l'unité peut traiter par jour après déduction des jours d'arrêts pour entretien.
- [1] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practise*, Oxford University Press, 1998.
- [2] Anastas P.T., Zimmerman J.B., Design through the 12 principles of green engineering, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37(5), p. 94A.
- [3] IChemE Roadmap for 21st Century Chemical Engineering, R.-U., 2007.
- [4] de Vries W., *European Roadmap for Process Intensification*, 2007, www.senternovem.nl/mmfiles/Report%2520%2527European%2520Roadmap%2520for%2520Process%2520Intensification%2527_tcm24-258503_tcm24-271299.pdf
- [5] Bertrand J., Mavros P., The changing face of chemical engineering research, *Chemical Engineering Research and Design*, **2005**, 83, p. 1.
- [6] García-Serna J., Pérez-Barrigón L., Cocero M.J., New trends for design towards sustainability in chemical engineering: green engineering, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 133, p. 7.
- [7] Charpentier J.-C., Modern chemical engineering in the framework of globalization, sustainability, and technical innovation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46(11), p. 3465.
- [8] Dudukovic M.P., Relevance of multiphase reaction engineering to modern technological challenges, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46(25), p. 8674.
- [9] Dudukovic M.P., Frontiers in reactor engineering, *Science*, **2009**, 326, p. 698.
- [10] REACH (Regulation, Evaluation, Authorization of Chemicals) : http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm.
- [11] IMPULSE, Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements : www.impulse-project.org.
- [12] Jenck J., Agterberg F., Droscher M.J., Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects, *Green Chem.*, **2004**, 6, p. 544.
- [13] Matlosz M., Microprocess engineering, process intensification and multiscale design, *VDI Berichte*, **2008**, 2039, p. 77.
- [14] Charpentier J.-C., The triplet "molecular process-product-process" engineering: the future of chemical engineering?, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, p. 4667.
- [15] www.nanomempro.euromemhouse.com.
- [16] Rios G., Belleville M.-P., Paolucci-Jeanjean D., Membrane engineering in biotechnology: quo vamus?, *Trends Biotechnol.*, **2007**, 25(6), p. 242.

- [17] Charpentier J.-C., Among the trends for a modern chemical engineering, the third paradigm: the time and length multiscale approach as an efficient tool for process intensification and product design and engineering, *Chemical Engineering Research & Design*, **2010**, 88(3), p. 248.
- [18] Charpentier J.-C., Perspective on multiscale methodology for product design and engineering, *Computers and Chemical Engineering*, **2009**, 33(5), p. 936.
- [19] Vesper G., Multiscale process intensification for catalytic partial oxidation of methane: From nanostructured catalysts to integrated reactor concepts, *Catalysis Today*, **2010**, 157(1-4), p. 24.
- [20] Alexandridis P., Gold nanoparticle synthesis, morphology control, and stabilization facilitated by functional polymers, *Chemical Engineering & Technology*, **2011**, 34(1), p. 15.
- [21] Stankiewicz A.I., Energy matters: alternative sources and forms of energy for intensification of chemical and biochemical processes, *Chemical Engineering Research & Design*, **2006**, 84(7), p. 511.
- [22] Van Gerven T., Stankiewicz A.I., Structure, energy, synergy, time: the fundamentals of process intensification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48(5), p. 2465.
- [23] Charpentier J.-C., In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money), *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 134(1-3), p. 84.
- [24] Subramaniam B., Exploiting neoteric solvents for sustainable catalysis and reaction engineering: Opportunities and challenges, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49(21), p. 10218.
- [25] Hessel V., Hardt S., Löwe H., *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*, Wiley-VCH, **2005**.
- [26] Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G., *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*, Wiley-VCH, **2005**.
- [27] Hessel V., Knobloch C., Löwe H., Review on patents in microreactor and micro process engineering, *Recent Patents on Chemical Engineering*, **2008**, 1(1), p. 1.
- [28] Stankiewicz A.I., Moulijn J.A., *Re-engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification*, Marcel Dekker, **2004**.
- [29] Lerou J.J., Tonkovich A.L., Silva L., Perry S., McDaniel J., Microchannel reactor architecture enables greener processes, *Chemical Engineering Science*, **2010**, 65(1), p. 380.
- [30] Pöchlauer P., Bohn L., Braune S., Kotthaus M., Kraut M., Vorbach M., Wenka A., Schubert K., *Large scale application of microreaction technology within commercial chemical production*, présentation lors du colloque à Hofmann-La Roche sur les "microstructured devices for chemical research, process development and production-opportunities and limits", **2006**.
- [31] Voloshin Y., Halder R., Lawal A., Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H₂ and O₂ in microreactor, *Catalysis Today*, **2007**, 125(1-2), p. 40.
- [32] *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*, T. Wirth (ed), Wiley-VCH, **2008**, p. 265.
- [33] Stankiewicz A.I., Moulijn J.A., Process intensification: transforming chemical engineering, *Chemical Engineering Progress*, **2000**, 96(1), p. 22.
- [34] Harmsen G.J., Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2007**, 46, p. 774.
- [35] Harmsen G.J., Process intensification in the petrochemicals industry: drivers and hurdles for commercial implementation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2010**, 49(1), p. 70.
- [36] Anastas P.T., Fusing green chemistry and green engineering: design build at the molecular level, *Green Chem.*, **2008**, 10, p. 607.
- [37] Gerbaud V., Joulia X., Molecular modeling for physical property prediction, *Computer Aided Process and Product Engineering*, L. Puigjaner, G. Heyen (eds), Wiley-VCH, **2006**, p. 107.
- [38] Gani R., Chemical product design: challenges and opportunities, *Computers & Chemical Engineering*, **2004**, 28(12), p. 2441.
- [39] Gani R., Jiménez-González C., ten Kate A., Crafts P.A., Jones M., Powell L., Atherton J.H., Cordiner J.L., A modern approach to solvent selection, *Chemical Engineering*, **2006**, 113(3), p. 30.
- [40] Gani R., Integrated chemical product-process design: CAPE perspectives, *Computer Aided Process and Product Engineering*, L. Puigjaner, G. Heyen (eds), Wiley-VCH, **2006**, p. 647.
- [41] Morales-Rodríguez R., Gani R., Multiscale modelling framework for chemical product-process design, *Computer-Aided Chemical Engineering*, **2009**, 26, p. 495.
- [42] Conte E., Morales-Rodríguez R., Gani R., The virtual product-process design laboratory as a tool for product development, *Computer-Aided Chemical Engineering*, **2009**, 26, p. 249.
- [43] Morales-Rodríguez R., Gani R., Déchelotte S., Vacher A., Baudoin O., Use of CAPE-OPEN standards in the interoperability between modelling tools (MoT) and process simulators (ProSim), *Chemical Engineering Research & Design*, **2008**, 86(7), p. 823.
- [44] Pons M., How to make use of CAPE-OPEN?, AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, UT, 7-12 novembre **2010**, Conference Proceedings, Code 83459.
- [45] CAPE-OPEN Laboratories Network-CO-LaN Consortium (www.colan.org).
- [46] Pons M., Banks P., Braunschweig B., A deliverable from CO-LaN to CAPE-OPEN developers and users: the CAPE-OPEN logging and testing tool (COLTT), V. Plesu, P.S. Agachi (eds), *Computer-Aided Chemical Engineering*, **2007**, 24, p. 225.



Jean-Claude Charpentier

a été président de la Fédération européenne de génie chimique et directeur de l'ENSIC*, de l'ESCE Lyon et du département Sciences pour l'ingénieur du CNRS. Il est membre du Groupe national des personnalités qualifiées pour le suivi des Pôles de compétitivité.

* Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS/ENSIC/INPL, Nancy-Université, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1 rue Grandville, BP 451, F-54001 Nancy Cedex.
Courriel : jean-claude.charpentier@ensic.inpl-nancy.fr

Procédés et formulations au service de la santé

Coord. par A. Durand et J.- P. Canselier

Ce 15^e volume des Cahiers de Formulation rassemble quatorze des interventions effectuées lors des 13^es Journées de Formulation, organisées à Nancy par la Société Chimique de France.

Faisant suite notamment aux volumes traitant de l'Énergie, des Innovations en Cosmétique et de la Formulation des Solides Divisés, cet ouvrage s'intéresse au domaine de la santé, où, à côté des formulations classiques : macroémulsions, mousses et gels, sont apparues, par exemple, les miniémulsions, les émulsions-gels, les nanoparticules et nanocapsules. Des procédés innovants, mettant en oeuvre, par exemple, des fluides supercritiques, sont aussi à mentionner. En effet, la formulation est ici envisagée sous des angles divers : procédés de préparation (micro- ou



nanoencapsulation, enrobage, génération par voie supercritique, ...), caractérisation et propriétés d'usage, étudiées par exemple par des techniques spectrométriques ou calorimétriques ou encore par des mesures rhéologiques.

Grâce à des présentations que nous avons souhaitées plutôt synthétiques et pédagogiques, ce livre s'adresse aux étudiants, enseignants, chercheurs et ingénieurs concernés par la formulation et toutes ses applications industrielles. Il intéressera autant le novice soucieux de faire le point dans cette discipline que le spécialiste à la recherche de solutions originales dans un vaste domaine couvrant la chimie de spécialités, la pharmacie, la médecine, la cosmétique et l'industrie agroalimentaire.

Collection Cahiers de Formulation - Parution mars 2011

978-2-7598-0604-1 / 204 pages / 42 €

Éditeur EDP Sciences - www.edition-sciences.com

BON DE COMMANDE

à renvoyer à :

EDP Sciences
17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A
www.edition-sciences.com



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

Titre	Prix	Quantité	Total
Procédés et formulations au service de la santé	42 €	x	= €
	Frais de port *		
	France métropolitaine	+ 4.5 €	
	DOM et Europe	+ 8.5 €	= €
	TOM et reste du monde	+ 15 €	
AC_AVR11	TOTAL GENERAL		= €

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

Le végétal, un relais pour le pétrole ?

Minh-Thu Dinh-Audouin

- Résumé** À l'heure où la pénurie en pétrole est proche, le nouveau domaine de recherche qu'est la « chimie du végétal » apporte des réponses en proposant des procédés industriels pour transformer la biomasse en carburant et en intermédiaires chimiques, avec un souci environnemental croissant.
- Mots-clés** **Biomasse, végétal, matériaux biosourcés, biocarburant, environnement, développement durable.**
- Abstract** **Plant-based chemistry: an answer to oil lack?**
Because the oil time is soon over, the new field of research called "plant-based chemistry" provides answers by offering industrial processes to convert biomass into fuel and chemical intermediates, with a growing environmental concern.
- Keywords** **Biomass, vegetal, biosourced materials, biofuel, environment, sustainable development.**

Est si l'on remplaçait les produits issus de la pétrochimie par des produits biosourcés ? Et si l'essence et le diesel cédaient la place au biocarburant, et le raffinage pétrolier au bioraffinage ? Et si finalement on remplaçait le pétrole par le végétal ?

Une nouvelle vague s'est mise en mouvement parmi les chimistes à l'échelle mondiale, dans des laboratoires académiques comme dans l'industrie, qui ont répondu présents pour relever ce nouveau défi : trouver une alternative au pétrole, ressource non renouvelable menacée de pénurie. Tout cela en gardant en vue l'objectif de développer des procédés respectueux de l'environnement en limitant le réchauffement climatique, en fabriquant des produits peu polluants, si possible recyclables et peu coûteux. Pour répondre à ces défis, on a pensé à une ressource considérée renouvelable : la biomasse.

L'enjeu est de taille et le défi ambitieux. Mais force est de constater que la chimie du végétal s'affirme déjà sur les marchés mondiaux (voir *tableau*). L'utilisation de surfaces agricoles pour des débouchés non alimentaires est déjà une réalité, en même temps que la recherche fondamentale est en phase avancée sur des pistes prometteuses pour développer les matériaux et l'énergie de demain. C'est ce qui ressort clairement du colloque « Innovations en chimie du végétal » qui s'est tenu le 27 octobre 2010 à la Maison de la Chimie (Paris), et a réuni nombre de ceux qui seront peut-être les précurseurs de l'ère de l'après-pétrole. Parmi eux, des chimistes des pôles de compétitivité Axelera⁽¹⁾, Industries et agro-ressources⁽²⁾ (IAR), Matériaux et applications pour une utilisation durable⁽³⁾ (MAUD), dont de nombreux membres de l'Association française Chimie du Végétal⁽⁴⁾ (ACDV). Cette association a maintenant trois ans depuis sa création le 10 janvier 2008 par l'Union des Industries Chimiques (UIC), l'Union des syndicats des industries des produits amylicés et de leurs dérivés (USIPA), l'IAR et les entreprises Rhodia et Roquette, ses membres fondateurs. Elle est une réponse concrète à ce qui est déjà une préoccupation depuis plus d'une dizaine d'années : développer une chimie du végétal [1].

Tableau – Les biocarburants et les produits biosourcés : une réalité industrielle.

Source : Pr. Wim Soetaert, 2006.

	Production mondiale (t/an)
Bioéthanol	30 millions
Intermédiaires chimiques issus de la biomasse	
<i>Isoglucose</i>	15 millions
<i>Glutamate</i>	1,5 millions
<i>Acide citrique</i>	1 million
<i>Acide lactique</i>	0,25 million
<i>Acrylamide</i>	0,20 million

Mais qu'est-ce que la chimie du végétal et que nous promet-elle ?

La chimie du végétal : une meilleure façon d'utiliser les ressources planétaires ?

Un petit retour en arrière. C'est au milieu du XIX^e siècle qu'a été découvert le pétrole, cette huile provenant de la décomposition sédimentaire de composés organiques. Nous avons très vite su extraire cette source de carbone fossile, la transporter, la raffiner et, outre le fait de l'utiliser comme principale source d'énergie pour nos transports, nous savons la transformer en une quasi-infinité de molécules simples, briques élémentaires de molécules de plus en plus élaborées. Cela a été possible grâce aux progrès considérables de la recherche en synthèse chimique vers le milieu du XX^e siècle, pour produire ce qui contribue à notre bien-être quotidien : vêtements, véhicules, habitats, emballages, produits d'entretien, cosmétiques, sans oublier les médicaments, véritable révolution du siècle dernier. Aujourd'hui, les ressources en pétrole se tarissent, le prix du baril atteint des records sans précédent, tandis que les problèmes environnementaux et

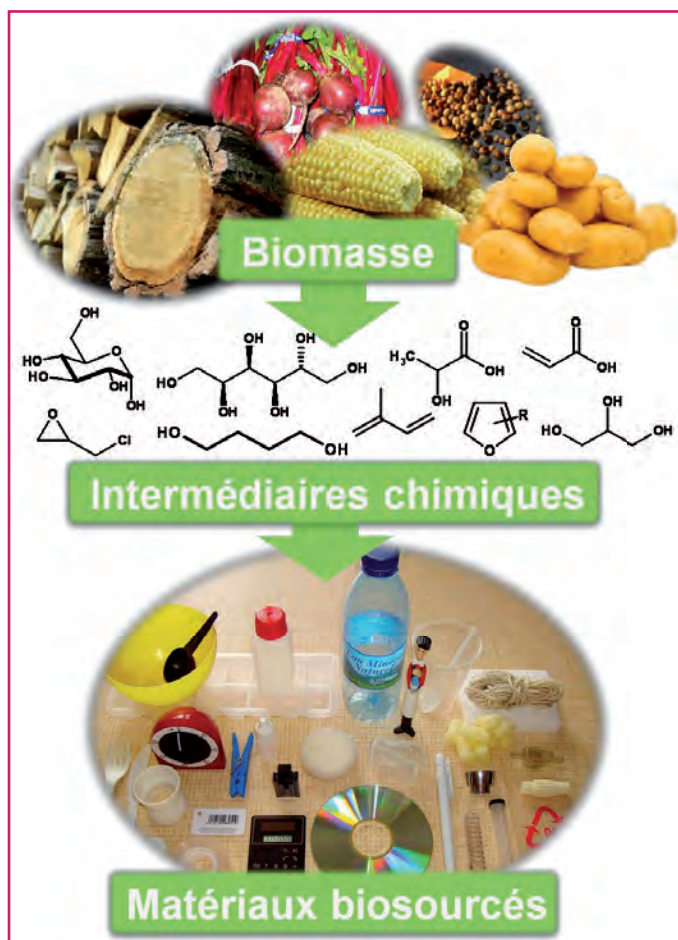


Figure 1 - Amidon de maïs et de pommes de terre, sucre de canne à sucre, huiles d'oléagineux (arachide, soja, palmier à huile), lignocellulose de bois... la biomasse est une source précieuse de matière organique pour fabriquer des produits très divers (plastiques, peintures, adhésifs, détergents, cosmétiques, vêtements, additifs alimentaires, médicaments...).

climatiques nous alarment de jour en jour. Nous ne pourrions plus compter bien longtemps sur le pétrole.

Mais la nature regorge de bien d'autres sources de carbone, en particulier le monde végétal. Ainsi les arbres, les céréales, les plantes et les algues sont des sources abondantes de molécules de tailles généralement importantes telles que la cellulose, l'hémicellulose, la lignine (*figure 1*), l'amidon, les huiles végétales, les protéines, etc., auxquelles on peut faire subir une multitude de transformations possibles pour les scinder et les convertir en intermédiaires chimiques simples (voir *tableau*) – glucose, glutamate, acide acrylique, acide lactique, isoprène, sorbitol, glycérol, 1,4-butanediol, furanes, furfural, épichlorhydrine, et divers types de monomères, sans oublier l'éthanol, que l'on appelle « biocarburant » (voir paragraphe suivant et *encadré*) –, utilisables comme précurseurs de matériaux et médicaments, qu'ils soient nouveaux ou déjà existants sur le marché, et que l'on qualifiera de « biosourcés ». Dans un souci environnemental général, l'industrie s'efforce de plus en plus de développer des procédés limitant les rejets de déchets et de dioxyde de carbone, et de fabriquer des produits rapidement biodégradables. Des matériaux polymères biosourcés sont là pour en témoigner : plastiques sans phtalate et emballages en polycarbonate sans bisphénol A grâce à l'utilisation d'isosorbide, plastiques biodégradables en acide polylactique (PLA) par fermentation d'amidon et alternatives au polyéthylène, vernis et adhésifs à base d'amidon et sans composés organiques

volatils (COV) (à propos des COV, voir [2]), mousses en polyuréthane souples, légères et avec peu d'émanation de COV, à partir de polyols pour l'habitacle des voitures, emballages compostables, compléments alimentaires... pour ne citer que quelques exemples.

Une nouvelle chimie, de nouvelles voies de recherche

Si la biomasse comporte de nombreux avantages, il faut aussi pouvoir l'exploiter sans pour autant sacrifier le secteur alimentaire. Ainsi des recherches avancent dans le monde en vue de développer le « biocarburant de 2^e génération » plein de promesses (*encadré*). L'autre bonne nouvelle, on la trouve du côté des produits biosourcés : on évalue à seulement 4 % la surface agricole utilisée pour produire des intermédiaires chimiques à l'horizon 2020 (contre 15 à 20 % pour les biocarburants).

D'autre part, il est aussi primordial de développer des procédés de transformation respectueux de l'environnement. Les scientifiques ont maintenant affaire à des biomolécules aux structures nouvelles, multiples et complexes (voir *figure 2*), qu'il va falloir extraire du milieu naturel, caractériser et transformer en intermédiaires d'intérêt industriel. Transformations qui peuvent être de type chimique ou biologique, comme l'utilisation d'enzymes ou de micro-organismes (voir ci-après les biotechnologies blanches). Ainsi s'ouvrent de nouveaux champs de recherche qui incitent de plus en plus à l'imagination, à développer une chimie sélective (manipuler

Cap sur les biocarburants de 2^e génération : vers l'éthanol lignocellulosique ?

Les biocarburants, que l'on préfère parfois appeler agrocarburants, sont des carburants produits à partir de la biomasse.

Les premières générations utilisent actuellement des céréales (graines) et des betteraves (racines) pour produire de l'éthanol à partir de sucre par fermentation, et du biodiesel à partir d'huile (procédé Fischer-Tropsch). Mais elles sont principalement critiquées pour leur faible rendement énergétique, en plus d'un surcoût élevé pour le consommateur et d'une utilisation de surfaces agricoles importantes au détriment de l'alimentation.

L'avenir est plutôt à la seconde génération qui utiliserait toute la plante (paille, tiges, tronc) pour en extraire la lignocellulose, molécule contenue dans toutes les cellules végétales (notamment le bois d'arbres à croissance rapide et la paille) ; il serait alors possible d'exploiter la biomasse non alimentaire, voire même ses déchets, dont la combustion fournirait par ailleurs de l'énergie pour l'extraction, avec peu d'émissions de gaz à effet de serre. Une fois extraite par hydrolyse enzymatique (par exemple à l'aide d'enzymes de champignons pouvant être fixés aux troncs des arbres), la cellulose est décomposée en sucres simples, similaires à ceux des céréales et de la betterave, pouvant être ensuite transformés en éthanol par fermentation (voir *figure 2*). Il est à noter que ce procédé génère du CO₂, qui peut néanmoins servir à nourrir des microalgues. Des pays du monde entier, comme la France, le Brésil, les États-Unis et le Canada, concentrent actuellement leurs efforts pour développer ces biocarburants de 2^e génération, très prometteurs pour l'avenir de la planète. Certains sont même rendus à la phase de production industrielle.

Mentionnons les études en cours sur les biocarburants de 3^e génération, qui impliquent la culture de microalgues (consommateurs de CO₂ !), pouvant se révéler très efficaces et permettant d'éviter la concurrence avec les cultures alimentaires rencontrée avec les biocarburants de 1^{ère} génération, ou le risque de déforestation massive lié aux biocarburants de 2^e génération.

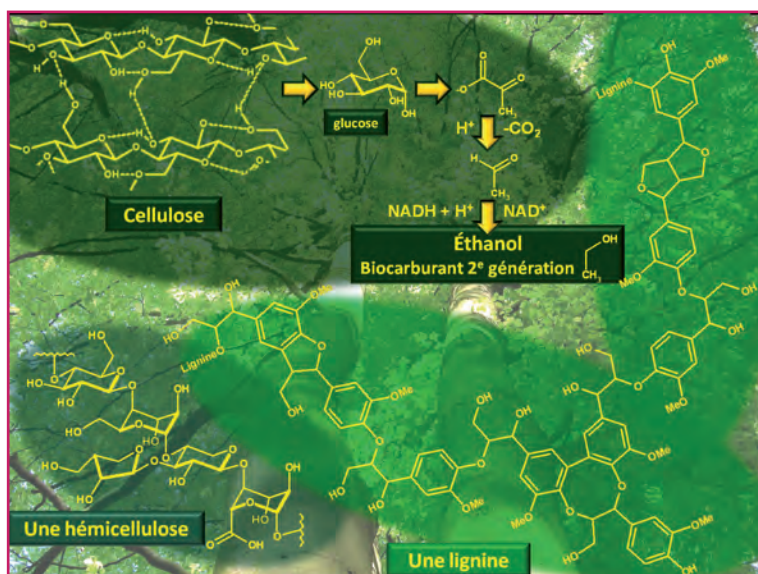


Figure 2 - La lignocellulose, composée de lignine, d'hémicellulose et de cellulose en proportions variables, est très présente dans la paroi des cellules végétales, en particulier dans le bois. Cellulose et lignine représentent près de 70 % de la biomasse totale.

La cellulose est un polymère du glucose, lequel permet de produire de l'éthanol par fermentation (« biocarburant de 2^e génération »). L'hémicellulose, polymère de sucres de formule variable, est notamment une source de pentoses qui peuvent être transformés en intermédiaires pour l'industrie chimique. Les chercheurs s'efforcent de trouver des procédés peu coûteux et respectueux de l'environnement pour extraire cellulose et hémicellulose de leur solide matrice de lignine. Cette lignine pourrait quant à elle être une source précieuse, même la seule source renouvelable, d'intermédiaires aromatiques. Pourtant cette fibre, dont l'exploitation reste difficile du fait de l'hétérogénéité de sa structure (structure très variable selon les sources végétales), est actuellement principalement brûlée à des fins de valorisation énergétique. Le défi reste ouvert aux chimistes !

une protéine ou un sucre est souvent un véritable casse-tête !), parfois dans la continuité de la chimie que nous avons développée à partir du pétrole. Ces nouvelles recherches poussent même parfois à la compréhension de ce qui reste encore très mystérieux : le monde du vivant ! Quel n'est pas un défi pour les chercheurs, chimistes et biologistes, que de comprendre entièrement les processus complexes de la catalyse enzymatique ?

Une chimie plus « développement durable »

Les principaux problèmes que peuvent poser les procédés chimiques industriels sont entre autres : l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, la génération de produits secondaires qui constituent souvent des déchets à traiter, l'utilisation importante d'énergie (pour le chauffage des réacteurs par exemple), ou encore les faibles rendements dus à de nombreuses étapes nécessaires pour accéder au produit final. Les chimistes doivent donc prendre en compte de multiples facteurs lorsqu'ils mettent au point des réactions chimiques, à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle. C'est ainsi que se développent par exemple la « chimie dans l'eau » pour éviter l'utilisation massive de solvants polluants, les réactions associant deux phases, qu'elles soient liquides (comme les liquides ioniques ou l'eau), solides ou gazeuses, pour faciliter les purifications, ou encore de la catalyse (homogène, hétérogène ou enzymatique). Parmi les réactions très prisées par les chimistes, citons la métathèse des oléfines, les réactions de couplages catalysés par le palladium ou encore les réactions de la « chimie click », qui permettent toutes, en une étape et avec peu d'énergie, d'obtenir une grande variété de motifs moléculaires, en générant très peu, voire aucun produit secondaire [3].

À l'heure actuelle, les recherches en synthèse chimique trouvent leurs applications majoritairement à l'échelle du laboratoire. Alors que les matériaux venant du pétrole ont été très optimisés pour des productions en usine, il faudra encore du temps pour un remplacement de grande envergure par les matériaux biosourcés, tout en garantissant une rentabilité économique...

De grands pas dans les biotechnologies blanches

Et pourquoi ne pas faire appel à la richesse et l'imagination de la nature pour mettre au point des procédés industriels ? C'est le principe des biotechnologies blanches qui pourraient être une bonne alternative à certains procédés chimiques classiques dans un souci économique et environnemental, comme nous a expliqué le professeur Pierre Monsan, un pionnier dans ce domaine. Elles consistent à employer des systèmes biologiques tels que micro-organismes ou enzymes pour la mise au point de procédés de fermentation ou catalytiques pour produire des intermédiaires chimiques et de la bioénergie à partir de la biomasse (figure 3). Grâce aux progrès sans précédent de la biologie depuis la fin du XX^e siècle, notamment dans la connaissance du vivant, le génie génétique est maintenant mieux que jamais armé pour faire ce que la nature ferait en plusieurs milliers d'années ! Citons les progrès de la *mutagenèse dirigée*, qui permettent de tirer profit de l'enzyme amylosaccharase pour produire à partir du saccharose différents types de sucres intéressants (amylose, maltose, maltotriose...) ; il faut aussi mentionner les progrès dans l'*évolution dirigée* : on génère des banques d'ADN puis on sélectionne et on teste par criblages sur des cellules. Enfin, on peut envisager la synthèse de médicaments à partir de produits naturels (hémisynthèse), par exemple la synthèse d'hydrocortisone par une levure à partir de bioéthanol. Les procédés mis au point ensuite sont généralement compatibles avec l'environnement (température, pH, production de sels limitée, pas de solvants, utilisation de membranes, consommation d'eau et d'énergie réduite...).

Conclusion

Au vu de la dynamique mondiale actuelle, il nous est permis de croire que la chimie du végétal est promise à une place



Figure 3 - Les bioraffinerie sont amenées à se développer de plus en plus pour jouer un rôle majeur dans la production des matériaux et du carburant de demain. © Andrei Merkulov/Fotolia.

notable dans l'industrie et parmi nos biens de consommation courants. Le colloque « Innovations en chimie du végétal » nous l'a prouvé : les chercheurs des quatre coins du monde, qui ont des objectifs convergents, des sujets de recherche communs, n'hésitent pas à établir des collaborations intercontinentales et interdisciplinaires, comme en témoignent les pôles de compétitivité mis en place dans de nombreux pays, qui s'avèreront décisifs pour parvenir rapidement à des solutions durables. S'ajoutent à cette dynamique des encouragements politiques, voire financiers des gouvernements. Ainsi, le président Barack Obama a déclaré aux gouverneurs en 2010 : « *Je pense que nous devons voter une loi globale sur l'énergie et le climat. Elle fera de l'énergie propre une énergie rentable, et la décision prise par d'autres pays en ce sens donne déjà à leurs industries un avantage en matière de création d'emplois et de technologies propres* »⁽⁵⁾.

Si l'on pense que le végétal pourrait seconder le pétrole qui s'épuise, est-il prêt à en prendre entièrement le relais ? Cela reste un défi de taille pour les chimistes et pour l'industrie, mais l'aventure ne fait que commencer... Affaire à suivre, avec notamment le projet EuroBioRef⁽⁶⁾, lancé en Europe début mars 2010.

Notes et références

- (1) www.axelera.org
 (2) www.iar-pole.com
 (3) www.polemaud.com
 (4) www.chimieduvegetal.com

- (5) L'objectif du département énergétique américain est de passer à l'horizon 2030, dans le secteur de la chimie, à 25 % de substitution des matières fossiles (contre seulement 5 à 6 % aujourd'hui) par des matières premières renouvelables.
 (6) Le projet EuroBioRef (« EUROpean multilevel integrated BIOREfinery design for sustainable biomass processing ») est lancé pour une durée de quatre ans. Coordonné en France par le CNRS, il implique 28 partenaires de quatorze pays et rassemble de nombreux acteurs : industrie chimique et biochimique (PME et grandes entreprises telles Arkema, Merck...), tissu académique/universitaire, organisations européennes... Le projet, dédié à l'élaboration d'une bioraffinerie européenne pour traiter toute la chaîne de transformation de la biomasse, depuis les cultures jusqu'aux produits finaux au stade commercial, bénéficie d'un financement de 23 M€ alloués par le 7^e Programme Cadre de Recherche et Développement technologique européen (www.eurobioref.org).
- [1] Messal R., Produits renouvelables, vers un nouvel âge d'or du végétal ?, *L'Act. Chim.*, **2002**, 255, p. 41.
 [2] Dinh-Audouin M.-T., La pollution de l'air dans les espaces clos préoccupe, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 45.
 [3] a) Astruc D., La métathèse : de Chauvin à la chimie verte, *L'Act. Chim.*, **2004**, 273, p. 3 ; b) Tkatchenko I., Le couple palladium-carbone invité à Stockholm : retour sur les prix Nobel 2010, *L'Act. Chim.*, **2010**, 346 p. 6 ; c) Bernard J., Drockenmuller E., Fleury E., Pascault J.-P., Fontaine L., Daniel J.-C., La « chimie click » : quelles perspectives pour les polymères ?, *L'Act. Chim.*, **2010**, 344, p. 51.



Minh-Thu Dinh-Audouin

est journaliste à *L'Actualité Chimique**, responsable de la collection L'Actualité Chimique-Livres.

* 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
 Courriel : dinh@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

En bref - La chimie verte

12-14 décembre 2011
 GCI 2011

A greener chemistry for industry
 Villeneuve d'Ascq

Thèmes : *Chemicals from renewable ; Performance materials derived from biomass ; Green technologies and processes.*

Date limite de soumission des résumés : 15 mai 2011.

• www.ensc-lille.fr/actu/GCI2011/index_eng.html

Une alliance pour produire du bio-éthylène par déshydratation de l'éthanol

Total Petrochemicals, IFP Energies nouvelles (IFPEN) et sa filiale Axens se sont alliés afin de développer une nouvelle technologie optimisée pour la production de bio-éthylène par déshydratation de l'éthanol, destinée aux unités de production à grande échelle.

Basée sur le développement de catalyseurs innovants par Total Petrochemicals, cette nouvelle technologie ouvrira la voie à une production compétitive de bio-éthylène à partir de ressources renouvelables, minimisant la consommation d'énergie et les émissions de CO₂. Le bio-éthylène pourrait entrer dans la fabrication de divers polymères (PE, PET, PS, PVC, ABS...) dans les installations aval de polymérisation existantes, sans requérir de modifications.

Dans le cadre de cet accord, Total poursuivra son travail d'optimisation de la formulation des catalyseurs dans son centre de recherche de Feluy (Belgique), IFPEN développera le procédé sur son site de Lyon, et Axens finalisera ce développement et mettra au point la technologie pour la commercialisation. La technologie devrait être disponible pour lancer le développement à l'échelle industrielle d'ici fin 2011.

L'alliance porte également sur la production d'autres monomères oléfiniques à partir de bio-alcools supérieurs qui sera développée en parallèle au sein de la même plate-forme technologique.

• Source : Total Petrochemicals, 10 mars 2011.

Union des pôles de la chimie verte du végétal (UPC2V)

Pour bâtir une vision stratégique partagée, les pôles de compétitivité Fibres (en Lorraine et Alsace), IAR (Industries et Agro-Ressources, en Champagne-Ardenne et Picardie), Axelera (en Rhône-Alpes), Agrimip Innovation (en Midi-Pyrénées) et Xylofutur (en Aquitaine) se sont regroupés au sein de l'Union des pôles de la chimie verte du végétal. Leur but : mettre en commun les outils et moyens nécessaires à l'émergence de nouveaux projets de R & D pour développer ce secteur et lui garantir une meilleure visibilité internationale. La convention a été signée le 17 mars dernier à Paris lors de la

conférence « Chimie du végétal, chimie durable » organisée par *l'Usine Nouvelle*. Il s'agira dans un premier temps de réaliser à l'échelle nationale une cartographie des projets axés sur la chimie verte du végétal portés par les pôles de compétitivité, de mettre en place un annuaire des compétences pour accéder aux gisements de recherche et d'innovation, et de promouvoir les compétences françaises à l'international.

• Source : Pôle Fibres, 23 mars 2011.

18-24 septembre 2011
EuroBioRef summer school
 Castro Marina, Lecce (Italie)



Cette école d'été intitulée « Utilization of biomass for the production of chemicals or fuels », organisée par EurobioRef (voir note (6) ci-dessus), est destinée à la formation de jeunes chercheurs du monde académique ainsi qu'aux personnels de l'industrie sur les aspects scientifiques et technologiques les plus récents des bioraffineries.

Date limite de soumission des résumés : 15 mai 2011.

• www.eurobioref.org

Les nanoparticules de fer de taille contrôlée

Une avancée dans le traitement des tumeurs par hyperthermie

Lise-Marie Lacroix, Sébastien Lachaize, Julian Carrey, Marc Respaud et Bruno Chaudret

Résumé Les nanoparticules magnétiques présentent un fort potentiel pour le traitement des tumeurs par hyperthermie ; leur efficacité dépend de leur taille et de la nature du matériau employé. Alors que des particules d'oxyde de fer sont déjà utilisées dans des essais cliniques, il est intéressant d'étudier le comportement de nanoparticules magnétiques de fer métallique, théoriquement plus efficaces, qui pourraient permettre le traitement de tumeurs de plus petite taille. Une étude complète couplant synthèse chimique des particules et caractérisation physique de leurs propriétés a été menée. Un large panel de nanoparticules magnétiques a été obtenu (sphères, cubes, étoiles, cubes creux...) et des puissances d'échauffement inégalées ont pu être mesurées sur des cubes ferromagnétiques.

Mots-clés Nanoparticules magnétiques, fer, hyperthermie magnétique, spectroscopie Mössbauer, mécanisme de croissance.

Abstract **Iron nanoparticles with tuneable sizes for hyperthermia applications**
Magnetic nanoparticles (MNP) are of particular interest for hyperthermia of tumors. Their efficiency depends on their size, their surface state and on the material used. Eventhough iron oxide MNP are already tested in clinical trials, metallic iron MNP are promising candidates for the treatment of smaller tumors (metastases). A detailed study of these metallic iron MNP, theoretically more efficient than their oxide counterparts, is reported from their synthesis to their peculiar physical properties. A large variety of MNP has been obtained (spheres from 1.5 to 11 nm, cubes from 7 to 90 nm, stars, porous cubes...) and unprecedented heating efficiencies have been measured on ferromagnetic 16 nm cubes ($1700 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1} \text{Fe}$).

Keywords Magnetic nanoparticles, iron, magnetic hyperthermia, Mössbauer spectroscopy, growth mechanism.

Objets d'étude à l'interface entre chimie, physique et biologie, les nanoparticules (10^{-8} - 10^{-9} m) suscitent un fort intérêt pour la médecine, notamment pour la détection et le traitement de cancers [1-2]. Leur taille réduite, couplée à une vectorisation efficace, leur assure en effet de pouvoir traverser les différentes barrières biologiques et ainsi d'atteindre les zones tumorales. En particulier, les nanoparticules magnétiques (NPM) sont déjà largement développées comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique [3-4]. Des résultats préliminaires prometteurs laissent envisager d'autres applications telles que la vectorisation de médicament [5], le tri magnétique de protéines et de cellules [6-7], la biodétection de molécules [8], ou encore le traitement par hyperthermie pour des tumeurs difficilement opérables ou faiblement vascularisées [9] (figure 1).

Le principe de l'hyperthermie repose sur le traitement de tumeurs par échauffement. Les cellules cancéreuses étant très sensibles à une variation de température, un échauffement modéré ($T = 43\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$) permet d'augmenter l'efficacité des traitements classiques (radio- et chimiothérapies), voire d'induire une nécrose ($T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$) [10]. Jusqu'alors ce traitement nécessitait le recours à des chirurgies parfois très invasives pour générer l'échauffement aux abords de la tumeur, mais l'émergence des nanoparticules magnétiques a permis

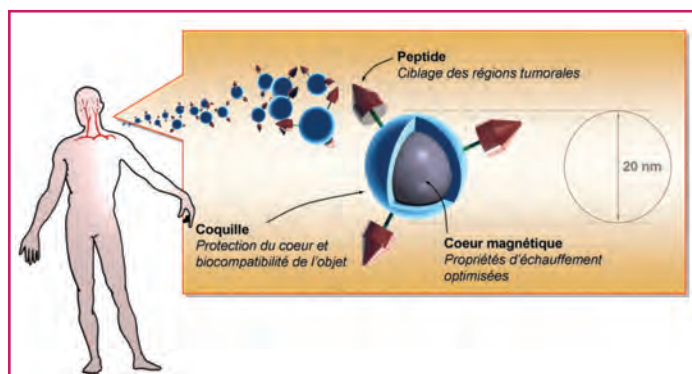


Figure 1 - Représentation schématique de nano-objets : formées d'un cœur magnétique (gris), protégées par une coquille biocompatible (bleu) sur laquelle sont greffés des peptides permettant le ciblage de tumeurs, ces particules sont destinées à être injectées directement par voie intraveineuse.

de les envisager comme sources de chaleur locales et ciblées. En effet, des NPM ne s'échauffent qu'une fois exposées à un champ alternatif (voir encadré 1). À Berlin, les premiers essais cliniques sont ainsi actuellement menés avec des particules d'oxyde de fer pour le traitement de glioblastomes (tumeurs du cerveau). Les particules, directement injectées dans la

tumeur, sont ensuite excitées par un champ magnétique, au cours de séances d'une heure [11]. Les résultats obtenus, encore insuffisants, pourraient être améliorés par l'utilisation

de NPM spécifiquement optimisées pour l'hyperthermie, leurs efficacité pouvant être encore considérablement augmentée d'après des études théoriques récentes [12].

Encadré 1

L'hyperthermie magnétique

Afin de comprendre le phénomène d'hyperthermie, il est important d'avoir une idée générale sur le magnétisme et plus particulièrement sur le magnétisme dans des objets de taille nanométrique. Certains matériaux (fer, nickel et cobalt par exemple), possèdent une aimantation, c'est-à-dire que les moments magnétiques portés par les atomes sont couplés entre eux parallèlement. La configuration de ces moments résulte de la compétition entre trois énergies : i) l'échange entre les moments magnétiques atomiques et ii) l'anisotropie qui tendent à aligner les moments suivant une direction définie relative au réseau cristallin ou à la géométrie de l'objet, et iii) l'interaction dipolaire qui tend à fermer le flux et donc à faire tourner les moments. Pour des objets macroscopiques, on observe une configuration en domaines dans lesquels les moments sont alignés (figure A1). Plus la taille diminue, plus il est coûteux d'avoir de tels domaines ; en dessous d'une certaine taille critique ($d < 28$ nm pour le fer), tous les moments s'alignent : on parle de configuration monodomaine.

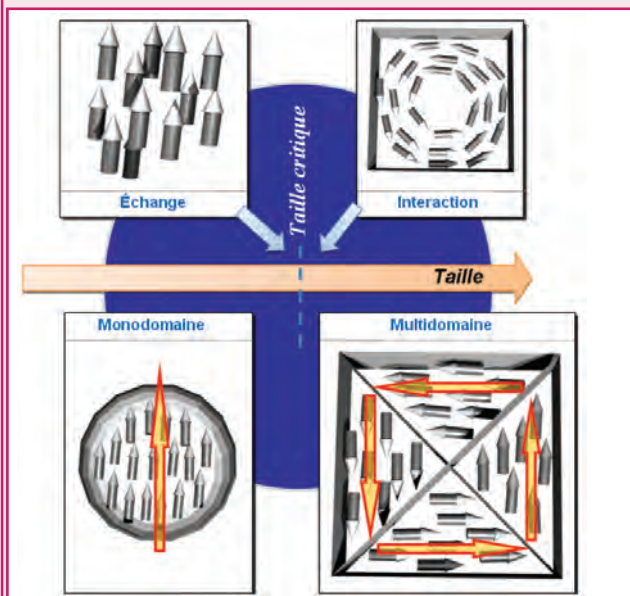


Figure A1 - Schéma représentatif des énergies en compétition et des différentes configurations magnétiques observées en fonction de la taille de l'objet.

Pour une nanoparticule monodomaine, les moments étant tous colinéaires, nous pouvons assimiler l'aimantation de la particule à un moment géant (macrospin). Si l'objet possède une anisotropie uniaxiale (résultat de la forme ou de la structure cristalline), ce moment possède deux configurations stables : parallèle et antiparallèle à la direction définie par l'anisotropie (appelée axe de facile aimantation). Ces deux états sont séparés par une barrière énergétique KV produit de l'anisotropie magnétique K par le volume de la particule V . Le moment magnétique oscille spontanément entre ces deux configurations avec un temps caractéristique τ_N , (temps de relaxation de Néel) :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$$

avec τ_0 le temps de relaxation critique ($\sim 10^{-9}$ s), k_B la constante de Boltzmann et T la température. Si ce temps est grand par rapport à notre temps de mesure, le moment a peu de probabilité de se retourner : on parle de moment « bloqué » et de ferromagnétisme (figure A2a). Si en revanche ce temps est court,

le moment de la particule oscillera au cours de la mesure : on parle alors de superparamagnétisme (figure A2b). La distinction entre ces deux états est importante pour l'hyperthermie car l'aire A du cycle d'hystérésis, correspondant au retournement du moment, sous champ, dépend fortement de l'état. Or l'efficacité des particules, quantifiée par PAS , la puissance absorbée spécifique est directement liée à cette aire : $PAS = A \times f$. Là où une particule superparamagnétique aura une hystérésis faible, une particule ferromagnétique présentera elle une aire d'hystérésis plus large, donc plus avantageuse (figure A3).

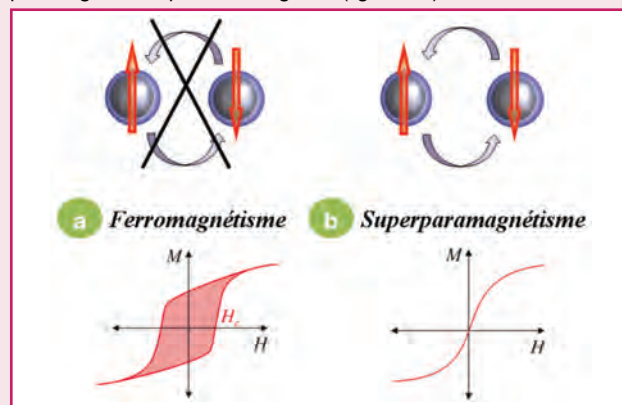


Figure A2 - Vues schématiques du comportement a) ferromagnétique et b) superparamagnétique où le moment est respectivement bloqué ou oscillant. Le comportement sous champ évolue ainsi d'un cycle d'hystérésis ouvert à une fonction réversible.

La transition entre ferromagnétisme et superparamagnétisme n'est pas abrupte mais plutôt progressive : le cycle d'hystérésis se ferme progressivement lorsque la barrière KV se réduit, ou lorsque la température T augmente, ou encore pour une fréquence de mesure plus basse (figure A3). À ces paramètres contrôlant l'état magnétique, s'ajoutent également d'autres paramètres tels que l'amplitude du champ magnétique H ou l'aimantation du matériau M_S . Par conséquent, même s'il est très difficile de prévoir ces cycles et leurs aires – seules les deux configurations extrêmes (ferromagnétisme/superparamagnétisme) sont modélisées théoriquement –, nous pouvons essayer de les maximiser. Pour cela il faut optimiser :

- i) le matériau utilisé : un fort moment (aimantation) conduit à un cycle plus large ;
- ii) la taille des particules : suffisamment grosses pour être ferromagnétiques, leurs moments doivent néanmoins pouvoir osciller sous l'effet du champ faible utilisé en hyperthermie (10 mT). Par conséquent, il faut un compromis qui, pour le fer, se situe autour de 13-15 nm.

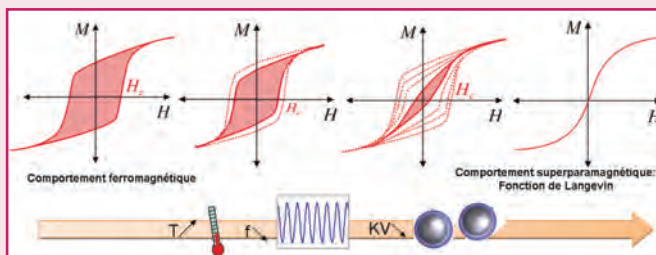


Figure A3 - Évolution progressive du comportement ferromagnétique vers un comportement superparamagnétique. Cette évolution est dirigée par la température T , la fréquence du champ magnétique f et la barrière énergétique de la particule KV .

Critères d'optimisation des NPM

Dans une dynamique toulousaine forte, couplant physiiciens, chimistes, biochimistes, biologistes et chirurgiens, ce défi de nano-oncologie est à l'étude. Plusieurs objectifs doivent être atteints :

- **L'efficacité** : les particules doivent permettre de chauffer leur environnement jusqu'à 45 °C. Cette efficacité est quantifiée par la puissance absorbée spécifique (PAS) – et donc réémise – par la particule. Plus cette efficacité est grande, plus la quantité de particules à injecter pourra être limitée, et plus des tumeurs de petite taille pourront être traitées [13]. Ces tumeurs étant très vascularisées, une puissance de chauffe importante est requise.

- **La vectorisation** : afin d'envisager le traitement de tumeurs difficilement accessibles ou très diffuses, il serait crucial de remplacer l'injection intratumorale comme effectuée à Berlin, par une injection intraveineuse. La vectorisation serait un moyen efficace pour cibler spécifiquement les nanoparticules vers les cellules tumorales.

Un cahier des charges drastique s'ajoute à ces problématiques :

- **Le champ magnétique** : pour des contraintes physiologiques (stimulation neuromusculaire, échauffement de tout le corps), les gammes de fréquences et d'amplitudes sont limitées à respectivement 50-300 kHz et 15-30 mT [13].

- **La non-toxicité** : les matériaux potentiellement cancérogènes sont à proscrire (comme le cobalt) ; le fer et plus particulièrement ses oxydes sont des candidats potentiels.

- **La biocompatibilité/biodisponibilité** : les particules ne doivent pas être capturées par les organes filtrants (foie, reins). Des sucres ou des polymères sont ainsi souvent greffés en surface des particules pour leurrer les défenses immunitaires [14]. Une longue circulation permet d'augmenter la probabilité que les particules atteignent leurs cibles. De plus, il leur faut aussi passer différentes barrières biologiques. Finalement, une taille inférieure à 20 nm est donc recommandée.

- **La sélectivité** : seules les cellules cancéreuses doivent être visées ; des anticorps ou des peptides spécifiques pourraient être greffés en surface des particules pour reconnaître ces cellules [14].

Objectifs : des nanoparticules de fer métallique

Dans ce projet ambitieux, ma thèse n'était qu'une première étape, dont le but était d'optimiser la synthèse du cœur magnétique et de mesurer le potentiel réel des NPM de fer en hyperthermie. Le phénomène d'hyperthermie, détaillé dans l'encadré 1, provient de la rotation du moment magnétique de la particule entre deux positions opposées (figure 2a), un peu comme une boussole oscillant entre les positions nord et sud. La différence cependant avec une boussole est que ce retournement est hystérétique. Sous l'effet d'un champ magnétique oscillant, il est possible de forcer ces retournements (figure 2b). L'échauffement engendré, et donc l'efficacité des particules (PAS), est directement relié à l'aire A du cycle d'hystérésis et à la fréquence f de retournement (imposée par le champ).

La fréquence d'excitation étant limitée (f), seule nous reste l'aire du cycle pour augmenter l'efficacité d'échauffement des NPM. Ce cycle est fonction, entre autres, de l'aimantation des particules, de leur taille (au travers du champ coercitif H_C), et de l'amplitude du champ H . Pour décrire un cycle complet, il faut que le champ

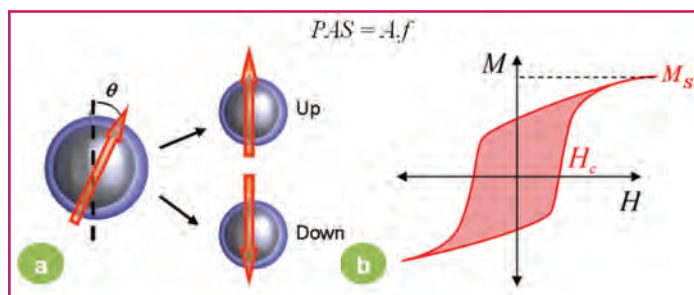


Figure 2 - Vue schématique (a) du retournement de l'aimantation dans une particule. (b) Cycle d'hystérésis d'une assemblée de NPM obtenu après retournement de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique H . H_C est le champ coercitif et M_S l'aimantation à saturation.

appliqué H soit supérieur au champ de retournement pour que le moment magnétique de la particule puisse se retourner. Dans le cas inverse, seul un cycle mineur est décrit. Or l'amplitude du champ appliqué étant limitée à 20 mT [13], le champ de retournement doit être ajusté en-deçà. En résumé pour maximiser l'aire du cycle, il nous faut des particules : i) à forte aimantation (M_S), et ii) de taille optimisée. Les particules d'oxyde de fer ($M_S = 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$), jusqu'alors utilisées, pourraient donc être avantageusement remplacées par des particules métalliques de fer ($M_S = 220 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Cependant, cet objectif se révèle être un véritable défi à la fois en chimie, concernant la synthèse et le contrôle de taille de ces NPM, mais aussi en physique, où le couplage entre les propriétés magnétiques et l'échauffement doit être étudié. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la synthèse, puis une fois les objets obtenus, nous détaillerons leurs propriétés.

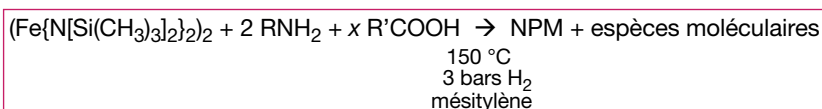
Synthèse de particules de fer métallique de taille contrôlée

La synthèse de nanoparticules de fer de taille ajustable représente un challenge à plusieurs titres. Tout d'abord, le contrôle de la taille des nanoparticules nécessite une compréhension fine de leur mécanisme de croissance. Ensuite, la réactivité intrinsèque du fer impose des conditions drastiques de synthèse, à l'abri de toute trace d'air et d'eau, sous peine de former un oxyde en surface. Ainsi, la plupart des synthèses chimiques décrites dans la littérature conduisent à des particules de fer enrobées d'une couche d'oxyde et présentent donc une aimantation moindre [15], ce qui compromet leur efficacité en hyperthermie. Cependant en 2004, notre équipe a montré que la réduction sous dihydrogène d'un précurseur organométallique conduisait à des cubes de fer de 7 nm [16], sans oxyde et présentant l'aimantation du fer massif ($M_S = 212 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Le problème du contrôle de la taille restait toutefois ouvert.

Partant de cette expertise sur la synthèse par voie organométallique, nous avons essayé de comprendre quels étaient les paramètres réactionnels qui influençaient la taille finale des nanoparticules. Le système réactionnel initial est composé des produits suivants :

- une source d'atome de fer(II) très réactive ($\text{Fe}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$),
- des tensio-actifs formés par un mélange d'acide ($\text{R}'\text{COOH}$) et d'amine (RNH_2) à longues chaînes carbonées,
- un agent réducteur, le dihydrogène gazeux (H_2).

Le bilan réactionnel est alors :



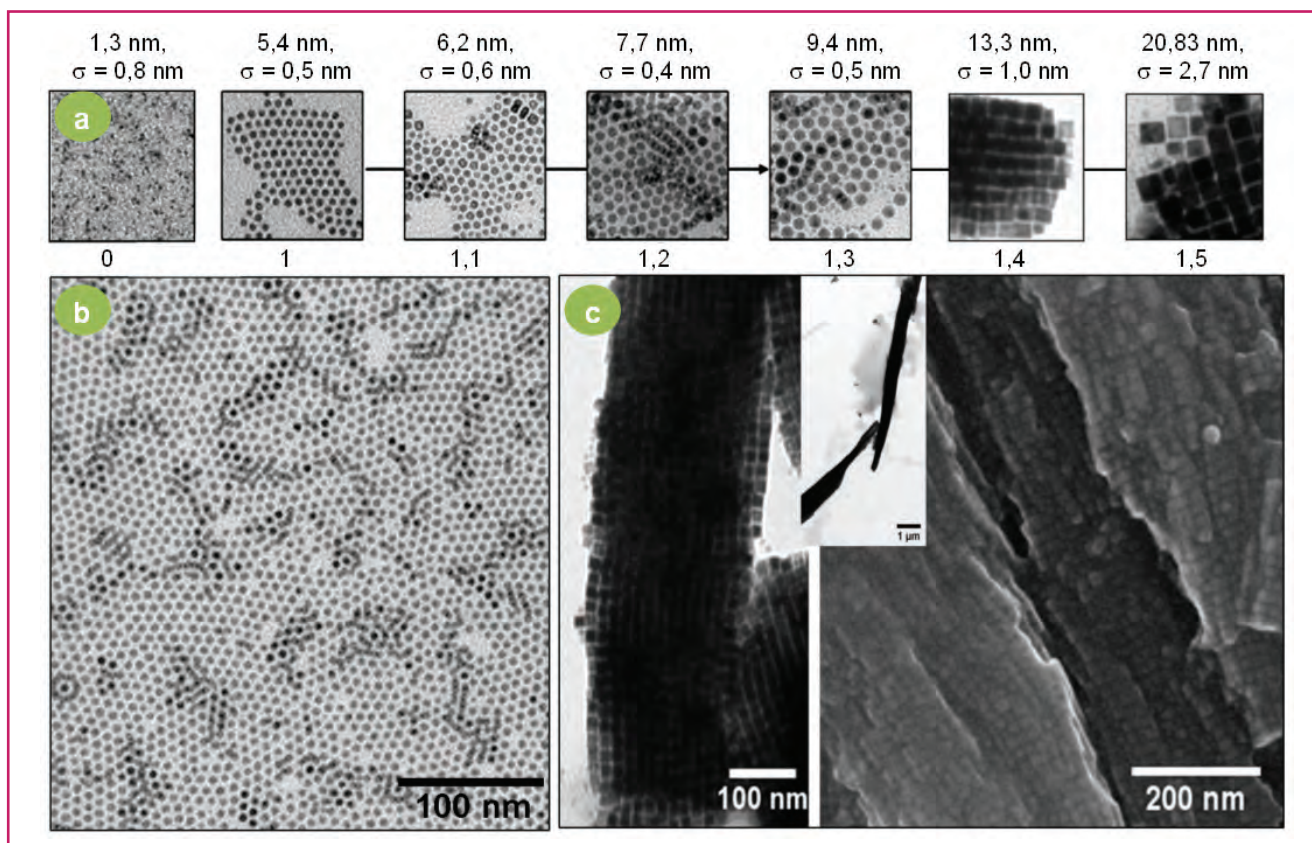


Figure 3 - Clichés de microscopie électronique de nanoparticules de fer.

(a) Évolution de la taille en fonction de la quantité d'acide, modulée entre 0 et 1,5 équivalents. (b) Nanoparticules sphériques de 5,4 nm obtenues pour 1 éq. d'acide ; (c) Nanocubes de 13,3 nm. Les particules s'auto-organisent dans des fils micrométriques.

En augmentant progressivement la quantité x d'acide introduite, nous avons observé une nette augmentation de la taille des particules, qui passe de 1,5 à 21 nm (figure 3a) [17-18]. Parallèlement, nous avons également remarqué une modification de la forme des particules : sphériques pour des quantités d'acide inférieures à 1,4 équivalents par rapport aux atomes de fer (éq.) (figure 3b), elles deviennent des cubes au-delà (figure 3c). Ces cubes sont organisés en aiguilles micrométriques ; on peut supposer que cette organisation résulte de l'interaction magnétique entre particules mais aussi, comme nous le décrirons plus loin, de l'influence forte des ligands.

Pour comprendre cette tendance, nous avons réalisé une étude détaillée du mécanisme de croissance des particules, c'est-à-dire essayé de répondre aux questions concernant :

- la nature des espèces présentes dans notre réaction,
- leurs cinétiques de réaction/décomposition,
- leurs phases d'intervention, lors de la nucléation ou de la croissance.

La RMN ne pouvant être mise en œuvre pour l'étude de notre système réactionnel, qui comprend des espèces magnétiques, nous avons eu recours à la spectroscopie Mössbauer [19] (voir encadré 2). Cette technique moins courante permet de sonder le degré d'oxydation et l'environnement électronique d'atomes de fer et, par extension, de caractériser la nature des espèces moléculaires présentes.

En étudiant plus précisément la réaction conduisant à des cubes (1,5 éq. d'acide), nous avons pu nous rendre compte de la complexité de cette synthèse. En effet, alors que nous ne partions que d'un seul précurseur de fer, pas moins de trois espèces différentes de fer – des intermédiaires dans la formation des NPM de Fe(0) – ont pu

être détectées. Le précurseur, très instable, réagit dès l'ajout des tensio-actifs à température ambiante, avant même la mise sous dihydrogène, pour former des espèces plus stables, de type carboxylate de fer, qui se décomposeront tout au long de la réaction. Nous voici donc face à plusieurs espèces moléculaires de Fe(II) :

- certaines, stabilisées essentiellement par des amines, restent réactives ; elles contribuent alors majoritairement à la nucléation ;
- d'autres, stabilisées par des acides, font office de « réservoir » ; elles se décomposent lentement et interviennent plutôt dans la seconde étape de la réaction, c'est-à-dire pour la croissance des particules.

Ceci explique pourquoi la taille moyenne des particules augmente lorsque nous augmentons la concentration d'acide : il y a alors plus d'espèces stables, de « réservoir », qui assurent la croissance de germes, qui sont eux en nombre plus limité.

Quant à la forme cubique des particules, nous avons pu observer une certaine similitude entre des objets micrométriques, déjà présents en solution avant la mise sous dihydrogène (figure 4a), et les organisations de cube après 48 h de réaction (figure 4b). Chose étonnante, les cubes sont confinés dans ces organisations alors que des sphères sont présentes en périphérie. Grâce à un suivi par microscopie électronique de la morphologie des NPM au cours de la réaction, nous avons pu observer une différence notable dans le mécanisme de croissance des particules en fonction de leur environnement (figure 5). Les sphères grossissent de manière isotrope, c'est-à-dire dans les trois directions, tout au long de la réaction. En revanche, les particules dans les organisations passent par des étapes de coalescence, puis de réparation,

Encadré 2

La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique « classique » de spectroscopie qui permet d'étudier l'absorption par un échantillon d'un faisceau de radiations dont on fait varier la longueur d'onde. Comme pour les techniques de spectroscopie UV ou infrarouge, les pics d'absorption observés correspondent à des énergies de transition de l'échantillon, cette « empreinte » permettant de remonter à la nature de l'échantillon. La particularité de cette technique réside dans le type des photons employés : les rayons γ utilisés ont une énergie de ~ 10 keV (soit 10^3 et 10^6 fois supérieure à l'énergie des photons UV et IR). Grâce à une telle énergie, il est possible de sonder les transitions nucléaires d'un matériau, plus énergétiques que les transitions électroniques.

Les éléments qui composent un montage de spectroscopie Mössbauer sont (figure B1) :

- une source de rayons γ , souvent à base de Co^{57} , que l'on déplace par rapport à l'échantillon pour faire varier l'énergie par effet Doppler ;
- un échantillon à étudier contenant des atomes absorbants (atome Fe pour une source Co) ;
- un détecteur pour enregistrer le spectre.

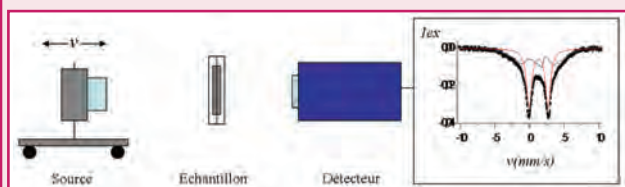


Figure B1 - Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer.

Le spectre obtenu permet de tirer des informations quantitatives sur l'environnement d'un atome. Alors qu'isolé, l'atome présente un seul état nucléaire non perturbé, dans un réseau cristallin ou dans une espèce moléculaire, l'atome absorbant est soumis à un environnement électrique et magnétique, ce qui conduit à une levée de dégénérescence. Ainsi d'un pic unique – pour des atomes dans un environnement semblable à celui des noyaux de la source –, le spectre passe à un doublet pour un environnement électrique anisotrope, voire à un sextuplet si l'échantillon est magnétique (figure B2). Les paramètres quantitatifs à partir desquels nous pouvons baser l'interprétation sont :

- Le **déplacement isométrique** δ (en mm/s), qui correspond à une variation d'énergie de transition, i.e. à la différence entre l'origine et la position du spectre observé. δ renseigne sur la nature des liaisons et le degré d'oxydation de l'atome.

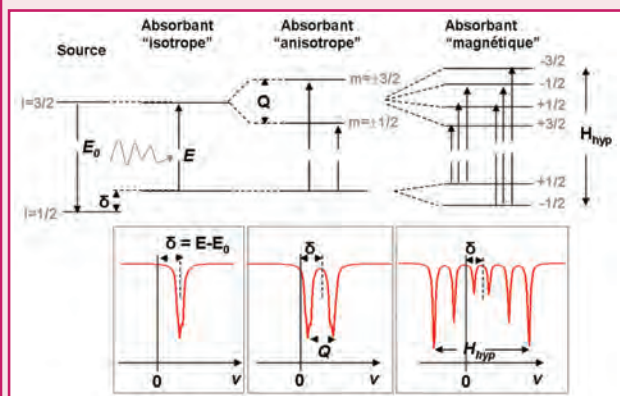


Figure B2 - Évolution des spectres Mössbauer en fonction de l'environnement électrique et magnétique de l'atome sondé.

δ : déplacement isométrique, Q : effet quadripolaire, H_{hyp} : champ hyperfin, E_0 et E : énergies de transition respectivement de la source et de l'absorbant.

- L'**effet quadripolaire** Q , qui renseigne sur la symétrie électrique du noyau, c'est-à-dire sur la présence d'un gradient de champ électrique autour de l'atome ; il est mesuré par l'éclatement du doublet.

- Le **champ hyperfin** H_{hyp} , qui correspond au champ magnétique interne dans l'échantillon ; il est directement mesuré par l'éclatement du sextuplet.

De par sa forte sensibilité, cette technique est tout à fait appropriée pour déterminer le degré d'oxydation d'atomes de fer ; c'est d'ailleurs une de ses principales utilisations. Il est également possible de suivre l'évolution de diverses espèces moléculaires au cours d'une réaction (figure B3a). Chaque spectre peut être décomposé en plusieurs contributions (des doublets ou des sextuplets, figure B3b) qui sont autant d'environnements de fer différents, et donc d'espèces. L'évolution du pourcentage de ces contributions permet de suivre leur cinétique de décomposition/formation (figure B3c). Bien entendu, l'interprétation de la nature de ces espèces est basée sur les paramètres δ , Q et H_{hyp} . Les valeurs attendues de ces paramètres en fonction du degré d'oxydation de l'atome de fer sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

	δ (mm/s)	Q (mm/s)	$\mu_0 H_{hyp}$ (T)
Fe(0)	0	0	33-34
Fe(II)	0,6-1,4		
Fe(III)	0,1-0,5		

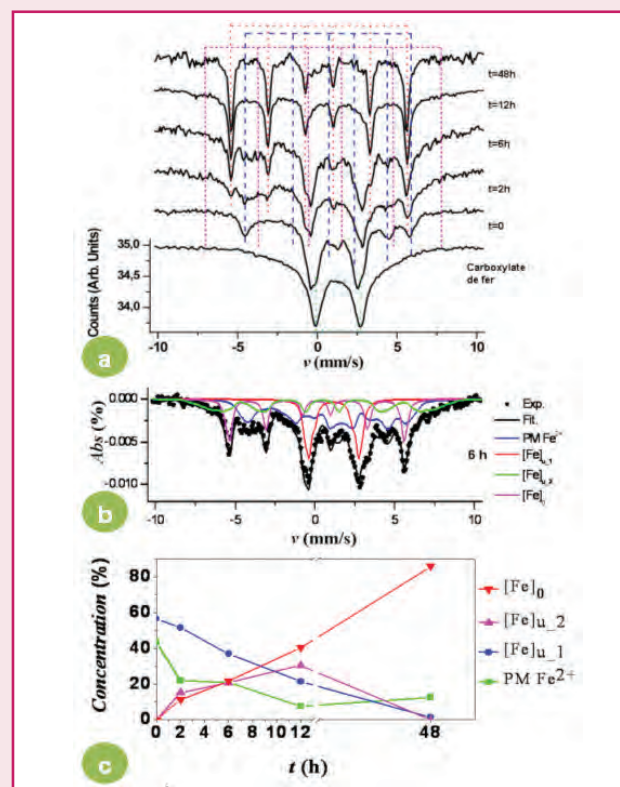


Figure B3 - Exemple d'une étude cinétique réalisée lors de la formation de NPM de fer.

- Évolution des spectres Mössbauer en fonction du temps de réaction.
- Chaque spectre est décomposé en de multiples sextuplets et doublets, provenant d'espèces paramagnétiques de fer (PM Fe^{2+}), de fer métallique ($[Fe]_0$), ou de complexes de fer encore non identifiés ($[Fe]_{u,1}$ et $[Fe]_{u,2}$).
- L'évolution au cours du temps des différentes espèces peut donc être quantifiée.

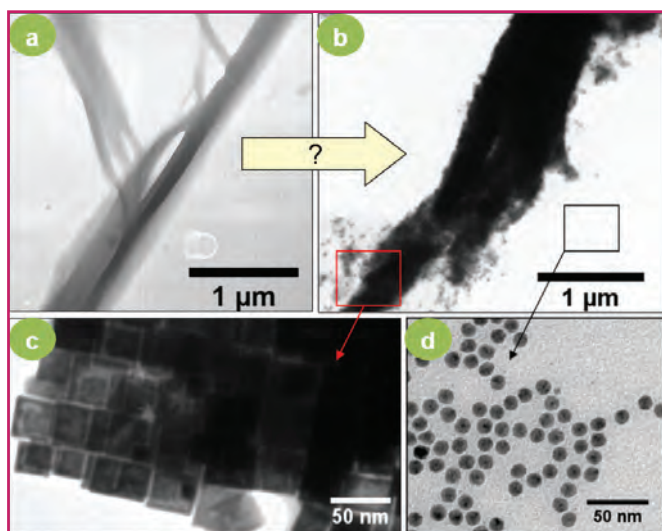


Figure 4 - Clichés de microscopie électronique (a) d'organisation obtenue avant mise sous H_2 et $150^\circ C$, (b) organisation de cube observée après 48 h. Zoom des populations (c) de cubes et (d) de sphères observés respectivement dans ou en dehors des organisations.

pour au final aboutir à la forme stable en milieu confiné, à savoir le cube. Mais quelle est donc la nature de ces organisations initialement présentes ? Même si nous manquons encore de données pour étayer nos hypothèses, nous pensons que ces objets sont des organisations lamellaires des tensio-actifs acide/amine dans lesquelles les atomes de Fe(II) jouent un rôle structurant. Ce type d'organisation est très analogue des organisations obtenues avec des catanioniques en milieu aqueux par M. Dubois et T. Zemb [20].

En jouant avec la concentration d'acide, nous pouvons favoriser ou non ces organisations, et également moduler la « rigidité » de ces superstructures et donc la pression qu'elles exercent lors de la croissance en jouant sur la température de réaction ou sur la longueur des chaînes R et R' utilisées [21]. Grâce à cette versatilité, nous avons pu obtenir une large gamme de tailles pour les cubes (entre 7 et 90 nm), ainsi que des formes exotiques pour le fer comme des étoiles ou des cubes creux (figure 6).

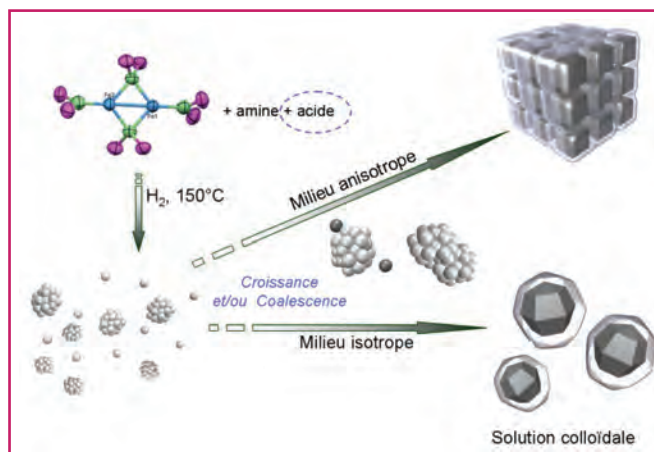


Figure 5 - Vue schématique du mécanisme de croissance des nanoparticules de fer.

L'environnement de croissance, la présence ou non de mésophases lamellaires, permettent la synthèse de particules de forme sphérique (isotrope) ou de cubes (auto-organisés).

Propriétés magnétiques et d'hyperthermie des nanoparticules synthétisées

Toutes les particules synthétisées présentent une aimantation analogue à celle du fer massif [17-18, 22]. Le contrat initial fixé semble atteint, puisque nous avons obtenu des particules de fer sans oxyde détecté, de taille et de forme variables. Mais quelles sont leurs puissances de chauffe ? Ces particules sont-elles potentiellement intéressantes pour un traitement par hyperthermie ? Même si nous sommes encore loin d'une visée thérapeutique, il est crucial de déterminer les potentialités de ces objets. Nous avons donc mis en place au laboratoire un banc de mesure dédié, couplant un champ magnétique alternatif, de 50 à 500 kHz de fréquence et de 10 à 50 mT d'amplitude, et une mesure précise de température (figure 7a) [23]. Les particules n'étant pour l'instant ni protégées de l'oxydation ni solubles dans l'eau, nous ne pouvons mesurer directement leur échauffement à l'air ou dans l'eau, sous peine de ruiner les efforts de synthèse consentis. Pour effectuer une mesure, les

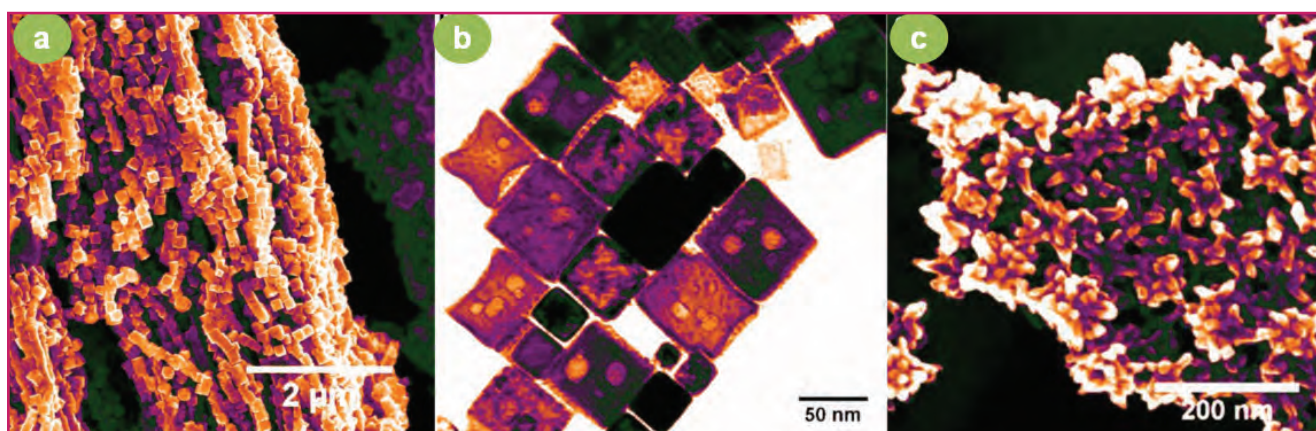


Figure 6 - Clichés de microscopie électronique (a) de cubes de 90 nm, (b) de cubes creux de 50 nm, (c) d'étoiles avec des branches de 30 nm.

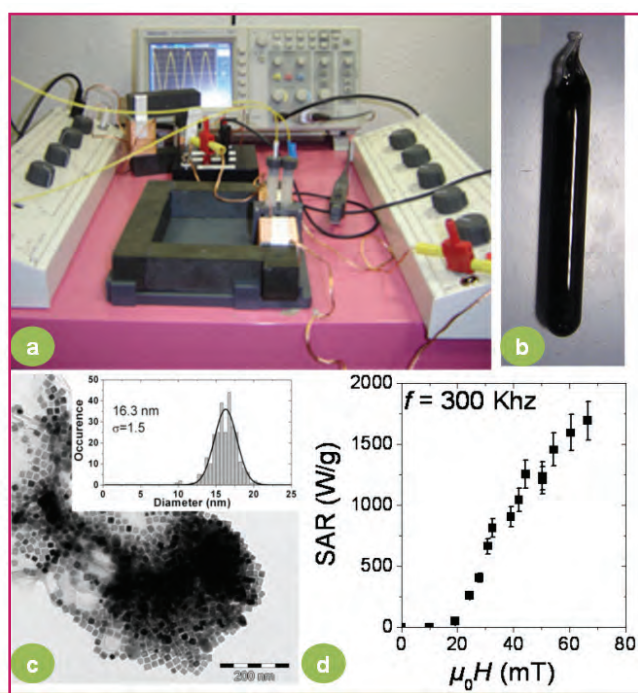


Figure 7 - (a) Banc de mesure d'hyperthermie ajustable en fréquence mis en place au laboratoire [21]. (b) Ampoule scellée contenant la solution de nanoparticules. (c) Cliché TEM de cubes de fer de 16 nm et (d) leur efficacité (PAS) en fonction du champ magnétique appliqué.

NPM sont donc conditionnées dans une ampoule scellée sous atmosphère inerte (figure 7b) qui est immergée dans un calorimètre contenant de l'eau et nous mesurons l'élévation de température de cette eau environnant l'ampoule [24].

Des particules de fer de 5,5 nm ont été mesurées [25]. Loin de l'optimum de taille, ces particules chauffent très peu et ne sont donc pas intéressantes pour un traitement par hyperthermie. En revanche, des mesures réalisées par Boubkher Mehdaoui et Anca Meffre à la suite de cette thèse ont montré que des cubes de 16 nm présentaient une puissance de chauffe jusqu'alors inégalée (figure 7c-d) [26].

Par conséquent, l'utilisation de particules métalliques de fer, de taille optimale, permet d'atteindre des puissances de chauffe très élevées (1 700 W/g_{Fe}), qui devraient ainsi permettre de réduire la quantité de particules à injecter et/ou le traitement de tumeurs de plus petite taille. Néanmoins, plusieurs défis restent encore à relever pour envisager une utilisation thérapeutique de ces nanoparticules. En effet, des problématiques de protection contre l'oxydation de ces cœurs magnétiques, de biocompatibilité/biodisponibilité de ces objets et de vectorisation vers les cellules cancéreuses restent à résoudre. Parallèlement à cette thèse, une synthèse originale de silice en milieu organique a été développée au laboratoire [27] afin de pouvoir protéger les particules de fer par une couche biocompatible, sans induire d'oxydation du cœur optimisé [28]. Concernant le greffage et la vectorisation des particules, les membres de l'unité U563 de l'Inserm et de l'Institut Claudius Régaud ont débuté les premières études.

Conclusion

Grâce à une étude couplant chimie, magnétisme, microscopie électronique et spectroscopie Mössbauer, nous avons pu mieux appréhender la croissance de nanoparticules de fer métallique par voie chimique. En jouant sur les

paramètres, nous avons pu obtenir des échantillons dans une large gamme de taille et de forme. Les premiers résultats d'hyperthermie sont extrêmement encourageants, les particules obtenues présentant des puissances de chauffe inégalées. En revanche, un gros travail reste encore à fournir quant à l'optimisation de ces nanoparticules pour une application *in vivo*, notamment vis-à-vis de leur protection contre l'oxydation et de leur passage en phase aqueuse, condition *sine qua non* pour toute application en médecine. Les résultats prometteurs de cette thèse sont poursuivis (projet Nano-Oncologie) : un enrobage par une couche de silice est à l'étude pour assurer à la fois une protection contre l'oxydation et une augmentation de la biocompatibilité des objets. Au terme de ces étapes, il sera encore nécessaire d'étudier les mécanismes d'élimination de ces objets par le corps. En effet, il faut prévenir tout effet secondaire potentiellement toxique. Cette étude conditionnera les applications réelles de ces nanoparticules.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier A. Mari, L. Rechinat et J.-F. Meunier pour les mesures magnétiques, V. Collière pour les clichés MEB, A. Falqui pour les clichés HRTEM et C. Crouzet pour les questions d'électronique. Ces travaux ont été financés grâce à une bourse MNERT.

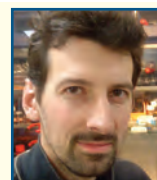
Références

- [1] Alivisatos P., The use of nanocrystals in biological detection, *Nature Biotech.*, **2004**, *22*(1), p. 47.
- [2] Xia Y., Nanomaterial at work in biomedical research, *Nature Mater.*, **2008**, *7*, p. 758.
- [3] Lin W., Hyeon T., Lanza G.M., Zhang M., Meade T.J., Magnetic nanoparticles for early detection of cancer by magnetic resonance imaging, *MRS Bull.*, **2009**, *34*, p. 441.
- [4] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R.N., Magnetic iron oxide nanoparticles: stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*(6), p. 2064.
- [5] Durán J.D.G., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V., Magnetic colloids as drug vehicles, *J. Pharm. Sci.*, **2008**, *97*(8), p. 2948.
- [6] De N., Gosh P.S., Rotello V.M., Applications of nanoparticles in biology, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, p. 4225.
- [7] Corr S.A., Rakovich Y.P., Gun'ko Y.K., Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications, *Nanoscale Res. Lett.*, **2008**, *3*, p. 87.
- [8] Osaka T., Matsunaga T., Nakanishi T., Arakaki A., Niwa D., Iida H., Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, p. 593.
- [9] Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E., Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *J. Mat. Chem.*, **2004**, *14*, p. 2161.
- [10] Nielsen O.S., Horsman M., Overgaard J., A future for hyperthermia in cancer treatment?, *Eur. J. Cancer*, **2001**, *37*, p. 1587.
- [11] Thiesen B., Jordan A., Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia, *Int. J. Hyperthermia*, **2008**, *24*(6), p. 467.
- [12] Carrey J., Mehdaoui B., Respaud M., Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization, *J. Appl. Phys.*, sous presse.
- [13] Hergt R., Dutz S., Magnetic particle hyperthermia - Biophysical limitations of a visionary tumour therapy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *311*, p. 187.
- [14] Gupta A.K., Gupta M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomater.*, **2005**, *26*, p. 3995.
- [15] Peng S., Wang C., Xie J., Sun S., Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 10676.
- [16] Dumestre F., Chaudret B., Amiens C., Renaud P., Fejes P., Superlattices of iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂, *Science*, **2004**, *303*, p. 821.
- [17] Lacroix L.-M., Lachaize S., Falqui A., Blon T., Carrey J., Respaud M., Dumestre F., Amiens C., Margeat O., Chaudret B., Lecante P., Snoeck E., Ultrasmall iron nanoparticles: effect of size reduction on anisotropy and magnetization, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *103*, p. 07D521.
- [18] Lacroix L.-M., Lachaize S., Falqui A., Respaud M., Chaudret B., Iron nanoparticle growth in organic superstructures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 549.
- [19] Janot C., Effet Mössbauer et applications à la physique du solide, *Pure & Appl. Chem.*, **1976**, *48*, p. 53.

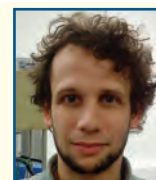
- [20] Dubois M., Lizunov V., Mesiter A., Gulik-Krzywicki T., Verbavatz J.M., Perez E., Zimmerberg J., Zemb T., Shape control through molecular segregation in giant surfactant aggregates, *PNAS*, **2004**, *101*, p. 15082.
- [21] Lacroix L.-M., Lachaize S., Respaud M., Chaudret B., en préparation.
- [22] Snoeck E., Gatel C., Lacroix L.-M., Blon T., Lachaize S., Carrey J., Respaud M., Chaudret B., Magnetic configurations of 30 nm iron nanocubes studied by electron holography, *Nano. Lett.*, **2008**, *8*, p. 4293.
- [23] Lacroix L.-M., Carrey J., Respaud M., A frequency-adjustable electromagnet for hyperthermia measurements on magnetic nanoparticles, *Rev. Sci. Instrum.*, **2008**, *79*, p. 093909.
- [24] Lacroix L.-M., Bel Malaki R., Carrey J., Lachaize S., Goya G.F., Chaudret B., Respaud M., Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: evidence for Stoner-Wohlfarth behaviour and large losses, *J. Appl. Phys.*, **2009**, *105*, p. 023911.
- [25] Mehdaoui B., Meffre A., Lacroix L.-M., Carrey J., Lachaize S., Respaud M., Gougeon M., Chaudret B., Magnetic anisotropy determination and magnetic hyperthermia properties of small Fe nanoparticles in the superparamagnetic regime, *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, p. 09A324.
- [26] Mehdaoui B., Meffre A., Lacroix L.-M., Carrey J., Lachaize S., Respaud M., Gougeon M., Chaudret B., Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2010**, *322*, p. L49.
- [27] El Hawi N., Nayral C., Delpech F., Coppel Y., Castel A., Chaudret B., Silica nanoparticles grown and stabilised in organic non-alcoholic media, *Langmuir*, **2009**, *25*, p. 7540.
- [28] Delpech F., Nayral C., El Hawi N., Procédé de fabrication de nanoparticules métalliques enrobées de silice, Brevet INSA-CNRS-UPS FR07/0817, PCT/FR 2008/052076, **2008**.



L.-M. Lacroix



S. Lachaize



J. Carrey

Lise-Marie Lacroix (*auteur correspondant*), **Sébastien Lachaize** et **Julian Carrey** sont maîtres de conférences, **Marc Respaud** est professeur et **Bruno Chaudret**, membre de l'Académie des sciences, est directeur de recherche au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO, CNRS Toulouse)*.

Lise-Marie Lacroix a reçu le **prix de thèse 2009 de la division de Chimie physique** et Bruno Chaudret a reçu le **prix Pierre Süe 2010** de la SCF.



M. Respaud



B. Chaudret

* Université de Toulouse, INSA, UPS, LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets), 135 avenue de Ranguel, F-31077 Toulouse Cedex.
Courriels : lmlacroix@insa-toulouse.fr, slachaiz@insa-toulouse.fr, julian.carrey@insa-toulouse.fr, respaud@insa-toulouse.fr, bruno.chaudret@insa-toulouse.fr



www.servier.fr

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

- Plus de 20000 collaborateurs
- Près de 3 000 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- 25 % du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 44 projets de molécules sont actuellement en Développement, en particulier dans les domaines suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie
- 45 nouveaux projets de Recherche couvrent également ces axes thérapeutiques
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 88 % des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires pour 2010 de 3,7 milliards d'euros
- SERVIER contribue à la hauteur de 29 % à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique

SERVIER – 22, rue Garnier – 92578 Neuilly-sur-Seine Cedex – Tél. 01.55.72.60.00

11_HP_5045_JF - 03-11

Arkema et Rhodia : après la crise, des performances historiques !

Roselyne Messal

Les débuts d'année sont toujours l'occasion de présenter les bilans, et Rhodia et Arkema, les deux acteurs français de la chimie mondiale⁽¹⁾, n'ont pas dérogé à la règle en communiquant à quelques jours d'intervalle à la presse leurs résultats 2010, particulièrement attendus.

Des résultats record

Fin février, Jean-Pierre Clamadieu, président-directeur général de Rhodia, annonçait des « performances financières record », les qualifiant de « meilleures performances historiques du groupe » [1]. De son côté, Thierry Le Hénaff, président-directeur général d'Arkema, déclarait début mars que l'année 2010 serait « marquée d'une pierre blanche », le groupe ayant réalisé « sa meilleure performance historique, très au-dessus des années d'avant crise » [2].

Les résultats 2010 des deux groupes affichent effectivement des chiffres en nette hausse, qui dépassent les niveaux d'avant crise, que ce soit pour les chiffres d'affaires (+ 33 % pour Arkema, + 21 % pour Rhodia), les volumes (+ 11 % pour Arkema, + 14 % pour Rhodia), les marges EBITDA⁽²⁾, ou surtout les résultats nets (voir figure). Ils montrent que non seulement les deux groupes ont traversé la crise économique sans aucun problème, mais qu'ils en ont même bénéficié, tirant parti de « leurs remarquables capacités d'adaptation et de gestion » [3] : réduction de la dette nette de 43 % en cinq ans pour Rhodia, dette nette au plus bas historique pour Arkema, et ce, dans un contexte de hausses des coûts des matières premières et de l'énergie, que les deux groupes ont pu répercutées sur leurs prix de vente.

Pour J.-P. Clamadieu, Rhodia « a franchi une nouvelle étape dans l'amélioration de sa rentabilité ». Du côté d'Arkema, « les performances concrétisent cinq années de transformation en profondeur du groupe » (voir aussi [4-5]).

Pourquoi de telles performances ?

Volonté commune de croissance, acquisitions ciblées, accélération des développements dans les pays émergents, lancement de produits innovants, sont les quatre points forts qui, associés à une discipline financière rigoureuse, ont pu conduire à ces résultats.

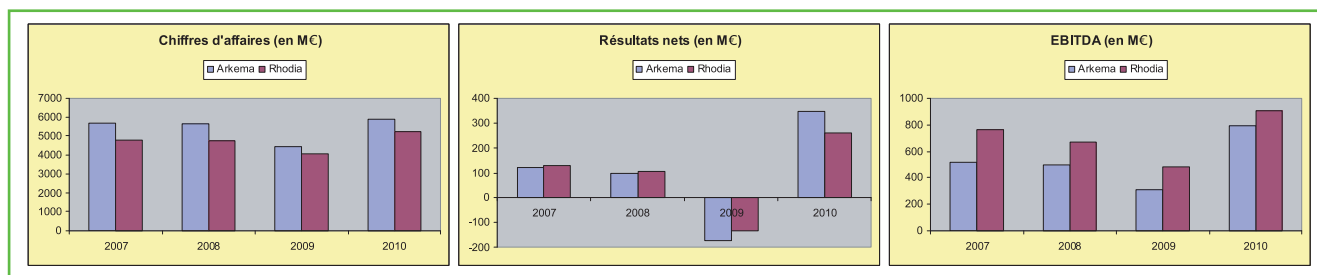
Dans la continuité de leurs objectifs de développement de ces dernières années, les deux groupes ont recueilli les fruits de leur politique de restructuration, de réduction des coûts et du strict contrôle des frais fixes. Ils ont bénéficié de plus de la volatilité des taux de change et des conditions de marchés favorables, avec une très forte demande en Asie, et un début d'amélioration aux États-Unis et en Europe.

Les acquisitions et la reprise des marchés ont permis de confirmer leur leadership dans leurs domaines respectifs. Rhodia affiche ainsi des chiffres d'EBITDA record sur trois de ses plates-formes : Acetow (câbles) + 53 %, Novicare (cosmétique, détergence) + 52 %, Silcea (silice pour pneumatiques, terres rares) + 43 % (chiffres comparés à l'année 2007, avant crise).

La demande en hausse dans les marchés de la réfrigération, de l'automobile, du traitement de l'eau, de l'électronique, ont profité à Arkema qui a réalisé de ce fait d'excellents résultats dans la chimie industrielle et les produits de performance où toutes les lignes de produits (et surtout les acryliques et le PMMA) ont contribué aux résultats (émulsions, eau oxygénée, fluorés, thiochimie, emballage, polymères...). Après l'intégration de Coatex en 2007, Arkema peut se féliciter de ses succès dans les actifs acryliques. Son programme d'investissements de 110 M€ sur trois ans pour renforcer les sites monomères acryliques en Amérique du Nord (Clear Lake de Dow acquis début 2010 en pleine crise pour 50 M\$) a déjà porté ses fruits avec un CA à 600 M\$ sur onze mois, lui conférant une base solide pour une croissance future dans les acryliques.

L'innovation et la mise sur le marché de nombreuses solutions liées au développement durable et au respect de l'environnement (nouvelles énergies, bioplastiques) ont aussi contribué aux bons résultats, notamment dans les pays en forte croissance.

Les nouvelles applications pour le photovoltaïque, les batteries Li-ion, LED pour écrans TV, les polyamides haute température, les matériaux plus légers, ont permis à Arkema d'accroître son CA d'environ 100 M€. Pour Rhodia, en termes de produits, la réduction du CO₂ dans l'automobile (plastiques techniques, polyamides, silice pour pneu, composants pour catalyseurs...) et les produits respectueux de l'environnement (additifs pour bitumes, nouvelle gamme



Histogrammes comparatifs des résultats 2007-2010 (d'après [1-2]).

de polyamides, solvants pour peintures et revêtements...) ont été les meilleurs contributeurs.

Mais c'est aussi et surtout par une présence accrue à l'international, et plus particulièrement en Asie, qu'ils ont accru leurs bénéfices.

Avec déjà une longue présence au Brésil (plus de 90 ans) et en Chine [6], Rhodia a bénéficié de la croissance de la demande dans ces régions (urbanisation, biens de consommation et surtout marché de l'automobile qui représente 20 % des débouchés du groupe) et réalisé 17 % de son CA en Amérique latine, 30 % en Asie.

Les projets asiatiques représentent à eux seuls 44 % des investissements de développement pour Arkema qui a renforcé sa présence en Chine, y réalisant 18 % de son CA en 2010 : après la réussite du démarrage de l'unité de production de gaz fluorés HFC-125, le site de Changshu deviendra en 2011 la 3^e plate-forme du groupe (500 salariés, onze unités industrielles).



Arkema : structure de la production de gaz fluorés sur le site de Changshu Chemicals, près de Shanghai.

Photo : Antoine Icard/© Arkema.

Avec un résultat opérationnel déjà consolidé dès la fin de l'année, l'acquisition de Feixiang Chemicals près de Shanghai en juin 2010, leader des amines et des tensioactifs (650 personnes, croissance de son CA de 20 %/an en moyenne) a permis à Rhodia d'intégrer la technologie des amines de spécialités aux activités de Novecare et de renforcer ainsi son leadership dans le domaine des tensioactifs de spécialités pour la cosmétique, la détergence, l'agrochimie, le pétrole et les applications industrielles.

Le bilan est positif : en seulement cinq années, après sa séparation de Total et son introduction en bourse en 2006, Arkema aura réussi à se positionner et à développer ses positions de leader sur ses principales lignes de produits (polymères techniques, additifs fonctionnels, spécialités chimiques, thiochimie, fluorés...), conduisant le groupe « *au niveau de ses pairs* »⁽³⁾. Quant à Rhodia, qui avait enregistré des pertes colossales et s'était trouvé au bord de la faillite en 2003, le groupe aura réussi une belle remontée.

Sortis de la crise renforcés, les deux groupes s'apprentent à poursuivre leur développement.

Des résultats qui ouvrent la voie à de belles perspectives

D'après Jean-Pierre Clamadieu, l'année démarre bien, sans signe de ralentissement, et « *la dynamique 2011 reflète l'optimisme* ». De son côté, Arkema s'attend grâce aux pays émergents, au développement durable et à sa

nouvelle plate-forme de matériaux de revêtement, à une forte augmentation (88 %) de sa marge d'EBITDA pour ses pôles chimie industrielle et produits de performance – le groupe sera alors remonté au même niveau de rentabilité que l'industrie chimique.

Dans l'hypothèse de la poursuite d'un environnement économique favorable – forte demande en Asie, amélioration aux États-Unis, reprise en Europe, marchés liés au développement durable en forte expansion –, les deux groupes affichent une ambition de croissance similaire et envisagent l'avenir en toute confiance, malgré le coût élevé des matières premières et de l'énergie. Ils suivront donc les mêmes voies pour atteindre les objectifs qu'ils se sont fixés : discipline financière, acquisitions et poursuite de leur développement à l'international (notamment en Asie), mise sur le marché de produits innovants.

Avec un nouveau site opérationnel dans le courant du 2^e semestre 2011 qui permettra une hausse d'environ 30 % des capacités de tensioactifs en Chine, Rhodia poursuit l'objectif de doubler l'activité de Feixiang Chemicals d'ici 2015 ; un tiers de son chiffre d'affaires serait ainsi réalisé en Asie.

Arkema, dans le cadre de ses objectifs fixés pour 2015, prévoit en 2011 environ 360 M€ d'investissements dans les acryliques, en prenant en compte l'accélération de la croissance en Asie. En parfaite ligne avec la stratégie du groupe dans cette filière, le projet d'acquisition des activités résines de Total devrait lui permettre une hausse de son CA de 750 M€. Idéalement renforcée par un nouveau site émulsions en Chine fin 2012, cette nouvelle acquisition fera du groupe l'un des leaders mondiaux des matériaux destinés au marché des revêtements (voir encadré 1). En France, le plan de modernisation de Carling pour l'acide acrylique se déroule comme prévu.

Encadré 1

Arkema et le projet d'acquisition des résines de Total

Arkema a annoncé le projet d'acquisition, pour une valeur d'entreprise de 550 M€, des activités « coatings » et résines photoréticulables de la chimie de spécialités de Total.

Les activités concernées regroupent les résines pour revêtements (peintures, adhésifs...) de Cray Valley (Europe, Asie, Afrique du Sud) et de Cook Composite Polymers (États-Unis), ainsi que les résines photoréticulables de Sartomer (Europe, États-Unis, Asie). Elles forment un ensemble cohérent de produits de spécialité destinés aux marchés des peintures et des revêtements industriels à forte valeur ajoutée.

Avec un chiffre d'affaires d'environ 850 M€ en croissance, et près de 1 750 personnes sur une vingtaine de sites dans le monde, cet ensemble viendrait compléter les positions actuelles d'Arkema dans ces marchés, ce qui devrait permettre au groupe de devenir un leader mondial du marché des résines pour revêtements avec une gamme de produits élargie (émulsions, photoréticulation, additifs de rhéologie, résines alkydes, résines en poudre, polymères et co-polymères fluorés...).

Grâce à l'acquisition de Sartomer, Arkema deviendrait le co-leader mondial du marché des résines photoréticulables – résines ayant la propriété de durcir rapidement sous l'effet de rayonnement UV ou de faisceau d'électrons –, produits techniques à forte valeur ajoutée situés en aval de la filière acrylique.

Ce projet apporterait en outre au groupe de nouveaux relais de croissance en Asie. Arkema pourrait en effet s'appuyer sur les implantations de Cray Valley dans la zone (Inde, Malaisie) et sur le fort potentiel de la nouvelle usine de Sartomer démarrée récemment près de Canton en Chine.

L'opération devrait être finalisée au 1^{er} semestre 2011.

• Source : Arkema, 7 décembre 2010.

La Chine, pressentie pour devenir la première puissance économique mondiale d'ici 2030, reste donc la première priorité d'Arkema après l'Inde et le Brésil. Grâce au démarrage en 2011 de nouvelles unités (Coatex, polymères fluorés, émulsions) et de projets à plus long terme dans la thiochimie et les monomères acryliques, le groupe attend 23 % de son CA en Asie, soit presque un quart du CA en 2015.

Les deux groupes ont aussi la volonté commune de se développer en Inde, 3^e grand pays à forte croissance, où après la Chine « *il faut prendre position* ». Si Arkema y vise les additifs, Rhodia s'est porté sur les plastiques techniques pour acquérir en ce début d'année PI Industries, « *une cible plus modeste, mais symbolique* », qui permettra néanmoins au groupe de dépasser 15 % de parts de marché sur les plastiques polyamides en Inde à l'horizon 2015.

Enfin, l'innovation étant sans contexte la contribution significative à la croissance future, les deux groupes entendent bien tirer parti du succès de leurs nouveaux produits et poursuivre le développement de produits respectueux de l'environnement dans les domaines des

nouvelles énergies, des polymères et matériaux de haute performance, des nouvelles formulations (additifs pour peintures, solvants, tensioactifs d'origine végétale), du traitement de l'eau, etc. Arkema espère de ses nouveaux produits 400 M€ de nouveau CA en 2015. Rhodia attend de son côté des retombées significatives de son nouveau procédé de récupération de terres rares contenues dans les lampes basses consommation [7] et de sa prise de participation dans le fonds d'investissement ASTER II destiné au financement de start-up innovantes en Europe, Amérique du Nord et Asie dans les secteurs de l'énergie, des matériaux avancés et de l'environnement⁽⁴⁾.

Pour Rhodia, déterminé à réaliser un EBITDA d'1 Md€ en 2013-2015, l'objectif devrait déjà être atteint en 2013, grâce notamment à la forte augmentation des capacités mondiales de production de silice (voir encadré 2), et aux retombées des investissements consacrés à l'innovation (50 M€) et au développement de sa croissance à l'international (100 M€).

Tournés vers la performance, les deux groupes vont sans doute encore profiter des marchés émergents, particulièrement en Asie où la croissance attendue est toujours là et vers qui se tournent tous les grands groupes chimiques. Forts de leurs succès respectifs, ils abordent les années à venir avec confiance et optimisme.

Encadré 2

Rhodia augmente ses capacités mondiales de production de silice hautement dispersible

Rhodia investit dans ses usines de Chicago Heights aux États-Unis et de Collonges-au-Mont-d'Or en France pour augmenter ses capacités de production de silice hautement dispersible de 32 000 t/an. Les démarrages sont respectivement prévus au 4^e trimestre 2011 et au 1^{er} trimestre 2012.

Ces projets viennent s'ajouter aux 72 000 t/an de capacité récemment installée dans la nouvelle usine de Qingdao en Chine, inaugurée en octobre 2010. Combinés, ces trois investissements accroissent de plus de 40 % les capacités mondiales de silice hautement dispersible de Rhodia.

Homologué par les grands pneumaticiens mondiaux et commercialisé sous le nom de Zeosil®, ce produit entre dans la fabrication du pneu à faible consommation d'énergie. La technologie de Rhodia permet d'en diminuer la résistance au roulement, réduisant ainsi de 5 à 7 % la consommation de carburant des véhicules légers.

La silice de Rhodia apporte également des solutions innovantes à d'autres marchés stratégiques tels que l'industrie, la cosmétique et la nutrition.

• Source : Rhodia, 22 février 2011.



Vue extérieure du nouveau site de Rhodia Silica situé à Qingdao en Chine.

© Photothèque Rhodia.

Notes et références

- (1) **Principales activités d'Arkema** : produits vinyliques, chimie industrielle, acryliques, polymères techniques et de spécialité, PMMA, thiochimie, fluorés, oxygénés, additifs... Le groupe emploie environ 14 000 personnes dans le monde (9 200 personnes en France sur 30 sites) (www.arkema.com). **Rhodia** est présent sur les marchés de l'automobile, de l'électronique, de la parfumerie, de la santé, de la beauté, de la détergence, des produits industriels et de grande consommation. Le groupe emploie environ 14 100 personnes dans le monde (4 400 en France, réparties sur onze sites) (www.rhodia.com).
- (2) L'EBITDA (« Earnings Before Interest, Tax, Depreciation and Amortization ») désigne le solde entre les produits et les charges d'exploitation, mais ne prend pas en compte les amortissements et les provisions.
- (3) Pairs : Akzo Nobel (Specialty Chemicals), BASF (hors Oil & Gas), Celanese, Chemtura, Clariant, Dow, Dupont, Lanxess, Rhodia (hors CER), Solvay, Tessenderlo (hausse moyenne du CA : + 21 %).
- (4) Fonds lancé en 2010 en partenariat avec Schneider Electric et Alstom. Participation Rhodia : 15 M€ sur cinq ans.
- [1] Rhodia, conférence et dossier de presse, 23 février 2011.
- [2] Arkema, conférence et dossier de presse, 2 mars 2011.
- [3] Schorsch G., Industrie chimique européenne : la reprise après la crise ?, *L'Act. Chim.*, **2010**, 345, p. 30.
- [4] Messal R., Rhodia : dur redressement réussi !, *L'Act. Chim.*, **2007**, 307, p. 56.
- [5] En 2007, Thierry Le Hénaff avait affirmé qu'Arkema serait « *un groupe performant en 2010* » : voir Messal R., Arkema poursuit son développement, *L'Act. Chim.*, **2007**, 307, p. 57.
- [6] Rhodia : 30 ans de présence en Chine, *L'Act. Chim.*, **2010**, 347, p. 59.
- [7] Un procédé inédit de recyclage des terres rares mis au point par Rhodia, *L'Act. Chim.*, **2010**, 350, p. 53.



Roselyne Messal
est journaliste à L'Actualité Chimique*.

* 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

L'enseignement de la chimie au lycée général et technologique : horizon bac 2013

Nicolas Cheymol et Michel Vigneron

Résumé

L'enseignement de la chimie au lycée, centré sur la culture scientifique du citoyen et sur l'appropriation de la démarche scientifique, évolue fortement. Fondé sur l'acquisition de compétences communes avec la physique, il s'appuie sur des savoirs fortement contextualisés afin de susciter l'intérêt des élèves et de renforcer les vocations scientifiques. L'activité de l'élève, notamment dans le domaine expérimental, est essentielle : la chimie offre alors l'image d'une science à la fois créative et rigoureuse.

Mots-clés

Démarche scientifique, compétences, savoirs contextualisés, enseignement, lycée.

La réforme du lycée général et technologique [1], lancée à la rentrée 2010 en classe de seconde, se poursuit en classe de première à la rentrée 2011 et en terminale à la rentrée 2012. La session 2013 du baccalauréat sera donc la première à tenir compte des importantes évolutions que cette réforme consacre. L'enseignement de la chimie, toujours associé en France à celui de la physique, a été revu largement, pour tenir compte à la fois des évolutions des élèves, de la science et de la société.

Dans quelles classes enseigne-t-on de la chimie ?

Après les années du collège, où la chimie apparaît dans les programmes de physique-chimie des classes de 5^{ème}, 4^{ème} et 3^{ème} [2] et dans le socle commun de connaissances et de compétences [3], la discipline est enseignée dans toutes les classes du lycée général et technologique, sauf dans la série STG (tertiaire). L'enseignement de chimie est inclus dans un enseignement scientifique – physique, chimie, sciences de la vie et de la Terre – en première ES et première L, où il fait l'objet d'une épreuve anticipée du baccalauréat. En seconde, la chimie apparaît aussi dans des enseignements d'exploration tels que « Sciences et Laboratoire » ou « Méthodes et Pratiques Scientifiques », que les élèves peuvent éventuellement choisir.

Quels objectifs pour cet enseignement de la chimie ?

Les objectifs de formation s'organisent autour de deux axes principaux :

- donner à l'élève, futur citoyen, les éléments d'une culture scientifique nécessaires pour éclairer les choix que chacun est amené à faire dans une société complexe, fortement imprégnée de technologie ;
- donner à l'élève, futur scientifique peut-être, une pratique de la science chimique qui « donne envie » tout en posant les

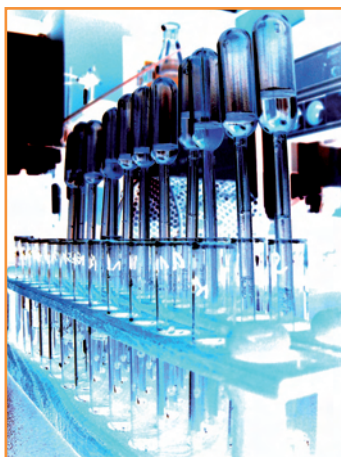
fondements d'une discipline en pleine évolution, notamment à travers la protection de l'environnement et l'importance des normes quantitatives⁽¹⁾ et de la mesure.

Quelles compétences à faire acquérir aux élèves ?

L'enseignement par compétences est une innovation de la réforme : les savoirs deviennent des supports pour des compétences plus larges, centrées sur la démarche scientifique. Les élèves doivent être capables, à l'issue du lycée, de pratiquer une démarche expérimentale pour rechercher l'influence de paramètres pertinents sur un phénomène, de recueillir et exploiter des informations issues de documents variés ou d'effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux.

On cherche également à développer, à travers ces compétences, des attitudes propres aux scientifiques : curiosité, esprit critique, responsabilité en matière de sécurité, travail d'équipe...

Du coup, une importance accrue est accordée à l'analyse de documents (scientifiques, historiques...) et au développement de l'argumentation fondée sur des preuves.



© X. Bataille.

Comment faire acquérir ces compétences ?

Ce qui précède montre l'importance de l'activité de l'élève pour acquérir les compétences attendues : on apprend en faisant, et on apprend encore mieux et de manière plus pérenne si on comprend ce que l'on fait, ce qui suppose que l'élève a une prise sur le réel qui constitue l'objet d'étude de la chimie.

La motivation de l'élève est donc essentielle et elle peut se construire notamment à partir de situations expérimentales [4] qui amènent l'élève à se questionner, à formuler des hypothèses vérifiables, à soumettre les résultats à la critique...

Les différentes filières rencontrées dans le texte

Cycle terminal général

ES : série économique et sociale.

L : série littéraire.

S : série scientifique.

Cycle terminal technologique

STG : série sciences et technologies de la gestion.

STI2D : série sciences et technologies de l'industrie et du développement durable.

STL : série sciences et technologies de laboratoire.

Elle passe aussi par un enseignement thématique, fondé sur des sujets porteurs, actuels, capables de susciter l'intérêt et le débat. Le travail sur projet est également mis en avant en série STL et en série S.

L'enseignement de la chimie, dans ce contexte, apparaît fortement lié aux autres disciplines scientifiques : physique, mais aussi biologie ou économie. Il s'inscrit aussi dans une perspective historique qui permet de montrer comment la chimie interagit avec la société dans laquelle elle s'insère.

Sur quels savoirs s'appuie-t-on ?

En classe de seconde [5]

Les savoirs s'organisent autour de trois thèmes : **la santé**, **la pratique du sport** et **l'univers**. On y aborde ainsi les notions d'élément, de groupes caractéristiques, de quantité de matière... Une originalité du programme est l'enseignement « en spirale » : une même notion, celle d'élément par exemple, peut être reprise sur des thèmes différents, à des moments différents de l'année, permettant ainsi une meilleure appropriation du savoir.

On présente également des molécules d'origine biologique, pas forcément simples, mais de nature à susciter l'intérêt et la curiosité des élèves. Cela sera poursuivi au cycle terminal (*i.e.* première et terminale).

Extrait du programme de la classe de seconde, Bulletin officiel de l'Éducation nationale spécial n° 4 du 29 avril 2010

« La prise en compte de la diversité des publics accueillis en classe de seconde nécessite une adaptation des démarches et des progressions. La présentation des programmes sous forme de thèmes a été retenue pour répondre à cette nécessité car elle offre au professeur une plus grande liberté pédagogique qu'une présentation classique pour aborder les notions de chimie et de physique.

L'approche thématique permet aussi de développer l'intérêt pour les sciences en donnant du sens aux contenus enseignés en explorant des domaines très divers, tout en gardant un fil conducteur qui assure une cohérence à l'ensemble des notions introduites. L'enseignement thématique se prête particulièrement bien à la réalisation de projets d'élèves, individualisés ou en groupes. Ces projets placent les élèves en situation d'activité intellectuelle, facilitent l'acquisition de compétences et le conduisent à devenir autonome. »

En série S

Trois grandes phases de la démarche scientifique scandent les programmes : **observer**, **comprendre** et **agir**.

Extrait du préambule du programme du cycle terminal au lycée général et technologique, Bulletin officiel de l'Éducation nationale spécial n° 9 du 30 septembre 2010

« **Observer** : l'Homme reçoit du monde matériel un ensemble d'informations sous forme d'énergie transportée par des ondes et des particules. La lumière en constitue la forme la plus immédiate et répandue, l'œil le premier instrument, la vision la première sensation, avec les images et leurs couleurs. Ce premier abord de la réalité montre déjà qu'il n'existe pas d'observation *a priori*, sans un cadre conceptuel qui lui donne sens, ni un instrument de réception et d'analyse. Dans cette partie du programme centrée sur le recueil des informations, la démarche scientifique montre déjà sa globalité et sa subtilité.

Comprendre : en s'appuyant sur le langage des mathématiques qui donne accès au formel et au quantitatif, la science expérimentale peut accéder à l'universel et au réinvestissement à partir de phénomènes particuliers. Cette partie du programme, centrée sur l'interprétation et la modélisation, montre que l'universalité peut s'expliquer en l'état actuel des connaissances par l'existence d'interactions fondamentales, responsables de la cohésion, des transformations et des mouvements, à toutes échelles, de la matière connue. À chacune de ces interactions est associée une forme d'énergie. L'application du principe de la conservation de l'énergie montre une des facettes de la démarche scientifique, tenue de partir de postulats fondateurs, dont la validité doit être légitimée par le retour au réel.

Agir : les moyens théoriques et technologiques que l'Homme se donne, outre qu'ils permettent de tester la fiabilité des modèles scientifiques et d'agrandir sans cesse le champ d'investigation du réel, lui offrent des réponses aux défis qu'il doit relever pour assurer le bien-être et le bien-vivre de tous dans le respect et la préservation de l'environnement. Cette partie du programme doit conduire le professeur à choisir des exemples d'application de la physique et de la chimie qui répondent à ces enjeux posés au devenir de l'humanité et à la planète. Elle doit également montrer que les réponses résident dans la capacité de créer et d'innover qui est au cœur de l'activité scientifique. Elle doit donc à ce titre laisser un espace de liberté au professeur pour illustrer cette capacité avec ses élèves. »

Si on prend l'exemple de la classe de 1^{ère} S [6] :

- on **observe** la matière colorée, on quantifie l'observation grâce à la loi de Beer-Lambert et on établit un lien entre matière colorée et structure moléculaire ;
- on **comprend** ensuite comment la matière s'organise à travers les interactions ioniques ou moléculaires, tout en établissant un lien entre structure moléculaire et grandeurs de changement d'état ;
- on **agit** enfin en transformant la matière pour exploiter l'énergie chimique (piles) ou pour fabriquer de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux.

En série STL(2) et STI2D

L'enseignement de tronc commun est organisé autour de trois thèmes : **habitat**, **transport** et **santé**, ce qui permet d'aborder les concepts-clés que sont l'énergie, la matière et l'information.

En spécialité « Physique et chimie en laboratoire », dotée d'un horaire important de six heures par semaine, apparaît un

module « Chimie et développement durable » dans lequel les questions actuelles liées à la sécurité et à la protection de l'environnement prennent une place majeure.

Conclusion

L'enseignement rénové de la chimie prend en compte les développements récents de cette discipline en intégrant la dimension environnementale. Il établit des liens forts avec les disciplines voisines, notamment la biologie. En mettant l'accent sur la démarche scientifique plus que sur les savoirs savants, il tient compte de l'évolution de la société vis-à-vis de la connaissance, désormais accessible par de multiples canaux, tout en donnant aux élèves des clés de lecture pour en décrypter les contenus.

Il s'appuie sur des savoirs fortement contextualisés afin de susciter l'intérêt des élèves et de renforcer les vocations scientifiques. L'activité de l'élève, notamment dans le domaine expérimental, est essentielle : la chimie offre alors l'image d'une science à la fois créative et rigoureuse.

L'ensemble des programmes disciplinaires sont disponibles sur le site eduscol (<http://eduscol.education.fr>).

Notes et références

- (1) En série STL, un enseignement de « Mesure et Instrumentation » est mis en place en classe de première ; en série S, la mesure constitue un sujet transversal majeur.
- (2) Les séries STI2D et STL comportent un enseignement commun de physique-chimie. La série STL comporte deux spécialités : Biotechnologies et Physique et chimie en laboratoire.
- [1] www.education.gouv.fr/pid23519/la-reforme-lycee.html
- [2] *Bulletin officiel* spécial n° 6 du 28 août 2008.
- [3] Décret n° 2006-830 du 11 juillet 2006 relatif au socle commun de connaissances et de compétences.
- [4] 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.
- [5] *Bulletin officiel* spécial n° 4 du 29 avril 2010.
- [6] *Bulletin officiel* spécial n° 9 du 30 septembre 2010.



N. Cheymol

Nicolas Cheymol et Michel Vigneron (auteur correspondant) sont inspecteurs d'académie-inspecteurs pédagogiques régionaux (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles*.



M. Vigneron

* Courriels : nicolas.cheymol@ac-versailles.fr, michel.vigneron@ac-versailles.fr



« 1811 – 2011 : 200 ans de chimie »

Afin de célébrer l'Année internationale de la chimie, les élèves du lycée Pierre-Gilles de Gennes (ENCPB) à Paris et du lycée Galilée de Gennevilliers se retrouvent autour d'un projet pluridisciplinaire.

Ils ont entamé une démarche ambitieuse : réaliser une fresque de huit mètres de long retraçant deux cents ans de chimie depuis Avogadro (1811) jusqu'à nos jours. Dans cette aventure artistique, scientifique et culturelle, nos élèves sont encadrés par des professeurs de chimie, d'arts plastiques, d'histoire des sciences et de langues.



La fresque sera dévoilée le **mardi 28 juin 2011** à 20 h au lycée Galilée* et racontée sous forme de scénettes de théâtre, en plusieurs langues. Un accompagnement musical, interprété par nos élèves, permettra de situer le contexte historique de chaque découverte majeure. La fresque sera ensuite suspendue dans le hall du lycée, inaugurée autour d'une composition culinaire créée par nos élèves. Une borne interactive permettra aux visiteurs de mieux comprendre les périodes de l'histoire de la chimie présentées dans la fresque.

Freddy Minc et Xavier Bataille

* Lycée Galilée, 79 avenue Chandon, F-92230 Gennevilliers.
• www.atelierdechimie.com

Réservation obligatoire auprès de : Freddy.Minc@ac-versailles.fr



Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué

Un protocole mis au point dans le cadre d'un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE)

Laurent Heinrich et Alban Heinrich

Résumé Cet article propose un protocole expérimental permettant d'évaluer l'épaisseur d'une couche de zinc sur une rondelle en acier zingué commerciale. La surface de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le dosage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} par la soude suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur du dépôt de zinc sur la surface de la rondelle. Ce protocole expérimental a été mis au point avec des élèves de classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE) dans le cadre de leur TIPE (travail d'initiative personnelle encadré) et peut être largement utilisé dans des séances de travaux pratiques. Il peut également être utile aux professeurs de terminale S, de STI et de STL dans le cadre de leur cours et des travaux pratiques.

Mots-clés Enseignement, travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), acier, zinc.

Abstract **Experimental determination of zinc layer thickness of a zinc plated steel: a protocol resulting from student self-managed work followed by a teacher**

This paper describes an experimental protocol to evaluate the zinc layer thickness of a zinc-coated steel commercial washer. The metal surface is first oxidized by nitric acid in order to dissolve all zinc in solution and a part of iron. The simultaneous determination of Fe(II) and Zn(II) of the resulting Zn(II), Fe(II) and Fe(III) solution with sodium hydroxide, followed by the determination of Fe(II) by redox method gives the total amount of zinc and then the zinc layer thickness of the sample. This experimental protocol is the result of a self-managed work followed by a teacher and achieved by students during a second year of « classe préparatoire » (similar to second year Licence). This article could be widely used in other experimental works. It may also be useful to teachers of « terminale ».

Keywords Teaching, self-managed work, steel, zinc.

L'acier est un alliage de fer et de carbone qui se corrompt très facilement pour former de la rouille. Pour allonger la durée de vie de l'acier, il existe plusieurs méthodes de protection contre cette corrosion. L'une d'entre elles consiste à utiliser un revêtement en zinc qui, bien que plus réducteur que le fer, résiste cependant mieux à la corrosion que celui-ci. En effet, la passivation du zinc est meilleure que celle du fer et même en cas de rayure accidentelle, une micropile de corrosion s'installe, qui sacrifie le zinc à la place du fer. La durée de vie du revêtement en zinc est donc de la protection de l'acier dépend notamment de l'épaisseur de la couche de zinc qui est de l'ordre du micromètre ou de la dizaine de micromètres en pratique [1].

Cet article propose un protocole expérimental qui a été optimisé avec des élèves dans le cadre d'un TIPE pour déterminer l'épaisseur du dépôt de zinc sur des rondelles d'acier zingué commerciales, de diamètre extérieur 25 mm et de diamètre intérieur 11 mm, avec une épaisseur totale d'environ 1,5 mm. La masse des rondelles utilisées est approximativement de 6,5 g.

Objectifs d'un TIPE

Les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) concernent les étudiants des classes préparatoires aux grandes écoles scientifiques (CPGE). Les étudiants doivent aborder une problématique concrète en lien avec un thème qui change chaque année, ce qui les amène très souvent à prendre contact avec des laboratoires de recherche ou des sites industriels. Ils sont tenus d'apporter de la « valeur ajoutée » à leur travail, ce qui peut se traduire par exemple par la réalisation d'une expérience, par une modélisation, etc.

Cet article montre un exemple de résultat obtenu à l'issue d'un TIPE et permet de compléter une précédente publication sur ce type de démarche scientifique [2].

Afin d'illustrer le thème « surface » valable pour l'année 2009-2010, deux élèves de deuxième année de la classe préparatoire PC du lycée Corneille de Rouen ont visité une entreprise de galvanisation et ont choisi de mettre au point au lycée un protocole expérimental pour déterminer l'épaisseur d'un dépôt de zinc sur des rondelles en acier

zingué. Ce travail d'investigation a consisté à envisager plusieurs méthodes pour aboutir à l'objectif fixé, à faire des simulations théoriques et expérimentales pour étudier l'influence de certains paramètres, et enfin à interpréter les phénomènes observés pour améliorer la méthode finalement choisie.

Au « tétraconcours » qui regroupe les principales écoles d'ingénieur, le TIPE (partie C de l'épreuve) est ensuite évalué sous forme d'une présentation orale de dix minutes, suivie d'un entretien de dix minutes avec le jury. Cette épreuve d'évaluation est également complétée par la présentation d'un dossier scientifique (partie D) de dix minutes, suivie d'un dialogue de dix minutes avec le jury [3].

Principe du protocole expérimental

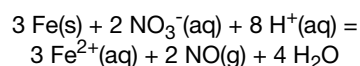
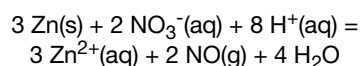
L'acier zingué est oxydé par l'acide nitrique concentré pour dissoudre tout le zinc de la surface et une partie du fer en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} . Les ions Fe^{2+} s'oxydent ensuite partiellement en ion Fe^{3+} dans ces conditions. On obtient ainsi une solution aqueuse acide contenant des ions Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Le dosage des ions Zn^{2+} contenus dans la solution résultante permet d'accéder à l'épaisseur de la couche de zinc. Ce dosage est réalisé en deux étapes :

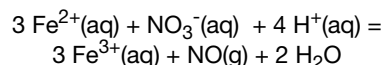
- le titrage pH-métrique de la solution résultante par la soude pour accéder à la quantité totale de Zn^{2+} et Fe^{2+} ,
- le titrage des ions Fe^{2+} du mélange par l'ion cérique Ce^{4+} ou par l'ion permanganate MnO_4^- , pour accéder par différence à la quantité de zinc.

Oxydation de l'acier zingué par l'acide nitrique

Le zinc et le fer de l'acier zingué sont oxydés quantitativement par les ions nitrate selon les réactions :



Les ions $Fe^{2+}(aq)$ sont ensuite partiellement oxydés en ion $Fe^{3+}(aq)$ par les ions nitrate :



Sous la hotte (dégagement toxique de NO et NO_2) : dans un bécher de 20 mL, placer une rondelle d'acier zingué (environ 6,5 g) dans 2 ou 3 mL de HNO_3 à 68 % en masse (corrosif, densité = 1,41) en prenant bien soin que toutes les parties de la rondelle soient en contact avec la solution aqueuse. Il faut que tout le zinc de la surface réagisse : au besoin, il faut bouger la rondelle avec une baguette en verre, par exemple, ou attacher la rondelle avec du fil de couture très fin pour la manipuler facilement, mais surtout ne pas utiliser de spatule métallique qui serait aussi oxydée, ce qui risquerait de fausser les résultats.

La dissolution est rapide (moins de 5 min). Attendre la fin du dégagement gazeux roux de dioxyde d'azote, issu de l'oxydation de NO par le dioxygène de l'air. On constate un changement d'aspect de la surface de la pièce métallique à la fin de l'oxydation du zinc (*figure 1*).

On vérifie la fin de l'attaque du zinc en prélevant une petite goutte de la solution que l'on introduit dans quelques

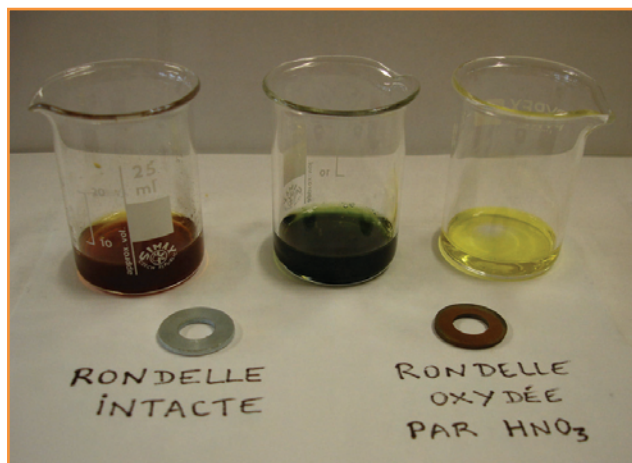


Figure 1 - Résultat de l'attaque de la rondelle d'acier zingué par l'acide nitrique.

Bécher de gauche : solution obtenue après oxydation de la rondelle par l'acide nitrique puis rinçage à l'eau distillée. On constate une suspension de précipité $Fe(OH)_3$.

Bécher du centre : formation d'un précipité bleu en suspension après addition d'une goutte de solution précédente sur l'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La couleur verte provient du précipité bleu et de l'excès d'hexacyanoferrate(III) jaune.

Bécher de droite : solution témoin d'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

millilitres d'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La formation d'un précipité bleu (*figure 1*) indique la présence d'ions Fe^{2+} qui ne se forment en principe qu'après l'oxydation complète du zinc métallique, le zinc étant plus réducteur que le fer. L'absence éventuelle de précipité bleu signifie que l'attaque du zinc n'est pas terminée. Il faut alors ajouter à nouveau de l'acide nitrique jusqu'à la dissolution complète de tout le zinc métallique.

À la fin de l'attaque, il reste un résidu de fer. L'enlever alors de la solution en le rinçant à l'eau distillée pour récupérer les traces d'ions Zn^{2+} . Ajouter quelques millilitres d'acide sulfurique concentré (à 98 %) pour dissoudre l'éventuel précipité rouille de $Fe(OH)_3$ formé (*figure 1*).

On récupère ainsi une solution acide d'ions Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . La verser dans une fiole jaugée de 100 mL, rincer le bécher avec de l'eau distillée et compléter jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée. On obtient la solution S.

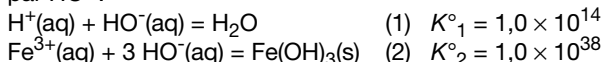
Remarque : pour obtenir des résultats avec une précision suffisante, il est nécessaire de disposer d'une solution S dont la concentration en Fe^{2+} ne soit pas trop forte par rapport à celle en Zn^{2+} . Il faut donc oxyder entièrement le fer, d'où l'utilisation de la solution de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ pour repérer le début de l'oxydation du fer.

Titration de la solution S par la soude : détermination de la concentration totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+}

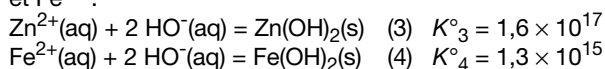
Principe

On effectue le titrage pH-métrique de la solution S par la soude. La courbe pH-métrique montre deux sauts :

- le premier correspond au dosage simultané de H^+ et Fe^{3+} par HO^- :



- le second correspond au dosage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} :



Les constantes des réactions utilisées sont tirées de livres classiques destinés aux élèves de CPGE [4].

Les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} étant dosés entre le premier saut de pH et le deuxième, on en déduit que :

$$n_{Zn^{2+}} + n_{Fe^{2+}} = \frac{1}{2} c_{HO^{-}} (V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1})$$

Protocole expérimental

Le montage est représenté sur la *figure 2*. Prélever $V_0 = 50,0$ mL de la solution S. Titrer ensuite avec de la soude à une concentration de l'ordre de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ou moins et suivre le titrage par pH-métrie.

Pour diminuer le temps de manipulation, on peut ajuster la valeur du pH de la solution entre 2,5 et 3 (à l'aide du pH-mètre) en ajoutant de la soude plus concentrée (à 1 ou 2 mol.L^{-1}) avec une pipette.

Au besoin, utiliser de l'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} pour acidifier la solution si la valeur de pH est bien supérieure à 3. À pH 3, les ions Fe^{3+} précipitent mais les ions Zn^{2+} et Fe^{2+} n'ont pas encore précipité.

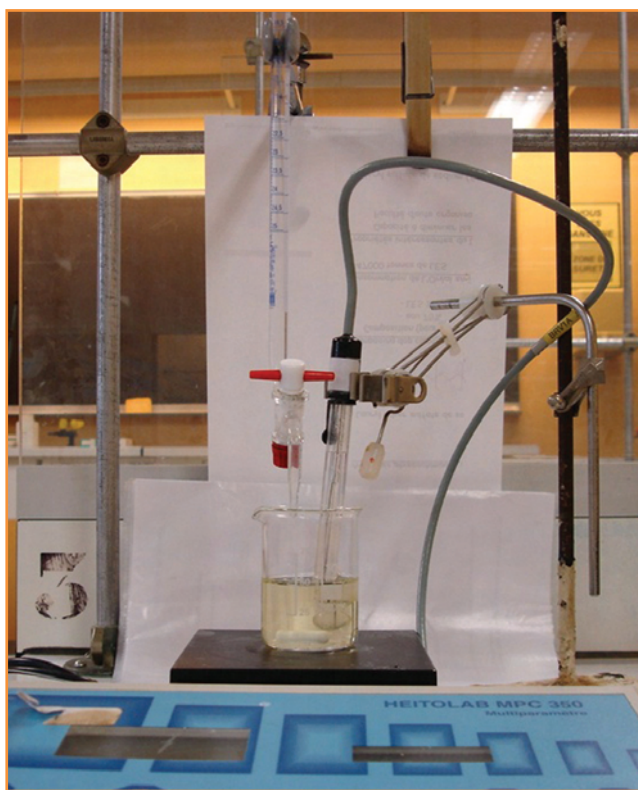


Figure 2 - Titrage pH-métrique de la solution S par la soude.

Résultats expérimentaux

La *figure 3* montre la courbe expérimentale obtenue par les élèves avec une solution titrante de soude à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ et en ajustant au préalable la valeur du pH de la solution à 2,6 avec de la soude à 1 mol.L^{-1} . Les élèves ont mesuré les volumes de soude versée correspondant aux deux sauts : $V_{\text{éq}1} = 8,8$ mL et $V_{\text{éq}2} = 19,8$ mL.

$$\text{Or } n_{Zn^{2+}} + n_{Fe^{2+}} = (c_{Zn^{2+}} + c_{Fe^{2+}}) \times V_0 = \frac{1}{2} c_{HO^{-}} (V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1})$$

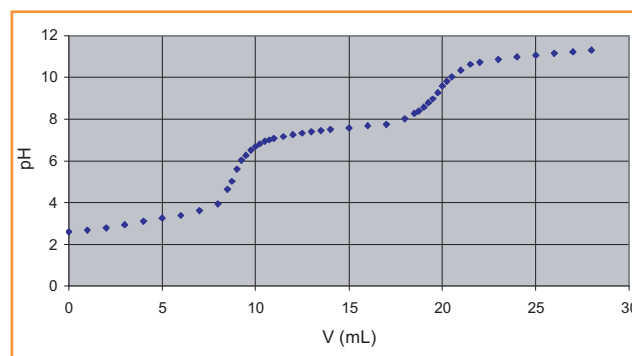


Figure 3 - Courbe expérimentale du titrage de $V_0 = 50$ mL de solution S par la soude.

On en déduit la concentration totale en ions Zn^{2+} et Fe^{2+} de la solution S :

$$c_{Zn^{2+}} + c_{Fe^{2+}} = 5,50 \times 10^{-3} \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarques

La simulation du titrage pH-métrique d'une solution contenant des ions H^+ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, Zn^{2+} à $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Fe^{2+} à $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et Fe^{3+} à $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par la soude à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a été réalisée à l'aide du logiciel ChimGéné 1.3 [5]. Le résultat est représenté dans la *figure 4*.

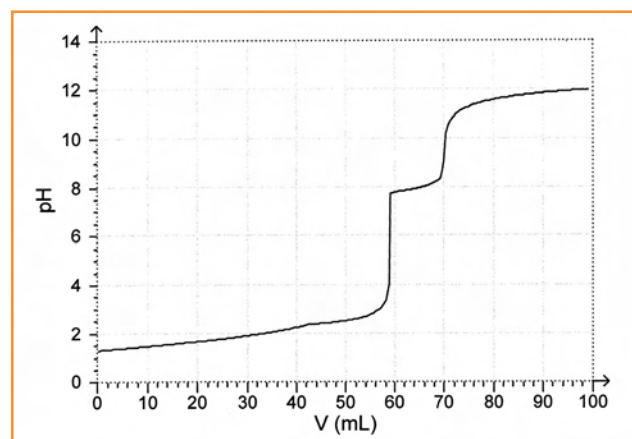


Figure 4 - Simulation du titrage pH-métrique d'un volume $V_0 = 50$ mL d'une solution contenant des ions H^+ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, Zn^{2+} à $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Fe^{2+} à $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Fe^{3+} à $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par la soude à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'aide du logiciel ChimGéné 1.3.

On observe bien deux sauts de pH, le premier correspondant au dosage simultané des ions H^+ et Fe^{3+} , le deuxième correspondant au dosage simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} .

On constate que la courbe pH-métrique théorique montre un point anguleux au premier saut de pH qui correspond à l'apparition du précipité d'hydroxyde de zinc vers pH 7,5 dans cette simulation.

La détermination de ce point anguleux ne peut pas être obtenue expérimentalement car elle correspond à l'apparition d'un premier grain de précipité, qui met un temps très long à se former. La valeur expérimentale du volume du premier saut de pH n'est donc certainement pas très précise car une erreur systématique devrait s'ajouter aux incertitudes liées aux mesures de volume (qui ont été les seules prises en compte ici pour les calculs d'erreurs).

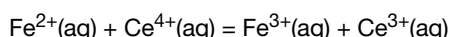
La courbe simulée montre aussi un autre point anguleux visible pour un volume de soude versé légèrement supérieur à 40 mL. Il correspond à l'apparition du précipité d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui justifie la quasi-simultanéité du titrage des ions H^+ et Fe^{3+} par la soude avant le premier véritable saut de pH. Ce point anguleux n'est pas détectable expérimentalement pour la même raison que précédemment.

Titration redox des ions Fe^{2+} de la solution S

Principe du titrage

Les ions Fe^{2+} sont titrés par l'ion cérique Ce^{4+} en présence d'acide sulfurique concentré et de quelques gouttes d'une solution de ferroïne (orthophénantroline ferreuse). La fin de réaction est repérée par le changement de couleur de la ferroïne, qui passe du rouge au bleu pâle.

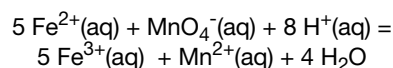
La réaction du dosage est :



La relation à l'équivalence implique :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Ce}^{4+}} = c_{\text{Ce}^{4+}} \times V_{\text{éq}}$$

Les ions Fe^{2+} peuvent également être titrés par l'ion permanganate en présence d'un excès d'acide sulfurique. La fin de réaction est repérée par la persistance de la coloration rose-violette due à l'excès de permanganate. La réaction du dosage est :



La relation à l'équivalence implique :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \times c_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{éq}}$$

Titration préalable des solutions titrantes d'ion permanganate ou d'ion cérique

L'ion permanganate MnO_4^- et l'ion cérique Ce^{4+} oxydent lentement l'eau. Pour connaître exactement leur concentration, les solutions aqueuses de permanganate ou d'ion cérique doivent donc être titrées préalablement par une solution de sulfate de fer(II) ou de sel de Mohr fraîchement préparée, de concentration connue (environ exactement $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$).

Protocole : prélever 10,0 mL de solution de sulfate de fer(II) ou de sel de Mohr et ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 98 %. Introduire la solution de permanganate (environ $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$) ou d'ion cérique (environ $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$) dans la burette. Ajouter quelques gouttes de ferroïne dans le bécher dans le cas où le titrage utilise l'ion cérique.

Faire deux dosages concordants. En déduire la concentration des solutions titrantes en ion permanganate ou en ion cérique.

Protocole expérimental : titration des ions Fe^{2+} de la solution S

- Cas du titrage utilisant l'ion cérique : le montage est décrit sur la figure 5a. Prélever $V_0' = 10,0$ ou $20,0$ mL de solution S, ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 98 % et quelques gouttes de ferroïne. Doser par l'ion permanganate préalablement titré. Faire deux dosages concordants.
- Cas du titrage utilisant l'ion permanganate : le montage est décrit sur la figure 5b. Prélever $V_0'' = 20,0$ mL de solution S,

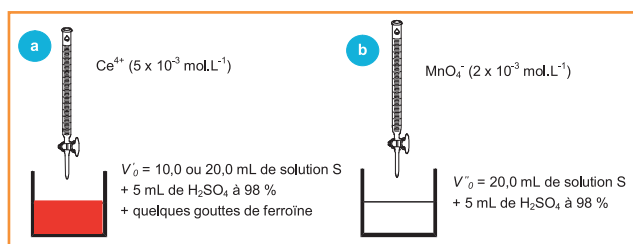


Figure 5 - Schéma du titrage redox de la solution S (a) par l'ion cérique ; (b) par l'ion permanganate.

ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 98 %. Doser par l'ion permanganate préalablement titré. Faire deux dosages concordants.

Résultats expérimentaux

Les élèves ont prélevé un volume $V_0' = 10,0$ mL de solution S qu'ils ont titré avec une solution de sulfate cérique à $2,17 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ils ont obtenu un volume équivalent $V_{\text{éq}} = 18,3$ mL.

$$\text{Or } n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Ce}^{4+}} \times V_0' = c_{\text{Ce}^{4+}} \times V_{\text{éq}}$$

On en déduit la concentration en ion Fe^{2+} de la solution S :

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 3,97 \times 10^{-3} \pm 0,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarques : la présence d'ions chlorure fausserait ce dosage car ces ions sont oxydés partiellement par l'ion permanganate et par l'ion cérique en dichlore. Il faut donc éviter d'utiliser de l'acide chlorhydrique pour acidifier les solutions.

C'est également pour cette raison que l'utilisation d'acide chlorhydrique n'a pas été envisagée pour dissoudre le zinc métallique de la rondelle d'acier zingué, même si l'acide chlorhydrique à 35 % permettait de le faire.

Exploitation des résultats : épaisseur de la couche de zinc

En utilisant les résultats des deux titrages, on obtient par différence la concentration en ion Zn^{2+} de la solution S :

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = 1,5 \times 10^{-3} \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit une quantité totale de zinc par rondelle de :

$$n_{\text{Zn}} = c_{\text{Zn}^{2+}} \times V_s = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Connaissant la masse molaire $M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ g.mol}^{-1}$ et la masse volumique du zinc métallique $\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$, on a ainsi accès au volume V_{Zn} de zinc sur la rondelle d'acier zingué :

$$V_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}} = \frac{n_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}} = 1,4 \times 10^{-3} \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Ce volume peut être aussi exprimé en fonction de l'épaisseur de la couche de zinc e_{Zn} et de la surface totale de la rondelle S_{Zn} :

$$V_{\text{Zn}} = e_{\text{Zn}} \times S_{\text{Zn}}$$

Or la rondelle utilisée a un rayon extérieur $R = 12,5$ mm, un rayon intérieur $r = 5,5$ mm et une hauteur $h = 1,5$ mm. La surface des deux faces de la rondelle vaut $2\pi(R^2 - r^2)$ et la surface latérale vaut $2\pi h(R + r)$. On obtient alors la surface totale de la rondelle, d'où :

$$S_{\text{Zn}} = 2\pi(R^2 - r^2) + 2\pi h(R + r) = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$$

On obtient alors finalement l'épaisseur de la couche de zinc :

$$e_{Zn} = \frac{V_{Zn}}{S_{Zn}} = 1,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$$

Discussion

Ce protocole permet d'accéder au bon ordre de grandeur pour l'épaisseur de la couche de zinc. Le résultat obtenu manque cependant de précision car la présence d'une plus grande quantité d'ions Fe^{2+} diminue la précision sur la concentration en ions Zn^{2+} , la longueur du palier observé entre les deux sauts de pH lors du dosage de la solution S par la soude dépendant de ces deux ions. Pour gagner en précision, il serait nécessaire d'effectuer le même protocole expérimental en utilisant davantage de rondelles d'acier zingué (ou des rondelles plus grandes), ce qui permettrait d'obtenir des solutions plus concentrées en ion Zn^{2+} .

De plus, l'épaisseur obtenue par ce protocole risque également de manquer de précision à cause d'une erreur systématique lors du titrage pH-métrique de la solution S. Le premier saut de pH est effectivement difficile à repérer expérimentalement de manière précise (point anguleux correspondant à l'apparition du précipité d'hydroxyde de zinc pas visible sur la courbe expérimentale). Cette erreur systématique n'a cependant pas été prise en compte pour les calculs d'incertitude.

Les étudiants ont parfaitement répondu aux objectifs d'un TIPE, bien que leur emploi du temps chargé ne leur ait pas permis d'étudier la possibilité de réduire l'incertitude expérimentale sur la mesure de l'épaisseur de zinc.

Lien avec le lycée

Ce protocole peut être utilisé partiellement pour la réalisation de travaux pratiques au lycée, en classe de terminale notamment.

En terminale S

Dans le programme officiel de l'enseignement de spécialité en terminale S [6], la partie D de chimie (« Élaborer un produit de consommation : de la matière première à la formulation ») étudie la séparation des ions fer(III) et des ions zinc(II) lors de l'élaboration du zinc et demande de savoir justifier un protocole à partir de données physico-chimiques (pH...). Dans le protocole étudié dans cet article, on retrouve des idées intéressantes concernant le comportement des ions Fe(III), Fe(II) ou Zn(II) en fonction du pH.

En terminale STI Génie des Matériaux

Concernant la classe de terminale STI (Sciences et technologies industrielles) Génie des Matériaux, ce protocole pourrait illustrer la partie oxydoréduction dans les solutions aqueuses. On peut se référer au site Internet pour de plus amples détails sur le programme officiel de cette terminale [7].

Concernant la progression pédagogique sur le thème de l'oxydoréduction, on préconise d'utiliser le paragraphe de cet article qui concerne l'oxydation de l'acier zingué par l'acide nitrique pour des travaux pratiques permettant d'introduire la notion de réaction d'oxydoréduction et pour apprendre notamment à équilibrer ce type de réaction.

On peut ensuite utiliser le paragraphe sur le titrage redox des ions Fe^{2+} pour apprendre aux élèves la technique de titrage par colorimétrie, comme cela est préconisé dans le programme officiel dans la partie intitulée « Activité supports : travaux pratiques de physique et de chimie » [7].

Enfin, dans le cadre du programme de STI Génie des Matériaux, les élèves étudient les propriétés physiques et chimiques des matériaux et voient les méthodes de lutte contre la corrosion à la fin de la partie sur l'oxydoréduction [7]. Le protocole proposé dans cet article permet de relier ces différentes parties du programme.

Dans d'autres sections

On peut adapter ce protocole aux classes de première S où la partie concernant l'oxydoréduction est importante. Il est possible de réinvestir par exemple le paragraphe sur l'oxydation de l'acier zingué par l'acide nitrique pour introduire ou illustrer la notion de réaction redox. Le protocole proposé utilise aussi le dosage de l'ion Fe(II) par l'ion permanganate, qui est explicitement au programme [8]. L'article montre un exemple pratique d'utilisation de ce dosage.

On pourrait encore citer la section STL (Sciences et technologies de laboratoire) où l'oxydoréduction est étudiée assez largement. À l'image de la section STI Génie des Matériaux, les expériences proposées ici pourraient être le fil rouge de la partie sur l'oxydoréduction.

Remerciements

Nous remercions les élèves de la classe de PC1 2009-2010 du lycée Corneille de Rouen qui ont contribué dans le cadre de leur TIPE à la mise en œuvre de ce protocole expérimental.

Cet article est reproduit avec l'aimable autorisation de la Rédaction de *Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie* qui l'avait publié dans une version très proche en février dernier : Heinrich L., Heinrich A., Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué, *Le Bup*, 2011, 105(931), p. 195.

Références

- [1] Voir par exemple : www.galvazinc.com/DonnéesTechniques/Protectionparle-zinc/Procédés/existants/Technologieetprocédésdesrevêtementsdezinc/tabid/97/language/fr-FR/Default.aspx
- [2] Fajerweg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or. Un sujet pour les travaux pratiques d'initiative personnelle encadrés (TIPE), *L'Act. Chim.*, 2009, 335, p. 39.
- [3] www.scei-concours.fr/cadre_tipe.htm
- [4] Voir par exemple : Duruphy A., *Chimie II*, 1^{ère} année PCSI, collection H-Prépa, Hachette Supérieur, 1996.
- [5] www.inovasy.com
- [6] Programme de l'enseignement de physique-chimie en classe terminale de la série scientifique, *Bulletin officiel, Hors-série*, 30 août 2001, n° 4, p. 97.
- [7] www.crdp.ac-lyon.fr/a/Enseignements/prog_sti_genmat.htm
- [8] <http://eduscol.education.fr/cid46457/programmes-en-vigueur.html>

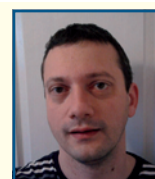


Laurent Heinrich (auteur correspondant)

est professeur de classes préparatoires au lycée Corneille de Rouen*.

Alban Heinrich

est professeur au lycée Arbez Carme**.



A. Heinrich

* Lycée Pierre Corneille, 4 rue du Maulévrier, F-76044 Rouen Cedex. Courriel : heinrich.laurent@wanadoo.fr

** Lycée Arbez Carme, F-01100 Bellignat. Courriel : albanheinrich@yahoo.fr

Le développement de la distillation en France au XIX^e siècle

Les apports de Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal et d'Ernest Sorel

Jacques Breysse

Résumé Les appareils de distillation apparaissent dès le début de notre millénaire mais évoluent peu jusqu'à la fin du XVIII^e siècle. Au début du XIX^e siècle et jusqu'à la fin de la Première Guerre mondiale, suite à des besoins accrus en alcool et à une incitation de l'État, la France va être dans le domaine de la distillation, le cadre d'une intense activité de recherche et de développement d'innovations technologiques, mais aussi des premières réflexions sur la théorie de la distillation. Cet article retrace les innovations apportées durant toute cette période, et plus particulièrement les apports majeurs de Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal et d'Ernest Sorel. Ces développements conduiront à une activité industrielle soutenue dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, que ce soit en termes d'équipements, à l'exemple de l'entreprise Savalle, ou de procédés industriels, à l'image des activités des « Usines de Melle » dans la préparation industrielle des alcools.

Mots-clés Histoire, distillation, Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal, Ernest Sorel.

Abstract **Development of the distillation in France during the 19th century: contributions of Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal and Ernest Sorel**

Distillation is one of the most ancient separation techniques, since we find evidence of it during the first centuries of our era, within the work of Arabic alchemists. From this period, and during all the Middle Age, numerous "recipes" for preparing diverse "products" making use of this technique were proposed. The apparatus implemented (alembics), more or less sophisticated, stayed in use up to the end of the 18th century. At the beginning of the 19th century, intense researches and technical development activities were carried out in this field, in France, owing to needs in alcohol, and to an incentive of the French Government. The very first continuous plate column was developed by Cellier-Blumenthal (1768-1840) in 1818, followed by more and more advanced equipments (Derosne et Cail, Savalle). These developments led to a sustained industrial activity in the second part of the 19th century, with for example, in term of equipment manufacturing the "Savalle company" and in term of chemical processes, "Les usines de Melle" (alcohol synthesis by fermentation and separation by distillation). Besides, the first attempts of distillation modeling were undertaken in France at this time, with Sorel's works at the end of the 1890's, and those from some others like Ponchon and Savarit just after the First World War. Ernest Sorel (1850-1904) can be considered as the first to have established the calculation bases of continuous "rectification" (mass balance stage by stage between liquid and vapor at countercurrent) in 1889, date of its first publication. More generally, Sorel can be considered as a real pioneer in chemical engineering, because of his typical modeling approach, systematically used in all the different domains which were addressed by him (sulfuric acid industrial process, combustion in alcohol engines).

Keywords History, distillation, Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal, Ernest Sorel.

La distillation est l'un des plus anciens procédés de séparation connus : on en trouve des traces dans les tout premiers siècles de notre ère, à travers les travaux des alchimistes arabes. À partir de cette époque et pendant tout le Moyen-Âge, de nombreuses « recettes » de préparation de produits de toute nature vont être proposées à l'aide de cette technique, mettant en œuvre des appareils (« alambics ») plus ou moins sophistiqués.

« L'eau de vie dissout les mœurs, épure les huiles, décrease. Sous l'ancien régime, le Languedoc, l'Orléanais, l'Angoumois sont les principales régions productrices d'eau de vie. Le Royaume est un grand pays exportateur – 250 000 hectolitres par an en 1787-1789 et 40 000 de genièvre. Mais la qualité est médiocre, l'alcool est souvent frelaté, malodorant à cause des mauvais moyens d'évaporation. » Ces commentaires d'André Guillerme [1] résument bien la

situation qui prévalait en France en matière de production d'alcool à la fin du XVIII^e siècle. Par ailleurs, la concurrence avec l'Écosse impliquait d'améliorer impérativement les techniques et le savoir-faire utilisés.

Mais la technique n'avait finalement que peu évolué depuis le Moyen-Âge, comme en témoigne l'appareil encore utilisé par Jean-Antoine Chaptal en 1785 (figure 1). Dès 1777, la « Société libre d'émulation pour l'encouragement des arts, métiers et inventions utiles de Paris » avait donc proposé un prix à celui qui trouverait « la meilleure manière de construire des fourneaux et des alambics propres à la distillation des vins pour en tirer de l'eau de vie » [2]. Cela sera le point de départ d'une recherche active d'innovations dans le domaine, en particulier dans le Languedoc, à l'exemple du chauffe-vin développé par Aimé Argand dans ses distilleries installées près de Montpellier [3], et des

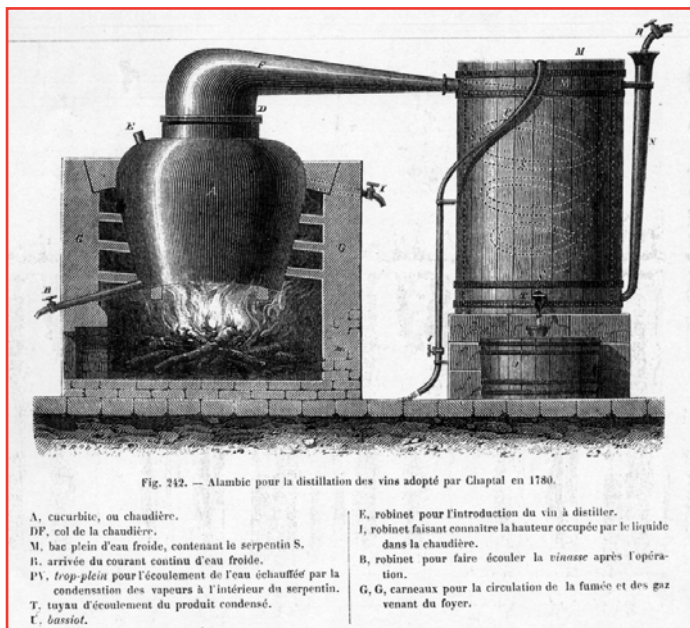


Fig. 242. — Alambic pour la distillation des vins adopté par Chaptal en 1780.

- | | |
|---|--|
| <p>A, cucurbit, ou chaudière.
 DF, col de la chaudière.
 B, bac plein d'eau froide, contenant le serpentin S.
 R, arrivée du courant continuel d'eau froide.
 PV, trap-plein pour l'écoulement de l'eau échauffée par la condensation des vapeurs à l'intérieur du serpentin.
 T, tuyau d'écoulement du produit condensé.
 C, bassinet.</p> | <p>F, robinet pour l'introduction du vin à distiller.
 J, robinet faisant connaître la hauteur occupée par le liquide dans la chaudière.
 B, robinet pour faire écouler la vinaigre après l'opération.
 G, G, carneaux pour la circulation de la fumée et des gaz venant du foyer.</p> |
|---|--|

Figure 1 - L'alambic de Chaptal ([31], p. 429).

travaux de François-René Curaudeau qui s'intéressera à la technique en usage dans le cas des chaudières et des alambics [4].

Le XIX^e siècle : une période d'intenses recherches et d'innovations majeures pour la distillation en France

La première amélioration majeure est celle d'Edouard Adam vers 1800 qui, s'inspirant des « bouteilles de Woulf » [5], va développer un appareil horizontal pour la distillation du vin avec plusieurs contacts en série entre vapeur et liquide et des possibilités de soutirage en différents points (figure 2) [6]. Cet appareil avait un certain nombre d'avantages sur les alambics existants, en termes de productivité et de souplesse de fonctionnement. Il eut donc beaucoup de succès, mais aussi beaucoup de concurrents, les idées ayant présidé à sa conception étant reprises et développées par beaucoup d'autres. Entre 1801 et 1818, Louis-Sébastien Lenormand ne cite pas moins de vingt-sept demandes de brevets d'appareils à distiller [7] !

En dehors des recherches de productivité et de qualité de l'alcool par distillation à partir du vin, un autre moteur d'innovation de la technique va être relatif aux travaux d'étude d'un procédé de fabrication de sucre, non plus à partir de canne à sucre mais de betterave. Au tournant des

XVIII^e-XIX^e siècles, la lutte sur mer avec les Anglais génère des problèmes d'approvisionnement en sucre, situation qui va encore se dégrader à partir de 1807 avec l'instauration du « blocus continental ». Les importations officielles en provenance des Antilles chutent drastiquement et on se met en urgence à chercher des sources de substitution à la canne à sucre [8]. Des travaux sont entrepris à partir de 1807-1808 pour développer l'extraction du sucre à partir soit du raisin, soit surtout de la betterave. Des essais prometteurs en Allemagne dans ce dernier cas avaient été examinés dès 1800 par une commission de l'Institut, mais malgré un avis favorable de sa part, n'avaient pas donné lieu à des développements industriels importants. Chaptal s'empare du sujet et va mettre au point un procédé industriel qu'il mettra en œuvre sur ses terres à Chanteloup [9]. C'est dans ce contexte qu'entre en scène Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal (1768-1840) par un premier brevet sur le sujet en 1811, complété par deux autres brevets spécifiquement dédiés aux opérations de distillation et d'évaporation [10].

Nous ne connaissons pas les circonstances qui ont amené Cellier-Blumenthal à se lancer dans l'aventure du sucre de betteraves, mais en tous cas, il va proposer un procédé entièrement différent de celui de Chaptal, basé sur une extraction du sucre par l'alcool [11]. Le procédé nécessite, entre autres, une séparation de l'alcool par distillation et il va donc proposer une technologie nouvelle pour ce faire. Même s'il s'inspire certainement des nombreux appareils horizontaux qui étaient sur le marché, sa colonne, avec toutes ses variantes, telles que décrites dans les brevets de 1813 et 1818 (figure 3), présente un grand nombre d'innovations fondamentales par rapport à l'existant, à savoir : c'est le premier appareil vertical à plateaux pouvant fonctionner en continu ! Son invention aura un grand écho [12], et Cellier-Blumenthal recevra en 1816 l'une des quatre médailles d'or de la société d'encouragement [13].

Entre 1813 et 1818, Cellier-Blumenthal va travailler étroitement avec Pierre Armand Désiré Savalle (1791-1864) qui possédait plusieurs usines et distilleries dédiées à la

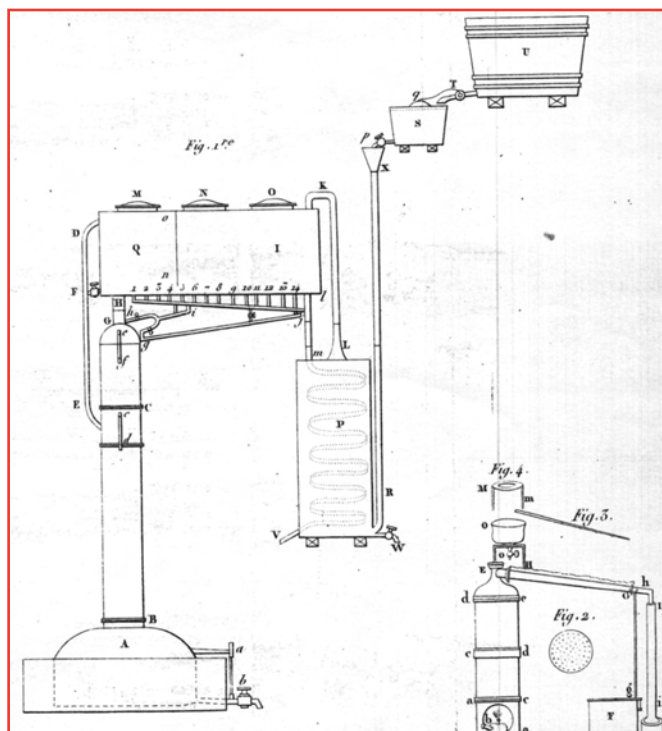


Figure 3 - L'appareillage décrit dans le brevet Cellier-Blumenthal de 1818 [10].

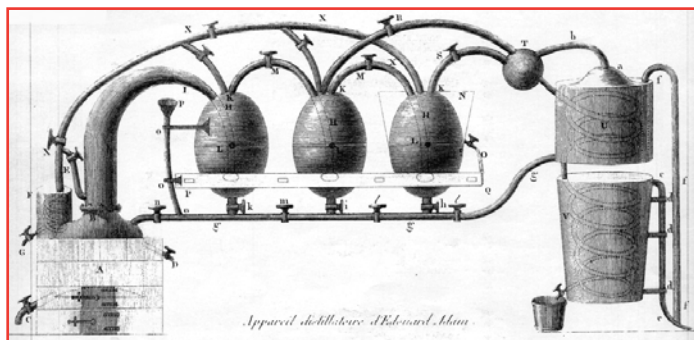


Figure 2 - L'appareil à distiller d'Edouard Adam [32].

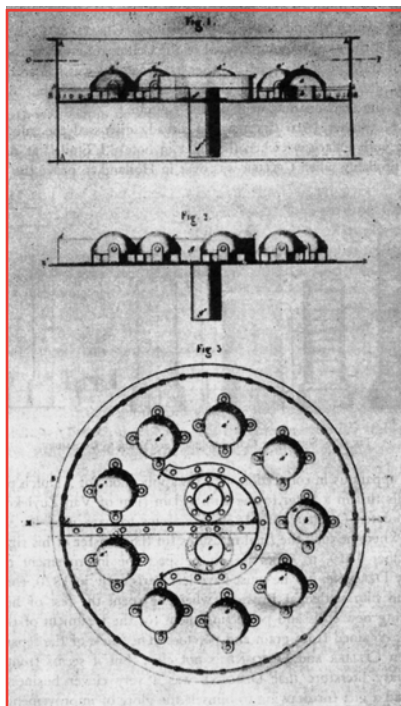


Figure 4 - Plateau à cloches (Cellier-Blumenthal) [33].

1823 et où il aura l'opportunité de prendre pas moins de quinze nouveaux brevets [15]. Il y décèdera en 1840. Derosne et son collaborateur puis associé Jean-François Cail (1804-1871) vont poursuivre le développement et l'amélioration des appareils dans leur atelier de Chaillot à Paris et devenir les plus importants fabricants d'appareils à distiller en France (figure 5).

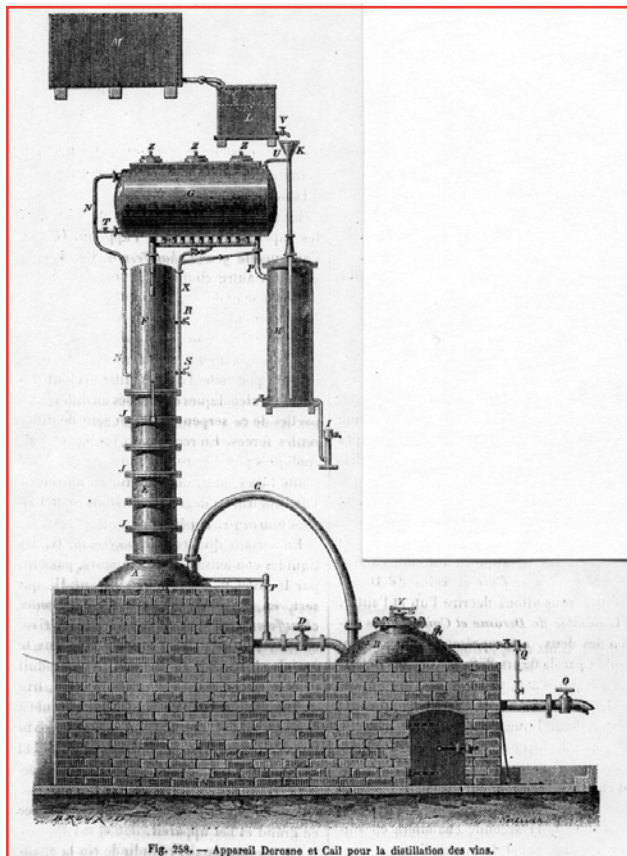


Figure 5 - L'appareil « Derosne-Cail » ([31], p. 473).

fabrication du sucre en Belgique. Pendant cette période, il améliore la conception des appareils, pour la distillation du vin et/ou de masses fermentées, et met en œuvre les premiers plateaux perforés, puis un peu plus tard (années 1820) des plateaux à cloches (figure 4). Quelques mois après avoir obtenu le troisième brevet sur le sujet (janvier 1818), il rompt avec Savalle et vend brusquement tous ses droits à Charles Louis Derosne (1780-1846), qu'il avait rencontré à Amsterdam l'année précédente [14]. Il se remet cependant à travailler dans le domaine des sucreries et distilleries dès 1820, mais depuis Bruxelles, où il s'installe définitivement à partir de

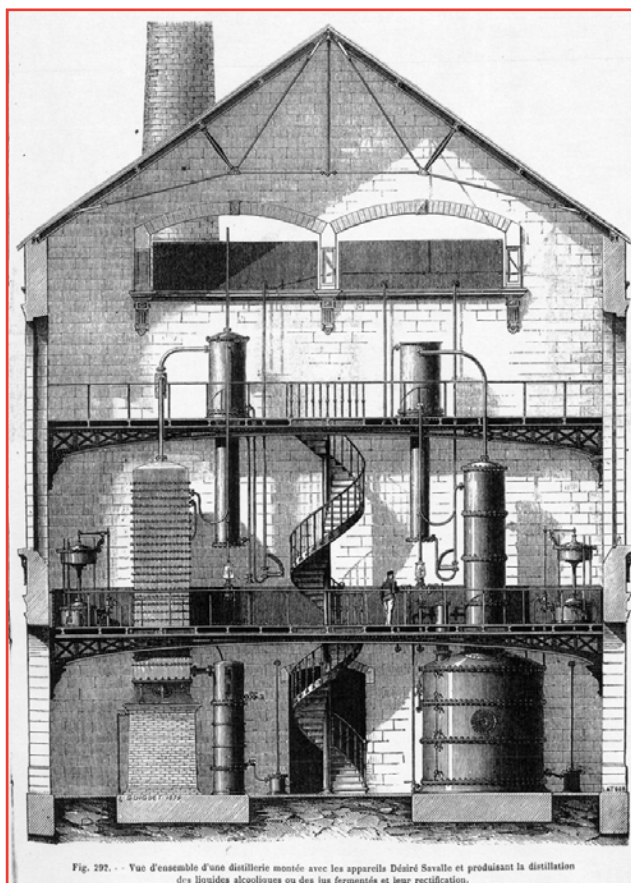


Figure 6 - La distillerie « Savalle » ([31], p. 537).

Ernest Sorel et les premières réflexions sur la théorie de la distillation

Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, le relais sera pris par les fils et petit-fils de l'ex-collaborateur de Cellier-Blumenthal, François Désiré Savalle puis Albert Savalle. Jusqu'à la fin du siècle, leur entreprise sera la référence pour la fabrication des appareils à distiller l'alcool [16] (figure 6). Son dernier directeur technique sera Ernest Sorel, autre personnalité marquante du domaine au XIX^e siècle.

Ernest Sorel (1850-1904) (figure 7), ingénieur de l'École Polytechnique (1871), Corps des Manufactures de l'État, peut être considéré comme un véritable pionnier du génie des procédés, à travers des travaux très variés : il va utiliser une « approche modélisation » quasi systématique dans toutes ses études faites en dehors de la distillation (procédés industriels de production d'acide sulfurique, combustion dans les moteurs à alcool).

Il commence sa carrière dans l'industrie privée (Malétra à Rouen et Saint-Denis, Saint-Gobain à l'usine de l'Oseraie dans le Vaucluse) et va devenir un grand spécialiste des procédés de chimie minérale. Il



Figure 7 - Ernest Sorel (1850-1904), un véritable pionnier du génie des procédés. Archives de la famille (reproduit avec l'aimable autorisation de la famille).

Équilibres liquide-vapeur, loi de Raoult et distillation

Le calcul des colonnes à distiller nécessite la connaissance de ce que l'on appelle les « équilibres liquide-vapeur » (ELV), à savoir la relation entre les compositions des phases liquide et vapeur en équilibre thermodynamique, en fonction de la pression et de la température.

Dans son ouvrage de 1899, Sorel écrit : « Jusqu'ici les physiciens n'ont découvert aucune loi relative à ce cas [la température d'ébullition et la composition des vapeurs émises par un mélange miscible en toute proportion]... il nous faut donc recourir à l'expérience » [a].

La loi de Raoult

Cela n'était pas totalement vrai, mais à cette date le transfert de l'information ne s'était pas encore fait entre physico-chimistes, thermodynamiciens et spécialistes de distillation ! La recherche d'une loi permettant de déterminer la pression de vapeur des constituants d'un mélange homogène avait été un objectif récurrent tout au long du XIX^e siècle [b]. Celle relative aux cas de constituants non miscibles avait été identifiée assez tôt dans la première moitié du siècle, mais dans le cas des mélanges homogènes, il faudra attendre Raoult en 1887 pour avoir une première relation, toutefois encore approchée. Dans le cas d'un mélange binaire homogène en toute proportion, la pression de vapeur de chacun des deux constituants est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide et à sa tension de vapeur [c] :

$$p_1 = p^{\circ}_1 x_1 \text{ et } p_2 = p^{\circ}_2 x_2$$

où p_1 et p_2 sont les pressions partielles des constituants 1 et 2, p°_1 et p°_2 les tensions de vapeur des constituants 1 et 2 purs, et x_1 et x_2 les fractions molaires des constituants 1 et 2 dans le liquide ($x_1 + x_2 = 1$). Ce qui peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$(p^{\circ}_1 - p_1) / p^{\circ}_1 = x_2$$

Cette loi est communément appelée la **loi de Raoult**. C'est en effet Raoult [d] qui le premier, en 1887 [e], mis en évidence le fait que le terme $(p^{\circ}_1 - p_1) / p^{\circ}_1$ était proportionnel, non pas exactement à x_2 , mais à une teneur en constituant (2) sous forme d'une concentration (mole de (2) dans 100 g de (1)), associée à une constante K, selon la relation :

$$K = [(f - f') / fP] \cdot M$$

où f est la tension de vapeur du « dissolvant » pur, f' sa pression de vapeur après dissolution (p°_1 et p_1 avec l'indice 1 pour le « dissolvant »), P le poids de soluté dans 100 g de « dissolvant » (P_2 avec l'indice 2 du soluté), M la masse molaire du soluté (M_2 avec l'indice 2 du soluté), et K une constante.

En reprenant les notations de Raoult, avec les indices précédents, on peut réécrire la relation comme suit :

$$(p^{\circ}_1 - p_1) / p^{\circ}_1 = K \cdot P_2 / M_2$$

Si on essaie d'exprimer K en fonction de x_2 , on obtient :

$$K = M_1(1 - x_2) / 100$$

Dans l'hypothèse où la solution est très diluée, $(1 - x_2)$ est peu différent de 1, d'où :

$$K \text{ est équivalent à } M_1 / 100$$

Et l'on peut en effet vérifier dans l'article original de Raoult, où ce dernier donne des valeurs de la constante K , sa quasi-proportionnalité avec le centième de la masse molaire du « dissolvant » M_1 :

	M_1	K
Sulfure de carbone	76	0,8
Acétone	58	0,59
Méthanol	32	0,33
Eau	18	0,185

Le calcul des colonnes à distiller

À une pression ou une température donnée, dans le cas de solutions binaires « idéales », la loi de Raoult permet effectivement de déterminer

la composition de la vapeur en équilibre avec un mélange liquide, ou inversement [f]. La connaissance de ces éléments peut permettre le calcul du nombre d'étages théoriques d'une colonne à distiller pour la séparation de deux constituants d'un mélange. C'est cette approche qui va conduire, entre autres, aux méthodes de McCabe et Thiele et de Fenske développées dans les années 1920 et au début des années 1930 aux États-Unis.

En fait, les travaux français qui vont se développer dans l'immédiat après-guerre vont avoir une approche différente des travaux américains [g]. Une des critiques, que l'on peut faire aux méthodes basées exclusivement sur les équilibres, est de ne pas intégrer les aspects thermiques (chaleurs « sensibles », de vaporisation et de mélange). C'est ce qu'avait bien compris Sorel, qui avait toujours porté une attention toute particulière à ces aspects, en effectuant des bilans d'énergie presque systématiquement en complément aux bilans matières. C'est donc très vraisemblablement à sa suite que va se développer en France une méthodologie de calcul de colonnes à distiller basée sur la mise en œuvre de diagrammes enthalpiques isobares, où l'on représente l'enthalpie du mélange (liquide et vapeur) en ordonnée en fonction de sa composition en abscisse [h]. Des droites étaient tracées entre les enthalpies vapeur et liquide des produits purs (en l'absence de données plus précises) et les points en équilibre sur ces droites étaient repérés à partir de données d'équilibre expérimentales. Cette méthodologie aura un indéniable succès en raison de son caractère rigoureux, et jusqu'à un passé récent, elle est mentionnée dans tous les ouvrages généraux de distillation.

[a] Sorel E., *Distillation et rectification*, Carré et Naud, 1899, p. 98.

[b] Beaucoup de physiciens et/ou de chimistes se sont penchés sur ce problème. Entre autres, Magnus (1836), Regnault (1862), Berthelot (1863), Wullner (1866), Gernez (1875), Naumann (1877), Duclaux (1878)... En 1862, Victor Regnault écrit dans une des conclusions d'un rapport de synthèse (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1862, t. 26, p. 715) que si l'on obtient des températures d'ébullition stationnaires, la température de la vapeur « ne paraît pas présenter de rapports simples avec les températures d'ébullition des deux substances isolées sous la même pression. »

[c] Si une solution liquide et la vapeur à son contact sont en équilibre à la pression P et à la température T , on doit avoir l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_i(P,T,\dots) = \mu_i^v(P,T,\dots)$.

Si les deux phases sont idéales, $\mu_i^l = \mu_i^{l*} + RT \ln(x_i)$ et $\mu_i^v = \mu_i^{v*} + RT \ln(y_i)$.

Pour le corps pur i liquide, on peut écrire :

$$\mu_i^l(P,T) = \mu_i^l(P^{\circ}_i,T) = \mu_i^v(P^{\circ}_i,T) = \mu_i^v(P^{\circ}_i,T) + RT \ln(P^{\circ}_i/P^{\circ})$$

Pour le corps pur i vapeur, dans l'hypothèse du gaz parfait :

$$\mu_i^v(P,T) = \mu_i^v(P^{\circ}_i,T) + RT \ln(P/P^{\circ}_i)$$

D'où $P^{\circ}_i x_i = y_i P = P_i$.

[d] François-Marie Raoult (1830-1901) démarra sa carrière dans l'enseignement secondaire (lycée de Reims, collège de Saint-Dié, lycée de Sens) où il put compléter sa formation initiale et préparer une thèse de physique qu'il soutint en 1863 à Paris. En 1867, il est nommé chargé de cours en chimie à la Faculté des sciences de Grenoble où il fera toute sa carrière. Prix La Caze en 1883, correspondant de l'Institut la même année, il reçoit la « Davy Medal » de la Royal Society en 1892.

[e] Raoult F.-M., Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants, *C.R. Acad. Sci.*, 1887, 104, p. 1430.

[f] $p_1 = p^{\circ}_1 x_1$ (loi de Raoult) = $P y_1$ et $p_2 = p^{\circ}_2 x_2 = P y_2$. Avec α (la « volatilité relative ») = $p^{\circ}_1 / p^{\circ}_2$, on obtient la relation suivante entre le titre molaire dans la vapeur et celui dans le liquide en équilibre :

$$y_1 = \alpha x_1 / [(\alpha - 1)x_1 + 1]$$

Presque dix ans avant Raoult, Émile Duclaux (1840-1904) avait essayé, à l'aide de « distillations fractionnées », de corréliser les compositions vapeur et liquide supposées être en équilibre d'un certain nombre de mélanges (eau-alcool, eau-acide organique), en développant une modélisation empirique mettant en jeu un paramètre « m » défini par :

$$da / de = ma / (a + e)$$

où da et de sont les volumes de a et e dans la vapeur, a et e les volumes de a et e dans le liquide.

Cette modélisation, qui aura un certain écho auprès des spécialistes de la distillation (Sorel, Barbet, Mariller), n'aura toutefois pas de suites.

Voir Duclaux E., Sur les forces élastiques des vapeurs émises par les mélanges de deux liquides, *Annales de Chimie et de Physique*, 1978, 5^e série, t. XIV, p. 305.

[g] Ce n'est pas le moindre paradoxe que de constater que deux ans après Walker, en 1925, qui cite la loi de Raoult sous sa forme thermodynamique, C. Mariller, auteur en France d'un ouvrage de référence en distillation (*Distillation et rectification des liquides industriels*, Dunod, 1925), ne mentionne toujours la loi de Raoult que sous sa forme initiale avec la constante K (voir p. 15 et 16).

[h] Marcel Ponchon, Études graphiques de la distillation fractionnée industrielle, *La Technique Moderne*, 1921, XIII, n° 1, p. 20 et 1921, XIII, n° 2, p. 55 ; Paul Savarit, Études graphiques des colonnes à distiller les mélanges binaires et ternaires, *Chimie et Industrie*, N° spécial mai 1923 (compte rendu du congrès international des combustibles liquides octobre 1922). Ces deux auteurs ont développé quasiment la même méthode indépendamment l'un de l'autre semble-t-il, sans que l'on sache s'ils se sont rencontrés ou ont échangé à son propos ! À noter qu'ils font tous les deux uniquement référence à Sorel comme source bibliographique.

publie en particulier un ouvrage de référence sur la fabrication de l'acide sulfurique [17], en 1887, où il propose, entre autres, un modèle cinétique de la réaction chimique dans les « chambres de plomb » pour comprendre et mieux maîtriser la conduite des unités [18]. À partir de 1888, il change complètement de domaine. Il est d'abord embauché dans un laboratoire privé [19] où il va se consacrer à l'étude de la distillation, avant de rejoindre l'entreprise Savalle au début des années 1890. Il commence à écrire des articles dans le domaine dès 1889, et publiera ses ouvrages majeurs à partir de 1893 [20]. Il va être à cet égard l'un des premiers, sinon le premier [21], à définir les bases du calcul des colonnes à distiller (rectification continue, bilans matières étage par étage à contre courants) [22]. La difficulté à laquelle il va se heurter concerne une donnée de base nécessaire à ces calculs, à savoir les « équilibres liquide/vapeur ». Les valeurs expérimentales étaient à l'époque limitées et approximatives (concentrations exprimées en volume) et ne permettaient pas de calculs rigoureux. Un aspect important de son approche concernera la prise en compte détaillée des aspects énergétiques, que ce soit au niveau des échanges thermiques (bouilleur et condenseur) ou à celui des bilans thermiques mettant en jeu les chaleurs de vaporisation. Un certain nombre d'éléments relatifs au calcul des colonnes à distiller et à la publication d'une des toutes premières relations dans le domaine des équilibres liquide/vapeur due à François-Marie Raoult sont rappelés dans l'*encadré*.

Après avoir quitté l'entreprise Savalle, vraisemblablement au moment de sa liquidation en 1898, il va se consacrer à des missions ponctuelles d'enseignant et de consultant jusqu'à sa mort prématurée en 1904, à l'âge de 54 ans. C'est notamment dans le contexte de missions pour le compte du Ministère de l'Agriculture qu'il s'intéressera à un nouveau domaine, celui des combustions dans les moteurs à alcool, et qu'il publiera son ultime ouvrage technique [23].

Prolongement des travaux de Sorel : la méthodologie de calcul des colonnes de Ponchon et Savarit

Les travaux de Sorel auront évidemment un certain retentissement dans la communauté scientifique [24] et dans les premières décennies du XX^e siècle, d'abord auprès des spécialistes français de la distillation qui ne manqueront pas d'évoquer ses apports, à l'exemple de Charles Mariller [25] et surtout de Marcel Ponchon et Paul Savarit, auteurs d'une méthode originale de calcul de séparation au tout début des années 1920 inspirée de ses travaux [26], mais aussi auprès des premiers grands représentants du « chemical engineering » émergeant aux États-Unis [27].

Paul Savarit (1888-1972) sera longtemps le directeur technique, puis le directeur général, jusqu'à sa retraite en 1957, de la société « Les Usines de Melle », société qui va elle aussi marquer cette époque dans le domaine de la synthèse par fermentation et de l'isolement par distillation de l'alcool. On retrouve au départ l'ancien adjoint, puis successeur de Derosne, Jean-François Cail. À la fin des années 1860, ce dernier eut le projet de créer une sucrerie dans la région de Melle (sa région d'origine). Il meurt en 1871 avant de voir la création l'année suivante de la « Société sucrière des deux Sèvres » par son fils Alfred Cail. La société rencontre un certain nombre de difficultés économiques et est rachetée en 1886. Elle devient « Charbonneaux, Lelarge et Cie » et va se lancer avec succès dans la distillation industrielle de l'alcool, incluant

aussi la synthèse par fermentation à partir de matières premières variées. Elle va développer de nombreux procédés innovants, à l'appui d'une culture « développement de procédés » unique dans le monde industriel de l'époque [28].

Cette longue période où l'inventivité française a été particulièrement active et brillante va s'achever avec la fin de la Première Guerre mondiale. Au début des années 1920, le relais sera principalement pris par les États-Unis, dans le contexte du « chemical engineering » qui prend tout son essor à cette époque. Ce sera par exemple la publication d'un premier ouvrage de synthèse américain sur la distillation en 1922 [29], suivie de celle d'articles marquants comme ceux de McCabe et Thiele en 1925 et de Fenske en 1932 [30].

L'auteur remercie la famille d'Ernest Sorel pour son appui à ce travail, ainsi que le professeur Christian Jallut (Université Claude Bernard, Lyon) pour ses remarques et son apport à propos des aspects thermodynamiques.

Notes et références

- [1] Guillaume A., *La naissance de l'industrie à Paris. Entre sueurs et vapeurs. 1780-1830*, Ed. Champ Vallon, 2007, p. 158.
- [2] Le premier prix sera gagné par Baumé (aéromètre) et le second par l'Abbé Molline : « on a élargi la chaudière, diminué la hauteur [...] recouvert le chapiteau d'un réfrigérant » [1].
- [3] On utilise la future charge à distiller comme fluide froid pour condenser les vapeurs de l'opération précédente et préchauffer cette charge. Voir Dubrunfaut A.P., *Traité complet de l'art de la distillation* (2 vol.), Bachelier Ed., 1824, vol. 2, p. 12-14.
- [4] F.R. Curaudeau publiera plusieurs articles à ce sujet dans les Annales des Arts et Manufactures (AAM) entre 1803 et 1808. Par exemple : « De l'influence que la forme des alambics exerce sur la qualité des produits de la distillation », AAM, 1808, 28, p. 136.
- [5] Les « bouteilles de Woulf (ou Woulfe) », absorbeurs gaz/liquide en série, auraient été développées par l'Italien Angelo Saluzzo dès 1759 pour absorber de l'ammoniac. Woulf les utilisera un peu plus tard pour des réactions alcool/acide chlorhydrique gazeux (*Phil. Trans.*, 1767). Voir Forbes R.J., *A short history of the art of distillation*, E.J. Brill Ed., 1948, p. 291-292.
- [6] Brevet n° 453 du 29 mai 1801 et complément 2 juin 1801. On trouve une description détaillée de cet appareil dans tous les ouvrages sur la distillation du début du siècle, par exemple par J.-A. Chaptal en 1809 « Observation sur la distillerie des vins », AAM, 1809, 31, p. 267 et L.S. Lenormand en 1810 dans ses articles « Essai sur l'art de la distillation », AAM, 1810, 37, 38 et 39.
- [7] Parmi les plus notables, on peut citer Laurent Solimani (brevet en 1801), Isaac Bérard (brevet en 1805), Augustin Ménard (pas de brevet), Pierre Alegre... Voir à ce sujet Lenormand L.S., *Essai sur l'art de la distillation*, AAM, 1810, 37, p. 196.
- [8] Voir à ce sujet les articles sur « L'approvisionnement en sucre sous le blocus continental » : (a) « I - Proust et le sucre de raisin », Fourmier J., *L'Act. Chim.*, juin 1997, p. 31, et (b) « II - Chaptal et le sucre de betterave », Brançon D., Viel C., *L'Act. Chim.*, juillet 1997, p. 34.
- [9] Voir [8b] p. 36-38. Le procédé est lourd. Il comprend cinq phases : séparation (« râpage ») et pressage de la pulpe ; traitement et neutralisation du suc à 80° ; concentration à ébullition (noir animal), filtration, refroidissement et moulage ; séparation statique d'une mélasse résiduelle et lessivage ; raffinage : clarification à ébullition, filtration et blanchiment.
- [10] Brevet n° 727 du 16 novembre 1811 (avec M. Laporte) : « Appareil propre à réduire en pulpe les betteraves, à les mettre en digestion avec l'alcool au bain marie, à extraire la matière sucrée de cette digestion par la distillation et à cristalliser le produit de la distillation » ; Brevet n° 1886 du 24 novembre 1813 « pour des appareils propres à la distillation des vins, graines et pommes de terre » ; et Brevet n° 2266 du 12 janvier 1818 « pour des appareils destinés à la distillation continue et à l'évaporation ».
- [11] Cellier-Blumenthal, brevet de 1811, voir [10]. Le procédé comportait quatre phases : dessiccation de la pulpe broyée, extraction à chaud du sucre par l'alcool, concentration de la solution alcoolique par distillation, cristallisation et séchage.
- [12] Son principal concurrent sera Baglioni qui avait déposé un brevet d'appareil à distiller vertical un peu avant Cellier, le 24 août 1813, mais avec un design très différent, beaucoup plus compliqué et moins performant. Baglioni poursuivra Cellier devant les tribunaux, mais il sera débouté et condamné aux dépens. Voir Dubrunfaut A.P., *Traité complet de l'art de la distillation*, Bachelier Ed., 1824, vol. 2, p. 22 (Dubrunfaut, qui avait un moment douté, confirmera bien la primauté et l'inventivité de Cellier) et Forbes R.J., *A short history of the art of distillation*, E.J. Brill Ed., 1948, p. 303 (Forbes déclara : « We judge that Cellier may be truly regarded as the inventor of the modern fractionating column »).

- [13] « Parmi les alambics de nouvelle invention, celui du sieur Cellier-Blumenthal paraît donner le plus d'avantages. Il est établi d'après un système fort ingénieux puisqu'à l'aide de cet appareil on peut distiller, à volonté, des liquides et des matières épaisses ; on obtient simultanément des esprits à différents degrés et la liqueur fermentée, que l'on soumet à la distillation, ne contient, elle, que la plus faible portion d'alcool ; on est certain de l'en extraire. La Société d'encouragement, le Comité consultatif des arts ont donné les éloges qu'il mérite et il a pris un brevet d'invention [...] », Rapport n° 270 du 22 décembre 1817 cité par A. Guillaume, [1], p. 159.
- [14] Dans une conférence faite en 1948 à Londres à l'« Institution of Civil Engineers » sur « The Invention of Rectifying Column », Forbes attribue à une certaine lassitude l'attitude de Cellier (rupture avec Savalle, vente des droits des brevets à Derosne). Il est assez sévère à l'égard de Derosne qu'il qualifie de « brasseur d'affaires », « a man who finds devoted collaborators and pockets all the fame that they deserve. »
- [15] Forbes R.J., *A short history of the art of distillation*, E.J. Brill Ed., 1948, p. 313.
- [16] En raison de ses diverses innovations technologiques, l'entreprise Savalle (Maison A. Savalle Fils & Cie) recevra de nombreuses récompenses, comme par exemple des Grands Prix aux expositions universelles de 1878 et 1889.
- [17] Sorel E., *Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques*, Dunod, 1887.
- [18] Breyse J., Fabrication de l'acide sulfurique et des engrais chimiques : quand Ernest Sorel faisait du « génie des réacteurs », *Documents pour l'histoire des techniques*, 2009, 17, p. 209.
- [19] Laboratoire pour l'étude des industries agricoles, fondé par G. Péreire, cité par Sorel E., *C.R. Acad. Sci.*, 1889, 108, p. 1320.
- [20] Son premier article dans le domaine est : « Sur la rectification de l'alcool », *C.R. Acad. Sci.*, 1889, 108, p. 1128. Ses ouvrages sont : *La rectification de l'alcool*, Encyclopédie des aides mémoires, Gauthier-Villars/Masson, 1893 ; *La distillation*, Encyclopédie des aides mémoires, Gauthier-Villars/Masson, 1895 ; et *Distillation et rectification industrielles*, Carré et Naud, 1899.
- [21] E. Hausbrand publie en 1893 un ouvrage sur le même sujet : *Rectifieur- und Destillir-apparate*, Julius Springer.
- [22] « La théorie mathématique des colonnes de rectification dans le cas de mélanges binaires a été définie pour la première fois par Ernest Sorel, qui a calculé l'enrichissement progressif plateau par plateau au moyen de bilans matières et énergie entrée/sortie de chaque étage et en considérant que l'équilibre thermodynamique était réalisée entre les vapeurs et le liquide », Walker H.W., Lewis W.K., McAdams W.H., *Principles of chemical engineering*, McGraw-Hill, 1923, p. 594.
- [23] Sorel E., *Carburant et combustion dans les moteurs à alcool*, Dunod, 1904.
- [24] Sorel n'aura pas que des admirateurs, mais aussi des contradicteurs déterminés comme Émile Barbet, autre spécialiste connu du domaine à l'époque, avec qui il aura une grande polémique à propos de la manière de représenter les équilibres liquide/vapeur, et également concernant des aspects comme la comparaison continu/discontinu, le rôle du condenseur... Barbet publiera un livre quasiment dédié à toutes ces controverses : *La rectification et les colonnes rectificatrices en distillerie*, E. Bernard Ed., 1895.
- [25] Mariller C., *La distillation fractionnée et la rectification*, Dunod, 1917.
- [26] Ponchon M., « Études graphiques de la distillation fractionnée industrielle », *La Technique Moderne*, 1921, XIII(1), p. 20 et XIII(2), p. 55 ; Savarit P., « Études graphiques des colonnes à distiller les mélanges binaires et ternaires », *Chimie et industrie*, N° spécial mai 1923 (compte rendu du congrès international des combustibles liquides, octobre 1922).
- [27] Par exemple W.H. Walker et al. [22].
- [28] La société changera de nom à plusieurs reprises avant de prendre le vocable « Les Usines de Melle » en 1937. Sa production concerne au début l'éthanol sous toutes ses formes, mais aussi les alcools isobutylique et amylique. Elle va très vite développer un grand savoir-faire technique, en sachant diversifier ses matières premières (betteraves à l'origine, mélasses, « flegmes », eaux de vie), et à partir de 1900 en adoptant un procédé de préparation original à partir de « grains », le procédé « amylo ». Chargée par la Défense Nationale pendant la Première Guerre mondiale d'étudier la production d'acétone à partir des matières amylicées, elle met au point un procédé de fermentation butylacétonique qui lui permet d'assurer les besoins de la Défense Nationale jusqu'à la fin de la guerre. Cette réussite décide de l'orientation de la société. En 1921, elle crée une structure de recherches qu'elle axe sur la chimie de l'alcool. Progressivement, entre les deux guerres, elle va étendre ses domaines de production aux solvants et à la chimie dérivée. Grâce aux redevances des brevets consécutifs à de nombreuses innovations, la société réussira à résister à la crise économique des années 30, avant d'autres évolutions à partir de 1937. Voir à ce sujet : Pineau S., *Les Usines de Melle : un siècle de chimie, des pionniers à la multinationale*, Geste Ed., 1994.
- [29] Robinson C.S., *Elements of Fractional Distillation*, McGraw-Hill, 1922.
- [30] McCabe W.L., Thiele E.W., *I.E.C.*, 1925, 17, p. 605 ; Fenske M.R., *I.E.C.*, 1932, 24, p. 482.
- [31] Figuier L., *Les merveilles de l'industrie*, tome 4, 1876.
- [32] Lenormand L.S., *Annales des Arts et Manufactures*, tome 37, 1810, p. 158 et suivant, Pl. 407.
- [33] Forbes R.J., *A short history of the art of distillation*, Leiden, E.J. Brill, 1948, p. 312.



Jacques Breyse

est chercheur attaché au CDHTE-CNAM* et consultant en génie des procédés auprès de la société Processium. Il a été ingénieur en génie des procédés R & D dans le groupe Rhône-Poulenc puis dans la société Rhodia (1966-2002). En 1998, il a reçu, conjointement à d'autres collègues, le Prix de la recherche du groupe Rhône-Poulenc pour des travaux dans le domaine de la modélisation cinétique des phénomènes chimiques (effets thermiques).

* Centre d'histoire des techniques et de l'environnement (CDHTE-CNAM, Paris), 5 rue du Vertbois, F-75141 Paris Cedex 03. Courriel : jbreysse2@wanadoo.fr

www.lactualitechimique.org
 Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !

L'antimoine, un toxique mythique toujours méconnu

André Picot et Jean François Narbonne

Résumé

Antimoine est par nature le nom d'un élément chimique étrange. Pourquoi s'appeler antimoine, alors que son symbole est Sb ? Fait étonnant, l'antimoine qui n'est pas un élément métallique, serait peut-être à l'origine de la métallurgie ! Il y a 6 000 ans, un Sumérien ingénieux observa que les pierres qui entouraient son foyer laissaient couler une masse noirâtre, avec laquelle il façonna un vase mythique. Berthelot démontra qu'un fragment de ce vase qui repose au Louvre était de l'antimoine pur, formé par décomposition thermique de la stilbine (du sulfure d'antimoine). Toute l'histoire de l'antimoine a accompagné celle du monde méditerranéen. Il est l'un des éléments à la base de l'alchimie et partagea son activité entre poison et médicament ! Il vient de se rappeler à notre souvenir en contaminant les eaux minérales embouteillées avec du PET et les jus de fruits... affaire à suivre car certains de ses composés seraient des cancérigènes possibles et des perturbateurs endocriniens puissants.

Mots-clés

Antimoine, émetique, antiparasitaire, toxique étrange, contaminant environnemental.

Abstract

Antimony, a mythical toxic still unknown

Antimony is by nature the name of a chemical element which poses problem. Why be called antimony, whereas its symbol is Sb? Surprising fact, the antimony which isn't a metal element would be at the origin of the metallurgy! 6000 years ago, an ingenious Sumerian observed that stones which surrounded his home let ooze a blackish mass, with which it worked a mythical vase. Berthelot showed that a fragment of this vase which rests in Louvre was pure antimony, formed by thermal decomposition of stilbin. All the history of the antimony accompanied the Mediterranean world. It is one of the elements at the base of alchemy and shared its activity between poison and drugs! It has just remembered to our memory by contaminating bottled mineral water and fruit juices... to be continued because some of its compounds would be possible carcinogenic and powerful endocrine disruptor.

Keywords

Antimony, emetic, pesticide, strange toxic, environmental contaminant.

La parution début 2006 d'un article de géochimistes allemands dans le *Journal of Environmental Monitoring* [1] sur la présence en excès d'antimoine dans des eaux minérales européennes (45 marques dont 9 françaises) et canadiennes (15 marques) embouteillées et stockées dans des récipients en plastique de type polyéthylène-téréphtalate (PET) a attiré l'attention sur l'antimoine qui, sous forme de trioxyde (figure 1), est fréquemment utilisé comme catalyseur de polymérisation du PET.

©Aram Dulyan.



Un seul exemple permet d'évaluer l'ampleur du problème : une eau minérale allemande qui contenait au départ 3,8 ng/L, soit 3,8 ppb d'antimoine, a vu augmenter son taux d'antimoine jusqu'à 359 ng/L après embouteillage dans un récipient en PET. Cette concentration a atteint 626 ng/L après un stockage de trois mois à température ambiante, ce qui correspond à une augmentation de 190 fois par rapport à la teneur initiale.

Le problème qui se pose est de savoir s'il y a un réel danger pour les consommateurs de ces eaux minérales, qui sont en général surtout des enfants en bas âge et les personnes âgées. Il est donc nécessaire de se référer aux normes en vigueur. Pour l'Union européenne, la valeur limite pour la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a été fixée en 1998 à 5 µg/L, soit 5 000 ng/L [2], et ceci pour rester dans des échelles comparables.

Dans le contexte des géochimistes allemands, le taux d'antimoine des eaux naturelles les plus contaminées (626 ng/L en antimoine) est approximativement 12 % plus faible que la norme européenne actuelle. Ceci permet sans ambiguïté de relativiser le réel risque pour la santé de ces boissons. En fait, l'impact le plus important de cette recherche a été de montrer que dans une telle étude

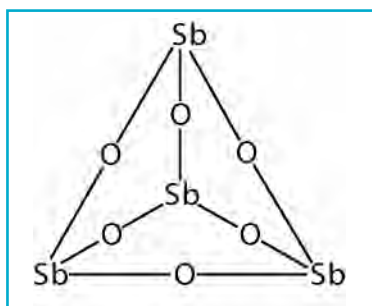


Figure 1 - Le trioxyde d'antimoine.

Ces chercheurs ont mis en évidence que lors du stockage d'eaux minérales dans des bouteilles en PET, un plastique dit « alimentaire », le catalyseur, en l'occurrence le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3 , qui existe sous forme dimérisée) migre et se concentre, proportionnellement au temps de séjour dans ces eaux alimentaires.

Quelques données récentes sur la contamination par l'antimoine des jus de fruits embouteillés

Une étude en 2010 de chimistes de l'Université de Copenhague* a mis en évidence que les jus de fruits, surtout ceux à base de fruits rouges, embouteillés dans des récipients plastiques en PET présentaient des taux élevés d'antimoine (jusqu'à 14 µg/L). Ces auteurs ont montré que les acides organiques présents dans les jus de fruits (acide citrique...) ainsi que l'acide ascorbique (vitamine C) facilitaient l'extraction du trioxyde d'antimoine présent dans le PET. Par ailleurs, plus les jus de fruits étaient riches en sucre, plus le taux d'antimoine était élevé. Néanmoins, l'origine réelle de l'antimoine n'a pas été encore clairement démontrée et pourrait aussi provenir d'une contamination initiale des fruits ou de l'eau. Des travaux complémentaires sont en cours.

* Hansen C. *et coll.*, Elevated antimony concentrations in commercial juice, *J. Environ. Monit.*, **2010**, 12, p. 822, publié en ligne le 17 février 2010. www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayHTMLArticleforfree.cfm?JournalCode=EM&Year=2010&ManuscriptID=b926551a&Iss=Advance_Article

comparative, il fallait choisir judicieusement ses échantillons de référence.

Dans un tel contexte, est-il utile d'attirer l'attention sur l'antimoine ? Il ne faut pas oublier que cet élément, proche parent de l'arsenic, a fait comme ce dernier une brillante carrière médiatique de l'Antiquité au début du XX^e siècle, et n'est tombé que récemment dans l'oubli. Ce n'est pas le cas de l'arsenic, vedette incontestée des empoisonneuses ou empoisonneurs célèbres et actuellement le polluant majeur des milieux aquatiques de pays comme le Bangladesh.

Notre tentative de réhabilitation de l'intérêt pour l'antimoine s'appuie sur deux raisons principales : d'une part l'antimoine (tous composés confondus) est considéré comme un polluant majeur, tant par l'Union européenne [2] que par l'EPA, l'agence américaine de l'environnement [3]. Par ailleurs, suite à l'article scientifique sur la pollution par l'antimoine des eaux naturelles en bouteille de PET [1], une série d'informations sont parues dans les médias français, que ce soit en provenance d'associations écologiques [4-5] ou de consommateurs [6]. Pour certains, l'antimoine était un neurotoxique puissant [4-5] ; pour d'autres, il modifierait les paramètres sanguins [6]. Alors qui croire ?

Prudents, les géochimistes allemands se contentèrent de signaler dans leur article que le trioxyde d'antimoine est suspecté par l'OMS d'être un cancérigène possible (groupe 2B du Centre international de recherche sur le cancer – CIRC, Lyon) [7].

Il est surprenant qu'aucune de ces sources n'ait mis en avant que depuis la nuit des temps, l'antimoine, et en particulier son composé emblématique l'émétique, qui est l'antimonyltartrate de potassium, préparé par action du trioxyde d'antimoine sur le tartrate acide de potassium (figure 2), est connu pour son action violente sur l'appareil gastro-intestinal. Son action puissante et immédiate comme vomitif et diarrhéique l'avait fait surnommer le « choléra stibié » au Moyen Âge [8].

Alors d'où viennent ces différentes données sur la toxicité de l'antimoine ? Il s'agit tout simplement d'un manque de références fiables en toxicologie, une science devenue totalement délaissée en France.

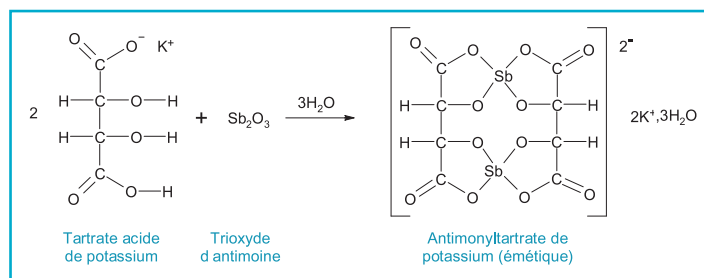


Figure 2 - Synthèse et structure de l'émétique.

Un peu d'histoire

L'histoire de l'antimoine, démarrée il y a 6 000 ans, a traversé toutes les civilisations. Historiquement comme l'arsenic, il a été utilisé dans des temps très anciens. Ainsi un fragment de vase en antimoine pur, datant de 4 000 ans avant notre ère, a été découvert en Chaldée dans la cité sumérienne de Tello [8]. À l'état de sulfure (stilbine ou stibine), l'antimoine était utilisé en Égypte antique par les femmes pour se farder les yeux. Ceci peut expliquer la forte concentration d'antimoine mise en évidence lors d'analyses de momies féminines découvertes dans les pyramides.

Plin l'ancien (23-73) décrit son utilisation en tant que produit cosmétique, mais aussi comme remède ophtalmique. À cette époque, l'antimoine élémentaire et ses minerais étaient confondus et les Latins les nommaient stibium, d'où dérive le symbole Sb [2]. Il faut remarquer que le pouvoir vomitif de l'antimoine était connu des Romains fortunés (et débauchés) qui terminaient leurs repas en buvant du vin gardé dans un récipient en étain dopé à l'antimoine et qu'ils dénommaient « le calice vomitif » [9].

Geber (722-803), un médecin alchimiste musulman d'origine perse très renommé, utilisait l'antimoine pour ses vertus curatives et le nomma *athmond* qui, traduit plus tard en latin, donnera *antimonium*.

Au Moyen Âge en Europe, les alchimistes considéraient l'antimoine comme un élément capable de purifier ou d'imiter l'or. C'est semble-t-il Paracelse (1495-1541) qui le premier loua ses vertus thérapeutiques [10]. Cet alchimiste, considéré par la plupart des médecins de son époque comme un charlatan, obtint néanmoins en 1527 à Bâle la première chaire de chimie créée au monde.



L'antimoine : un élément à l'action manifestant anticléricale... (Gravure du XIX^e siècle, coll. part.).

Une histoire très controversée attribuée à un moine alchimiste allemand dénommé Basile Valentin le mérite d'avoir écrit un ouvrage, *Le char triomphal de l'antimoine* (paru en 1599), qui donnait la recette pour préparer ce remède et par ailleurs vantait l'usage universel de l'antimoine comme médicament. La légende raconte que ce moine avait voulu faire bénéficier ses frères moines des vertus stimulantes de l'antimoine (action bénéfique qu'il avait observée sur les cochons de son monastère), ce qui les fit passer de vie à trépas, d'où le nom qui aurait été ensuite donné à cet élément... à l'action manifestement anticléricale !

La grande réputation thérapeutique que connut durant plus de 300 ans l'antimoine fut souvent ternie par de nombreux accidents mortels, observés lors de son usage immodéré [8, 10]. En France, en 1566, le Parlement de Paris finit par interdire son usage en médecine. Pendant cent ans, l'École de Médecine de Montpellier, profondément marquée par les théories des alchimistes musulmans (en particulier Rhazès qui vécut au X^e siècle), refusa cette interdiction.

Ce n'est qu'en 1666 que Louis XIV, ayant été apparemment sauvé à l'âge de 20 ans d'un typhus exanthématique grâce à l'émétique (le vin émétique était préparé par contact, durant 24 h, de trioxyde d'antimoine, dénommé « foie d'antimoine », avec du vin blanc), autorisa de nouveau l'usage thérapeutique de l'antimoine. C'est Marazin qui conseilla au roi l'utilisation de ce remède alors interdit par l'École de Médecine parisienne [8, 10].

L'usage de l'émétique comme vomitif puissant se perpétua jusqu'au début du XX^e siècle, non sans quelques issues fatales, dont celle, ironie du sort, de Mazarin.

De nos jours, les usages de l'antimoine se limitent au traitement de maladies parasitaires comme les leishmanioses viscérales (kala-azar) et les leishmanioses cutanées [8].

L'antimoine, un élément peu abondant proche de l'arsenic

L'antimoine est un élément peu abondant sur Terre (0,7 % dans l'écorce terrestre) et est surtout exploité à l'état de sulfure (stibine ou stibine). Il se trouve parfois à l'état natif [11]. Sa production et ses usages sont toujours en augmentation. On en trouve un peu partout dans le monde, même en France (Massif Central), mais plus de 80 % de la production mondiale vient de Chine.

Les utilisations de l'antimoine sont très variées et se sont diversifiées selon les époques (alchimie, médicaments, munitions, alliages antifrictions, accumulateurs, pigments, ignifugeants, microélectronique...). Il rentre ainsi dans la composition de nombreux alliages auxquels il confère plus de dureté, mais aussi plus de résistance à la corrosion. On l'utilise actuellement principalement comme retardateur de flamme dans les textiles ou autres produits combustibles.

La spéciation de l'antimoine est proche de celle de l'arsenic. Dans la classification périodique, il se situe dans la cinquième colonne entre l'arsenic (As) et le bismuth (Bi), éléments dont il possède certaines propriétés. Comme l'arsenic, l'antimoine peut former des composés dont le degré d'oxydation va de -3 à +5 [12-13].

En général, quatre espèces chimiques sont prises en considération :

- Sb⁻³ ou Sb(-III), espèce chargée négativement (anion antimoniure) à laquelle on rattache le trihydrure d'antimoine ou stibine (SbH₃), un gaz très toxique proche de l'arsine (AsH₃) dont il possède les propriétés hémolytiques (éclatement des globules rouges).

- Sb⁰ ou Sb(0), la forme élémentaire, présente un aspect métallique mais est un mauvais conducteur de l'électricité, ce qui l'apparente aux non-métaux et le fait classer dans les éléments mixtes comme l'arsenic. Au contraire de l'arsenic élémentaire, c'est un toxique aigu puissant, ce qui signifie qu'il doit être facilement métabolisé par oxydation dans l'organisme.

- Sb⁺³ ou Sb(III), forme ionisée correspondant au cation trivalent, qui possède des propriétés réductrices.

- Sb⁺⁵ ou Sb(V), forme ionisée la plus oxydée, qui forme un couple oxydo-réducteur avec le cation trivalent, [Sb³⁺ ⇌ Sb⁵⁺], semblable au couple de l'arsenic [As³⁺ ⇌ As⁵⁺].

Des effets biologiques encore mal connus

La biologie de l'antimoine présente encore beaucoup d'inconnues. Chez l'Homme, l'absorption de l'antimoine par voie digestive est relativement faible (1 à 10 % selon les composés). Par voie respiratoire, l'absorption va dépendre de la taille des particules, mais la majorité des poussières seront éliminées par le tapis mucociliaire.

Comme pour l'arsenic, les composés trivalents de l'antimoine (Sb³⁺) se lient surtout avec l'hémoglobine, par l'intermédiaire des fonctions thiol (apportées par la cystéine). Par contre, les composés pentavalents (Sb⁵⁺) se retrouvent plutôt dans le plasma, où ils doivent certainement interférer avec les anions phosphates.

De même que pour l'arsenic, la métabolisation de l'antimoine va dépendre pour l'essentiel de l'espèce chimique [14]. Ainsi ses composés trivalents sont pris en charge par le glutathion, un tripeptide soufré, en vue de leur élimination, en particulier par la voie biliaire.

Également comme pour l'arsenic, l'antimoine s'élimine partiellement par les phanères (cheveux, poils, ongles...) dans lesquels il peut être dosé. Par ailleurs, il traverse facilement la barrière placentaire et pourrait de ce fait agir sur la descendance.

En règle générale, la métabolisation des composés de l'antimoine chez l'Homme est beaucoup moins bien connue que celle des composés correspondants de l'arsenic et les voies de biotransformation ne semblent que partiellement se recouper. Néanmoins, il existe une corrélation significative entre les concentrations sanguines ou urinaires et la teneur atmosphérique de l'antimoine en milieu de travail. Ainsi son dosage dans les urines des travailleurs exposés est corrélé à l'intensité de l'exposition professionnelle.

La *figure 3* résume sommairement les données actuelles.

De même, le cycle biologique de l'antimoine dans l'environnement est imparfaitement connu. Certains micro-organismes anaérobies (bactéries...) peuvent réduire ses composés oxydés puis les méthyliser comme dans le cas de l'arsenic, mais ceci reste à préciser [14].

Mécanisme d'action

Le mécanisme d'action des composés de l'antimoine pourrait ressembler à celui de l'arsenic. Au niveau cellulaire, ses composés trivalents ont une grande affinité pour les fonctions thiol (R-SH) et réagissent facilement avec le glutathion (G-SH) [15]. Au niveau des protéines, tout comme les composés trivalents de l'arsenic, les dérivés trivalents de l'antimoine peuvent réagir préférentiellement avec deux

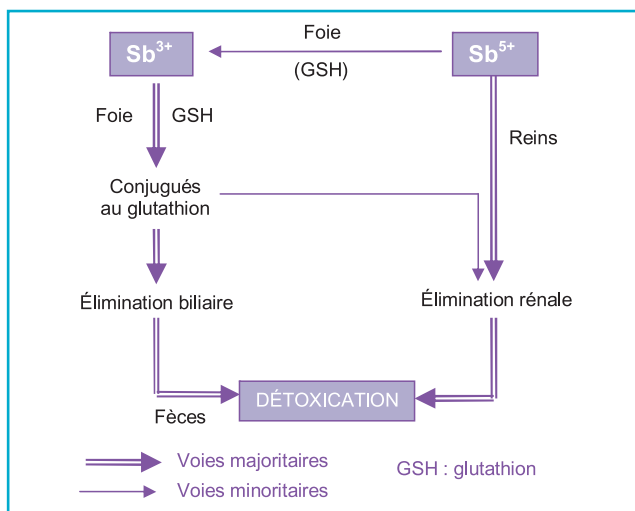


Figure 3 - Principales voies de métabolisation des composés cationiques de l'antimoine.

fonctions thiolate ($R-S^-$) de cystéines vicinales ($Cys-SH$), inhibant ainsi l'activité de ces protéines (figure 4).

D'autres mécanismes peuvent intervenir, de type agression oxydante, qui pourraient expliquer la toxicité bronchique (pneumoconiose) de certains de ses composés, ainsi que l'activité génotoxique [16].

Toxicité

Proche de la toxicité de l'arsenic, celle des composés de l'antimoine présente néanmoins beaucoup d'originalité. Elle va dépendre pour une grande part des espèces chimiques concernées, ce qui serait en corrélation avec les voies métaboliques mises en œuvre. Chez l'Homme, les symptômes observés, que ce soit lors d'une intoxication aiguë ou à long terme, vont beaucoup ressembler à ceux décrits pour les composés de l'arsenic et il est souvent difficile de les différencier [17-18].

Toxicité aiguë

L'intoxication aiguë, connue autrefois sous le nom de « choléra stibié », a été décrite pour des ingestions importantes de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3). Elle se caractérise par des troubles incoercibles graves (vomissements, diarrhées), avec de fortes douleurs gastro-intestinales qui évoquent une intoxication à l'arsenic. La déshydratation qui en résulte peut aboutir à la mort par collapsus cardiaque. On observe des atteintes de même nature par inhalation de poussières, avec en plus une forte irritation des voies aériennes supérieures (toux, dyspnée) pouvant conduire à un œdème pulmonaire aigu (OAP) [9, 13].

Par ailleurs, l'antimoine et ses composés cationiques tri- et pentavalents (oxydes, sulfures, chlorures...) sont de puissants irritants de la peau (dermatite), des yeux (conjonctivite) et des muqueuses, surtout gastro-intestinales.

En règle générale, comme pour les dérivés de l'arsenic, les composés cationiques trivalents de l'antimoine sont plus toxiques que leurs équivalents pentavalents.

Un cas particulier est l'intoxication aiguë due au trihydruure d'antimoine ou stibine (SbH_3), gaz incolore d'odeur soufrée désagréable, qui peut se former dans la métallurgie de certains métaux (zinc...). Comme pour l'arsine, la stibine a pour cible principale le sang, dont il fait

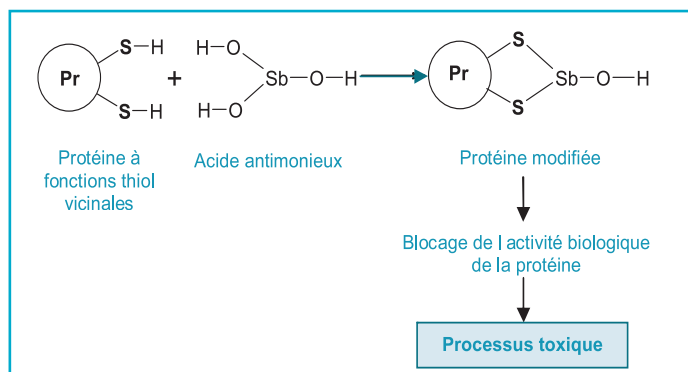


Figure 4 - Inactivation de protéines à deux fonctions thiol vicinales par l'acide antimonieux (formule hypothétique).

éclater les globules rouges, entraînant une sévère hémolyse. De plus, la stibine oxyde le fer de l'hémoglobine (Hb, Fe^{2+}), la transformant en méthémoglobine (Hb, Fe^{3+}) incapable de transporter le dioxygène. Il en résulte des troubles nerveux (maux de tête), une grande faiblesse générale (asthénie), puis par suite d'une atteinte rénale, l'apparition de sang dans les urines (hématurie) et en final, un blocage rénal léthal. Ce sont ces symptômes qui avaient été retenus par diverses organisations qui les ont confondus avec ceux du trioxyde d'antimoine dont la cible principale est le tractus gastro-intestinal [4-6].

Toxicité à long terme

Que ce soit en expérimentation animale ou chez les travailleurs, l'exposition prolongée à des poussières de composés trivalents de l'antimoine (oxyde, sulfure) produit une irritation des voies aériennes supérieures (rhinite, laryngite, trachéite) et une inflammation du tractus broncho-pulmonaire suivie d'une fibrose entraînant une pneumoconiose stibiée (stibiose). Des atteintes cardiovasculaires sont fréquentes (myocardie, hypertension, arythmie...). Parfois sont observés des troubles digestifs (gastro-entérites) et nerveux (céphalées, atteintes psychologiques...). Tous ces symptômes n'ont rien de caractéristique, ce qui rend difficile l'identification de l'implication directe des composés de l'antimoine.

Récemment, plusieurs études ont été entreprises pour déterminer l'activité génotoxique des composés de l'antimoine, dans ces pathologies. Selon le CIRC, malgré l'absence de réponse avec la plupart des tests de mutagenèse, les résultats positifs de cancers bronchiques en expérimentation animale ont permis de classer le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) parmi les composés cancérigènes possibles chez l'Homme (groupe 2B) [7].

En ce qui concerne l'activité reprotoxique, Choe *et coll.* ont en évidence en 2003 que l'antimoine ($SbCl_3$) avait une activité œstrogénique proche de celle du cadmium et est de ce fait un perturbateur endocrinien indéniable, qu'il serait nécessaire de prendre en considération [19].

Impact sur l'environnement

L'impact de l'antimoine sur l'environnement reste à découvrir. Un autre point commun avec l'arsenic est son omniprésence dans l'environnement, surtout dans le sol, mais néanmoins en quantité moindre [20]. Comme pour beaucoup d'autres éléments, les apports de l'antimoine sont soit d'origine naturelle (volcans...), soit liés aux activités

humaines, en particulier celles correspondant à la circulation automobile et à la métallurgie.

Globalement dans un environnement non pollué, sa concentration n'excède pas 1 µg/L, soit 0,01 mg/L.

En général, le taux d'antimoine dans les fleuves ou les rivières est dû au reflet de l'activité industrielle de la région concernée. Ainsi, dans certaines régions métallurgiques de l'Asie centrale (Ouzbékistan), son taux dans l'eau peut être augmenté jusqu'à atteindre 10 mg/L. Il en est de même pour certains terrains minéraliers, par exemple en Allemagne, où la teneur du sol en antimoine est de l'ordre de 500 mg/kg.

En ce qui concerne la France, il y a toujours eu une petite production d'antimoine (de l'ordre de 500 t/an), mais insuffisante pour nos besoins industriels actuels. Il faut remarquer qu'on ne dispose que de peu d'information sur le degré de contamination des terrains miniers et des nappes souterraines environnantes (Limousin, Auvergne, Cévennes, Aude...), et personne ne semble s'en soucier. Il en est de même des données concernant les taux d'arsenic et d'antimoine rencontrés dans les légumes cultivés à proximité de ces sites miniers laissés à l'abandon (extraction du plomb, du zinc, de l'argent, de l'or...).

À partir des milieux aquatiques, sauf exception (algues vertes type chlorélla), il ne semble pas que l'antimoine s'accumule dans les organismes vivants.

Comme signalé précédemment à partir des sols pollués, divers végétaux (lichens, épinards, vignes, arbres fruitiers...) peuvent facilement concentrer l'antimoine [21]. Ainsi des épinards cultivés sur un sol contaminé (de l'ordre de 500 mg/kg) peuvent en accumuler jusqu'à 400 mg/kg.

Par ailleurs, tout comme pour l'arsenic, divers micro-organismes du sol (champignons, bactéries) peuvent biométhyliser les composés trivalents de l'antimoine et former par exemple de la triméthylstibine ($(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$), qui va se volatiliser dans l'atmosphère [22-23].

En fait dans l'atmosphère, l'antimoine est surtout émis sous forme d'oxydes (entre 1 et 50 ng/m³) à partir de la circulation automobile, des volcans et des usines métallurgiques, voire autour des aéroports. On estime qu'environ 38 tonnes d'antimoine sont émises chaque année suite aux activités humaines, la circulation automobile y contribuant pour près de la moitié.

Dans l'atmosphère, la demi-vie du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) se situe entre 1,9 et 3,2 jours et il peut, grâce aux poussières aériennes, se propager sur de longues distances. Ainsi à partir de l'Europe du Nord, il a été estimé qu'environ 4 tonnes d'antimoine se déposent par an sur le continent arctique... Espérons que les ours blancs soient moins sensibles à cet élément que les moines du bon père Basile Valentin [8, 10] !

L'évaluation des risques toxiques doit être revue

En milieu professionnel

Le manque d'études approfondies sur la toxicité de l'antimoine et de ses composés rend difficile une évaluation précise des risques toxiques, d'autant plus que beaucoup de données, par ailleurs contradictoires, concernent l'antimonyl-tartrate de potassium, qui correspond à l'émétique (*figure 2*).

En ce qui concerne le milieu professionnel, une valeur limite d'exposition de 0,5 mg/m³ (soit 0,1 ppm en antimoine) semble faire l'unanimité auprès de toutes les instances

gouvernementales (États-Unis, Europe...). Cette unanimité paraît d'autant plus surprenante que cette valeur limite concerne aussi bien un redoutable toxique aigu comme le trihydrure d'antimoine (stibine), dont la cible principale est le globule rouge, que les composés cationiques trivalents (Sb_2O_3 , Sb_2S_3 ...) ou pentavalents (Sb_2O_5 , Sb_2S_5 ...) dont la toxicité aiguë, par exemple pour ces derniers, est négligeable.

On ne peut que rester perplexe devant de telles évaluations, qui n'ont manifestement pas pris en considération la nature des espèces chimiques concernées de l'antimoine [13]. Or cette valeur unique de 0,5 mg/m³ a été retenue suite à une évaluation en milieu professionnel datant de 1953 [24]. Il est heureux qu'une étude ultérieure en 1966, il y a donc 45 ans, ait montré que pour des travailleurs exposés à des poussières de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) à une concentration de 0,5 mg/m³, on n'observe pas de modification radiologique au niveau du tractus pulmonaire [25]. À cette concentration par contre, ce produit entraîne des ulcérations cutanées.

Il paraît donc évident qu'une réévaluation de la valeur limite en milieu de travail est nécessaire, et ceci en tenant compte de la grande différence de toxicité entre les composés cationiques de l'antimoine et ses dérivés anioniques trivalents (stibine...).

Pour l'exposition alimentaire

Dans la dernière étude publiée par l'ANSES sur l'exposition alimentaire aux substances chimiques (EAT2 2011), 34 % des échantillons alimentaires présentent une teneur en antimoine supérieure à la LOQ. Les plus fortes teneurs moyennes sont retrouvées dans les sucres et dérivés, le chocolat et les entremets (de 3 à 8 µg/kg). Les autres groupes d'aliments à teneurs significatives sont les mollusques et crustacés, compotes et fruits cuits, et condiments et sauces. Les principaux contributeurs à l'exposition à l'antimoine chez les adultes sont les boissons chaudes autres que le café (13 %) ; chez les enfants, ce sont les pâtisseries et gâteaux (11 %).

L'exposition alimentaire moyenne de la population française à l'antimoine s'élève à 0,04 µg/kg pc/jour chez les adultes et 0,05 µg/kg pc/jour chez les enfants, pouvant aller jusqu'à 0,10 µg/kg pc/jour pour les consommateurs les plus exposés.

La valeur toxicologique de référence (VTR) proposée par l'OMS est de 6 µg/kg pc/jour. Les expositions alimentaires sont donc très inférieures (en moyenne d'un facteur 10) à la VTR, et les conclusions de l'ANSES sont que le risque lié à l'exposition à l'antimoine ne constitue pas un problème de santé publique. Cependant, comme le reconnaît l'ANSES, la VTR manque de robustesse devant le peu d'études approfondies sur la toxicité de l'antimoine et de ses composés par voie orale à long terme. Un élément d'évaluation complémentaire des risques nous est donné par l'étude des biomarqueurs d'exposition chez l'homme. Le rapport récent de l'Institut de veille sanitaire donnant les premiers résultats sur les mesures de l'antimoine dans les urines sur un échantillon représentatif de la population française (rapport ENNS 2011) indique un niveau moyen de 0,075 µg/g de créatinine et 0,25 µg/g créat. pour le 95^e percentile. Si on prend en compte la valeur critique sanitaire de 0,26 µg/g créat., on observe que 5 % de la population dépasse cette valeur critique. Signalons que la mesure de la dose interne chez l'homme est le reflet de l'ensemble des vecteurs d'exposition, pas seulement alimentaires.

En conclusion

Conclure sur la réelle toxicité de l'antimoine est certainement prématuré. L'antimoine est un élément si proche de l'arsenic qu'il est facile de les confondre, et certains ne s'en privent pas.

Si chaque élément à sa spécificité, un point essentiel les sépare. En effet, de nombreux nutritionnistes considèrent l'arsenic comme un oligo-élément indispensable, même si son rôle reste encore bien mystérieux. Par contre, tout comme le mercure ou le plomb, l'antimoine n'a semble-t-il que des effets néfastes, c'est donc un élément trace toxique... mais pas pour autant un métal « lourd », dénomination attribuée à l'antimoine par certains ! Ceci à son importance, en particulier dans leur rôle respectif vis-à-vis des organismes vivants.

Si l'on peut admettre la présence d'arsenic (qui existe parfois en concentration non négligeable) dans certaines eaux naturelles d'origine volcanique, par contre celle d'antimoine ne peut que constituer une contamination et il serait raisonnable de l'éviter au maximum. D'autant plus que des solutions existent. En ce qui concerne les eaux minérales embouteillées, si le remplacement du PVC par le PET a entraîné une réduction drastique des migrations de composés organiques (MCV, phtalates), l'antimoine qui sert de catalyseur à la réaction de polymérisation peut migrer dans l'eau. Si cette migration est en général inférieure à 1 µg/L (limite réglementaire : 5 µg/L), une démarche est entreprise par les opérateurs pour substituer le catalyseur à base de trioxyde d'antimoine par un composé moins agressif, par exemple le dioxyde de titane (TiO₂), comme le font déjà les Japonais. D'autres plastiques, comme le polypropylène préparé sans catalyse à base d'antimoine, semblent bien adaptés aux usages alimentaires.

L'ensemble des données toxicologiques et des résultats d'évaluation des risques appellent à une actualisation des valeurs réglementaires. La VTR doit être mieux précisée, certaines valeurs limites comme celle retenue pour l'eau devraient être ramenées de 5 à 2 µg/L.

Par ailleurs, la valeur limite de l'antimoine dans l'eau de consommation devrait être revue à la baisse au niveau européen, comme l'a déjà fait le Japon. De même en ce qui concerne le risque lié à l'exposition à l'antimoine et à ses composés en milieu de travail, une réévaluation de la norme, qui est actuellement de 0,5 mg/m³, devrait certainement aller vers son abaissement.

Connu depuis des millénaires, l'antimoine, après avoir fait s'émerveiller des générations d'alchimistes, continue d'intriguer. En effet, sa spéciation ainsi que son comportement biochimique, lesquels semblent proches de ceux de l'arsenic, demeurent malgré tout bien mystérieux et demanderaient à être mieux pris en considération. Ceci devrait constituer un champ d'investigation passionnant pour les chercheurs en toxicologie fondamentale, mais encore faudrait-il que la recherche en France développe cette spécialité qui, selon les lanceurs d'alerte de ce domaine, est actuellement à l'agonie et en voie de quasi-disparition !

Espérons malgré tout que sous l'impulsion européenne de REACH, la toxicologie française sorte enfin de sa léthargie chronique.

Une version actualisée de cet article sera consultable sur le site Internet de l'Association Toxicologie-Chimie (<http://atctoxicologie.free.fr>).

Références

- [1] Shotyk W., Krachler M., Chen B., Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers, *J. Environ. Monit.*, **2006**, 8(2), p. 288.
- [2] European Union Council Directive on the quality of water intended for human consumption 98/83/EC, *Official Journal*, 3 nov. **1998**, L330, p. 32.
- [3] US EPA, United States Environmental Protection Agency, Toxic Release Inventory, Washington DC, Doc 810-F, 94-001, **1999**.
- [4] De l'antimoine dans l'eau embouteillée. Un PET de travers !, *Agir pour l'Environnement*, CNIID, 23 mars **2006**.
- [5] De l'antimoine dans les eaux minérales, *Silence*, **2006**, 335, p. 44
- [6] Eaux minérales, soupçons sur la bouteille, *Que Choisir*, **2006**, 437, p. 11.
- [7] Some organic solvents, resin monomers and related compounds, pigments and occupational exposures in paint manufacture and painting, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, International Agency for Research on Cancer, Lyon, **1989**, 47, p. 291.
- [8] Mascherpa G., La querelle de l'antimoine et la victoire de la chimie. Parties I et II, *L'Act Chim.*, avril **1982**, p. 45 et mai **1982**, p. 45.
- [9] Bencze K., Antimony, *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*, H. Seiler, A. Sigel, H. Sigel (eds), Marcel Dekker, **1994**, p. 224.
- [10] Bourzat J.-D., La saga de l'antimoine, *L'Act Chim.*, **2006**, 293, p. 40.
- [11] Bothorel P., L'antimoine, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XI, P. Pascal (ed), Masson, **1958**, p. 495.
- [12] Ulrich N., Speciation of antimony, *Handbook of Elemental Speciation*, Tome II, R. Cornelis (ed), John Wiley and Sons, **2005**, p. 47.
- [13] Picot A., Proust N., Toxicochimie des produits minéraux : importance de la spéciation, *Encyclopédie Médico-Chirurgicale (EMC)*, Toxicologie Pathologie professionnelle, Elsevier, à paraître.
- [14] Rish M., Antimony, *Elements and their Compounds in the Environment*, Vol 2, E. Merian, M. Anke, M. Ihmat, M. Stoeppeler, Wiley-VCH, **2004**, p. 659.
- [15] Gebel T., Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology, *Chem. Biol. Interact.*, **1997**, 107, p. 131.
- [16] van der Voet G.B., Antimony and antimony compounds - Evaluation of the carcinogenicity and genotoxicity, *Descos*, à paraître.
- [17] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), *Toxicological profile for antimony and compounds*, US Department of Health and Human Services, **1992**, p. 1.
- [18] Berg J.E., Skyberg K., Antimony, *The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals*, Arbete och Hälsa, Solna, **1998**, Tome 123, p. 1.
- [19] Choe S.-Y., Kim S.-J., Kim H.-G., Lee J.H., Choi Y., Lee H., Kim Y., Evaluation of estrogenicity of major heavy metals, *The Science of the Total Environment*, **2003**, 312, p. 15.
- [20] Filella M., Belzile N., Chen Y.-W., Antimony in the environment: a review focused on natural waters, *Earth-Science Reviews*, **2002**, Part I, Occurrence, 57(1), p. 125 ; Part II, Relevant solution chemistry, 59, p. 265.
- [21] Hammel W., Debus R., Steubing L., Mobility of antimony in soil and its availability to plants, *Chemosphere*, **2000**, 41(11), p. 1791.
- [22] Antimoine et ses dérivés, *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS, mars **2006**, p. 1.
- [23] Gürleyük H., Van Fleet-Stalder V., Chasteen T., Confirmation of the biomethylation of antimony compounds, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, 11, p. 471.
- [24] Rene L.E., Antimony poisoning in industry, *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, **1953**, 7, p. 99.
- [25] Taylor P.J., Acute intoxication from antimony trichloride, *Br. J. Ind. Med.*, **1966**, 23, p. 318.



A. Picot

André Picot, directeur de recherche honoraire au CNRS, est expert français honoraire auprès de l'Union européenne pour les Produits chimiques en milieu de travail (SCOEL, Luxembourg) et président de l'Association Toxicologie-Chimie*.



J.F. Narbonne

Jean François Narbonne est professeur de toxicologie à l'Université Bordeaux 1 et expert à l'ANSES**.

* Association Toxicologie-Chimie, MDA 10, 206 quai de Valmy, F-75010 Paris.

<http://atctoxicologie.free.fr/>

Courriel : atctoxicologie@free.fr

** Courriel : jean-francois.narbonne@u-bordeaux1.fr

Les lubrifiants



L'histoire de la lubrification remonte à l'Antiquité lorsqu'il s'agissait de mieux maîtriser les frottements, mais on pourrait dire que c'est lors de la révolution industrielle que son développement a été scellé. Toutefois, la science des frottements, ou tribologie, n'a acquis ses lettres de noblesse que récemment, au milieu des années 60.

Le lubrifiant est associé aux éléments en mouvement que l'on veut protéger des agressions telles que l'usure, le grippage, l'oxydation... ou pour lesquels il s'agit de rendre le fonctionnement ou la manipulation plus faciles, plus agréables et sûrs. Si l'on se recentre sur la problématique transport, le lubrifiant (tout comme le carburant) est un produit rendu excessivement banal alors qu'il doit répondre à des exigences très variées en fonction de la cible à laquelle il est destiné : très basse ou très haute température, pression extrême, propriétés maintenues sur de très longues périodes en conditions de fonctionnement très sévères... Le lubrifiant peut aussi prendre des états physiques différents : liquide (formulé à partir de bases d'origine végétale, minérale ou synthétique), semi-solide ou plastique tel que les graisses et les cires, ou solide ; il peut être à usage perdu (huile pour moteur deux temps, huile de tronçonneuse). Un lubrifiant se qualifie pour une application déterminée par les propriétés requises pour son emploi et dans ce registre, le moteur thermique qui équipe nos véhicules est vraisemblablement l'une des applications les plus complexes, en permanente évolution. C'est vers cette application que cette fiche va se focaliser. Le lubrifiant est donc confronté à des conditions tribologiques difficiles qui en font un produit de haute technologie.

Cahier des charges d'utilisation et nouveaux challenges

D'une manière générale, les lubrifiants pour moteurs répondent à des classifications, des spécifications et des cahiers des charges provenant d'organismes nationaux ou internationaux de constructeurs d'automobiles et parfois de grands utilisateurs comme les armées. De tous les mécanismes, les moteurs thermiques sont certainement les plus difficiles à lubrifier. En effet, ils fonctionnent dans des conditions et des ambiances très variables (vitesse de rotation du moteur élevée, combustion incomplète du carburant, milieux poussiéreux donc abrasifs...), avec des exigences de performance très strictes et des contraintes de plus en plus sévères liées aux évolutions technologiques nécessaires pour répondre aux exigences des réglementations : températures de fonctionnement de plus en plus élevées, conditions de circulation de plus en plus sévères, réduction de la consommation de carburant en diminuant les pertes par frottement (huiles « économiseuses »), maintien de l'efficacité des systèmes de dépollution des véhicules (pour les moteurs à essence : catalyseur trois voies, pour les moteurs diesel : catalyseur d'oxydation, filtre à particules, catalyseur pour éliminer les oxydes d'azote...), accroissement des intervalles de vidanges, lubrifiant commun pour moteur essence et moteur diesel, agrément d'utilisation, évolution des carburants et des matériaux.

Propriétés et caractéristiques

La description d'un lubrifiant est toujours difficile car elle inclut une énumération de propriétés et de caractéristiques

fastidieuse mais indispensable. Nous nous focaliserons ici sur quelques caractéristiques très importantes :

- *la viscosité* : c'est certainement la propriété la plus importante car elle détermine l'essentiel des pertes par frottement et l'épaisseur des films d'huile (notion clé en lubrification). De plus, la viscosité d'une huile décroît très rapidement avec la température et cette évolution est représentée par l'indice de viscosité (ou « viscosity index »). Par ailleurs, la classification SAE* prend en compte différents critères de viscosité à froid et à chaud : il y a ainsi onze grades répartis entre six grades hiver (notés W pour « winter ») et cinq grades été.

Une huile ne répondant qu'à un grade de viscosité à chaud ou à froid est dite monograde (SAE 10W, SAE 30...); celle qui répond à la fois aux limites de viscosité d'un grade à froid et d'un grade à chaud est dite multigrade (0W-30, 5W-40...). La tendance actuelle est de s'orienter vers des lubrifiants de plus faible grade à froid afin de réduire les pertes par frottement lors des démarrages à froid et diminuer ainsi la consommation de carburant, paramètre directement lié aux rejets de CO₂ des véhicules.

- *les propriétés d'écoulement à basse température*, caractérisées notamment par le point d'écoulement et la température de pompabilité ;
- *la résistance à la corrosion et à l'oxydation* ;
- *les propriétés de frottement* ;
- *les propriétés anti-usure* ;
- *les propriétés liées à une action chimique* : neutralisation de l'acidité provenant des mécanismes d'oxydation, dispersion des éléments indésirables, résistance à l'hydrolyse.

Formulation des lubrifiants

La particularité des lubrifiants repose sur un mode de formulation qui requiert une très large palette de constituants :

- les *huiles de base* qui représentent la plus grande quantité du produit fini ;
- des *additifs* qui sont très nombreux et variés et dont les quantités relatives vont être fonction des cibles d'utilisation et de performances. La quantité d'additifs dans un lubrifiant pour moteurs thermiques fini commercial est d'environ 25 % selon l'application et la sévérité du service.

Les huiles de base

- La grande majorité des bases lubrifiantes sont les huiles minérales extraites des coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole. Ces bases subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend de l'origine du pétrole brut et de la qualité recherchée, et elles sont constituées d'un très grand nombre d'hydrocarbures dépendant de l'origine du brut et de petites quantités d'impuretés : composés azotés, soufrés, oxygénés. Notons que dans ce « pool », des huiles usagées récupérées et régénérées peuvent être introduites.

- Les huiles de synthèse ou bases synthétiques proviennent de synthèses chimiques de différentes natures : polymérisation, addition d'un produit sur un autre – alkylation, estérification... Il existe une très grande variété de bases synthétiques (comme les polyalphaoléfinés ou PAO). Leur contribution à la formulation des lubrifiants va en augmentant. Leur stabilité et leur comportement en température sont notamment avancés comme des



propriétés améliorées vis-à-vis des huiles minérales. On parle parfois de lubrifiant semi-synthétique : il s'agit dans ce cas d'une association des deux types de bases décrites ici.

• Les bases d'origine végétale suscitent toujours un certain intérêt dans le contexte de diversification des ressources, de recherche de substituts à faible empreinte environnementale et/ou biodégradables. Toutefois, en raison des propriétés intrinsèques des huiles végétales telles que l'huile de colza – faible stabilité à l'oxydation dans des conditions de température élevée –, leurs applications sont limitées à des lubrifiants en usage perdu et peu contraignant.

Les additifs

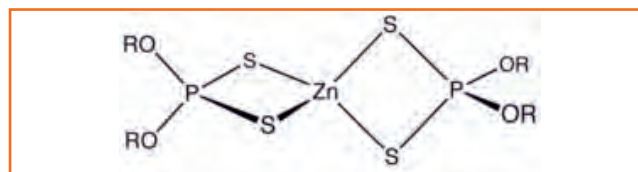
Comme cela a été évoqué précédemment, les additifs sont l'élément clé de la formulation des lubrifiants : ils permettent de renforcer et d'apporter les propriétés que les bases ne possèdent pas. Ce sont des produits chimiques synthétisés par des industriels spécialisés qui travaillent en étroite collaboration avec les raffineurs et les constructeurs d'automobiles, de poids lourds... Pour les applications moteur, les additifs ne sont jamais utilisés seuls : on introduit un ensemble d'additifs appelé paquet. La formulation finale peut comporter jusqu'à vingt additifs. Par ailleurs, certains additifs n'auront qu'une fonction alors que d'autres seront multifonctionnels. Bien entendu, dans ce second cas, la complexité des structures sera beaucoup plus importante. Les additifs sont donc développés pour améliorer des performances ou éliminer des problèmes rencontrés lors de l'utilisation du moteur thermique. Se livrer à un inventaire détaillé des différentes structures chimiques et fonctions des additifs est bien sûr possible, mais dépassera très rapidement le cadre de cette fiche. Je propose de cerner les additifs par fonction et mission. Ainsi, on séparera les additifs à action physique et physiologique des additifs à action chimique.

Les premiers sont des additifs qui :

- vont agir directement physiquement dans la masse du lubrifiant : les additifs épaississants, améliorant l'indice de viscosité ou le point d'écoulement, les colorants ;
- vont agir aux interfaces liquides-solides : les additifs détergents, dispersants, antirouille et anticorrosion, réducteur ou modificateur de frottement ;
- vont agir aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz : les additifs désémulsifiants, dispersants ;
- vont avoir des actions physiologiques : ce sont principalement les additifs biocides mais ils ne concernent pas les lubrifiants automobiles.

Les seconds sont des additifs qui vont agir chimiquement soit dans la masse du lubrifiant : additifs antioxydants, antiacides pour neutraliser les composés acides se formant lors de l'utilisation du moteur, ou par action chimique au niveau des surfaces métalliques : inhibiteur de corrosion, anti-usure notamment.

Un large spectre de composés chimiques est ainsi utilisé avec notamment des composés organométalliques et des produits chimiques contenant des hétéroatomes. Parmi les plus connus et universellement utilisés, on citera les additifs anti-usure de type dialkyldithiophosphates de zinc (ZnDTP) qui contiennent du soufre, du phosphore et du zinc (R : alkyl) :



L'évolution des lubrifiants

Les constructeurs d'automobiles de tourisme et utilitaires établissent des spécifications pour les huiles destinées au remplissage des carters moteurs. Certains constructeurs dressent un cahier des charges spécifique d'exigence de performance (caractérisé par un ensemble d'essais moteur, soit standardisé, soit maison) qui vient en plus des spécifications des organismes internationaux tels que l'Association des constructeurs européens d'automobiles (ACEA). Par ailleurs, les enjeux environnementaux et écologiques liés à l'amélioration de la qualité de l'air conduisent les constructeurs à mettre en œuvre des solutions technologiques telles que le recyclage des gaz d'échappement (EGR) pour réduire les oxydes d'azote, le traitement catalytique des gaz d'échappement, la filtration des particules et le piégeage des hydrocarbures imbrûlés et/ou des oxydes d'azote. Ces contraintes accroissent la sensibilité à l'encrassement (EGR) ou demandent des technologies sensibles aux impuretés des gaz d'échappement qui deviennent des poisons pour ces systèmes de dépollution. L'exemple du soufre est le plus largement cité : il provient soit du carburant (sa teneur est limitée depuis 2009 à 10 ppm dans les essences et les gazoles pour en réduire l'impact sur la dépollution), soit du lubrifiant. Il faut donc réduire tout empoisonnement des systèmes de dépollution par les rejets liés au lubrifiant. C'est ainsi que de nouvelles familles d'additifs sont développées : les additifs « low SAPS » (« signifiant low sulfated ashes, phosphorus and sulphur ») qui offrent des performances équivalentes mais en réduisant l'impact sur le vieillissement du système de dépollution. Enfin à l'inverse, la mise en œuvre des systèmes de dépollution peut impacter le vieillissement du lubrifiant avec pour conséquence une possible réduction des intervalles de vidange. De nouvelles familles de lubrifiants devront être étudiées pour maintenir les intervalles préconisés précédemment.

Conclusion

Le lubrifiant est un élément clé du fonctionnement et de la longévité des moteurs. L'évolution des technologies actuellement en cours pour réduire la consommation de carburant et les émissions de polluants demande un travail de développement permanent pour obtenir des lubrifiants de haute technicité. Raffineurs, chimistes spécialistes des additifs et constructeurs poursuivent donc leurs efforts communs pour atteindre ces objectifs de performances de plus en plus contraignants mais incontournables.

* Classification SAE : classification « en grades », d'après leur viscosité, des huiles pour moteurs, établie par la Society of Automotive Engineers.

Pour aller plus loin

- Ayel J., *Lubrifiants pour moteurs thermiques*, Techniques de l'Ingénieur, **2003**.
- Sillion B., Les lubrifiants pour automobiles : pour le bon fonctionnement et la longévité des moteurs, *L'Act. Chim.*, oct. **2003**, p. 3.
- Site Internet Castrol : www.castrol.com/castrol/castrolhomepage.do?categoryId=3125

Cette fiche a été préparée par **Xavier Montagne**, directeur adjoint de la direction scientifique d'IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex. Courriel : xavier.montagne@ifpen.fr

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton. Cette nouvelle rubrique, lancée dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, a pour but de mieux faire comprendre l'apport de la chimie dans notre vie quotidienne (hygiène, habitat, confort, santé...) grâce à des fiches courtes, utilisables notamment par les professeurs de l'enseignement secondaire. N'hésitez pas à proposer votre contribution (contact : bleneau@lactualitechimique.org) !



Livres



Les mousses Structure et dynamique

I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias,
F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer,
A. Saint-Jalmes
278 p., 32,50 €
Belin, 2010

Une forte école française de la physique et de la physico-chimie des mousses s'est structurée depuis deux décennies sous l'impulsion initiale de Pierre-Gilles de Gennes, et notamment à travers le GdR « Mousses » du CNRS. Ce livre très didactique fait un point complet des connaissances, y compris acquises récemment, sur ce domaine fascinant de la « matière molle ». Le premier chapitre, « À quoi sert une mousse ? », présente un inventaire non exhaustif, mais bien entendu foisonnant, de l'importance des mousses dans notre vie quotidienne, nos procédés technologiques et notre environnement. L'ingénieur chimiste y retrouvera nombre de ses repères et une forte motivation pour adjoindre ce digeste manuel au petit nombre de ses « handbooks » souvent consultés. Suit la description des mousses à l'équilibre, celle de leur évolution temporelle, de leur rhéologie, et enfin la présentation des techniques d'études expérimentales et numériques des mousses.

Chaque chapitre est assorti d'une bibliographie spécifique très complète. Une table des notations et un index viennent en fin de volume. Une douzaine de spectaculaires photographies en couleur sont réunies dans un cahier central. Des expériences plus ou moins simples à réaliser et des exercices sont proposés en fin de chapitres : avis aux amateurs, et aux enseignants...

Il reste à souhaiter que nos chimistes experts es agents moussants, stabilisants ou anti-moussants emboîtent bientôt le pas aux physiciens, et sous l'éclairage de ces derniers, nous livrent une rationalisation approfondie des relations structure-propriété dans ce domaine.

Hervé Toulhoat



Quelles sont les ressources de la chimie verte ?

S. Sarrade
196 p., 15 €
EDP Sciences, 2008

Ce livre traite un sujet d'actualité : les ressources de la chimie verte. L'auteur rappelle dans son introduction l'effet médiatique des catastrophes industrielles et l'image dégradée de la science et de l'industrie qui ont amené la réflexion sur le développement durable et l'expression des douze principes de la chimie verte de Paul T. Anastas et John C. Warner.

Dans les deux premiers chapitres, on rappelle que tout est chimie, et la description apocalyptique d'Armand Lattes d'un monde sans chimie sert d'introduction pour montrer comment la chimie, dans plusieurs préoccupations universelles – la nourriture, l'eau potable, la santé, la beauté... – a su valoriser, protéger, conserver, voire se substituer à la nature. Suit alors une description brève des grands domaines de la chimie. L'auteur pose *de facto* la question d'une « évolution sans révolution ? », à la lumière de la toxicité de certains produits, d'incidents médicamenteux, d'incertitudes sur les nanomatériaux, des accidents de Seveso et de Bhopal. Pour répondre aux angoisses sociologiques et psychologiques des sociétés évoluées, la solution proposée est « la chimie verte ». Sont alors décrits les grands concepts de base : économie des matières premières, solvants propres, meilleur rendement énergétique, minimum de déchets et les douze principes de la chimie verte avec des exemples concrets. S'y ajoutent les douze principes de l'ingénierie verte moins connus qui apparaissent plus comme des réflexions de bon sens pour le génie chimique que des nouveautés conceptuelles. Pour conclure cette première partie, on montre que la dimension environnementale, économique et sociale nous concerne tous.

La seconde partie débute par l'approfondissement des grands concepts :

- Utiliser au mieux les matières premières : comme outils de référence, c'est la membrane et les procédés membranaires avec leurs applications, notamment par l'ultrafiltration, à l'alimentation et au dessalement de l'eau de mer qui sont cités.

- Utiliser des solvants propres : on rappelle

les propriétés polaires ou apolaires des fluides supercritiques sous haute pression. Le plus utilisé reste le CO₂ qui, bien que gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, peut être utilisé avec profit dans l'alimentaire, la décaféination bien sûr, mais aussi l'extraction des arômes essentiels du houblon pour les brasseurs et l'élimination du trichloroanisole (TCA) des bouchons de liège responsable de la pollution gustative des vins. L'imprégnation par le CO₂ remplace aussi certains composés organiques.

- Améliorer les rendements énergétiques : sont rapportés les principes du pot catalytique et du filtre à particules. On souligne aussi que les productions d'éthanol ou ETBE ainsi que des esters d'huile végétale EEHV et EMHV sont fortement encouragées en Europe, mais que les faibles gains en GES et la concurrence avec les productions vivrières rendent souhaitable une voie parallèle par la gazéification de la biomasse par exemple. Un retour aux membranes avec la chimie de la pile à combustible PEMFC, à condition que l'hydrogène ne soit pas produit par « stream-cracking », et SOFC à condition de trouver des membranes céramiques fiables, termine cette brève revue des énergies alternatives.

- Produire des quantités minimales de déchets : l'auteur rappelle ici les propriétés d'oxydation de l'eau supercritique pour le traitement des effluents comportant des composés CHON ainsi que pour le retraitement des polyéthylène téréphtalates (PET).

- Diminuer l'impact des activités sur l'environnement. Plusieurs exemples illustrent le chapitre : la substitution des CFC par le CO₂, les mousses de décontamination et anti-incendies économes en eau mais comportant des dérivés halogénés, les micro-réacteurs qui grâce à la microfluidique réduisent en taille les unités et le stockage de composés instables.

Le dernier chapitre et la conclusion sont un hymne à la chimie verte et montrent comment par les directives européennes, les protocoles internationaux de Montréal, de Rio et de Kyoto, les gouvernements prennent conscience d'activités industrielles plus durables. Pour la chimie, les procédures REACH peuvent pour l'Europe à la fois préserver et améliorer la compétitivité de l'industrie. Bien sûr, les limitations à la chimie verte sont réelles, ne serait-ce que les limitations économiques ; on rappelle cependant avec enthousiasme que « chemist have solutions ». Le livre se termine par un lexique très complet des termes chimiques et des abréviations.

Voilà un bon livre, accessible à tous, chimistes et non-chimistes, étudiants et ingénieurs. Il fait un peu trop la part belle aux méthodes membranaires et aux fluides supercritiques, mais ce sont des domaines que l'auteur maîtrise parfaitement.

Jean-Claude Bernier

Ndlr : cet ouvrage avait été sélectionné et nommé à la 24^e édition des prix Roberval.

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° 932 (mars 2011)

- Enquête policière, par S. Marinucci de Reguardati.
- Autour du 2-naphtol, par E. Martinand-Lurin, R. Grüber, J. Delaire.
- La classification périodique : un dossier par semaine, par M. Izbicki.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

18-20 mai 2011



Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

Nantes

• www.sfhst.org

18-21 mai 2011

**EC2E2N 2011 conference
Higher education in chemistry in Europe**

Bratislava (Slovaquie)

• www.fns.uniba.sk/?ec2e2n_2011

19-21 mai 2011



Chimie et terroir 2011

Beaune

• <http://chimieterroir.u-bourgogne.fr>

24-27 mai 2011



27^e JIREC-14^e MIEC

Orsay

Thèmes : « La chimie et le vivant » et « Logiciels et ressources libres pour l'enseignement de la chimie ».

• www.miec-jirec-2011.u-psud.fr

25-27 mai 2011

7th French-Japanese seminar on fluorine in material chemistry and electrochemistry

Brissac

• www.fjsf-lemans2011.fr

27 mai 2011

Journée scientifique à la mémoire de Pascal Le Floch

Palaiseau

Thème : Du ligand au complexe - Aspects expérimentaux et théoriques.

• www.dcpolytechnique.fr/pascal/accueil/index.htm

6-8 juin 2011

CESIO 2011

8th World surfactant congress

Vienne (Autriche)

• www.cesio-congress.eu

9 juin 2011



Journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes

Chambéry

• scf.ra2011@ircelyon.univ-lyon1.fr

20-24 juin 2011

Isotopes 2011

Gréoux-les-Bains

• <http://isotopes.univ-nantes.fr>

21-24 juin 2011



CHMC 2011

Renouveler le patrimoine de la chimie au XXI^e siècle

Paris

• www.chmc2011.fr

22-26 juin 2011

EYIC

5th European young investigator conference

Slubice (Pologne)

• www.chemie.uni-erlangen.de/eyic

23 juin 2011

Nouvelles stratégies thérapeutiques

1^{ère} Journée scientifique du médicament

Grenoble

• <http://dpm.ujf-grenoble.fr/jsm/accueil.html>

28 juin-2 juillet 2011



France-Japan coordination chemistry symposium

Rennes

• www.france-japan-coordchem2011.univ-rennes1.fr

3-7 juillet 2011



EuCOMC XIX

EuCheMS international conference on organometallic chemistry

Toulouse

• www.eucomc2011.org

3-7 juillet 2011

6-ISMSC

6th International symposium on macrocyclic and supramolecular chemistry

Brighton (Royaume-Uni)

• www.ISMSC2011.org

3-8 juillet 2011

EuroCarb 16

16th European carbohydrate symposium

Sorrente (Italie)

• www.eurocarb2011.org

3-8 juillet 2011

ISNA 14

14th International symposium on novel aromatic compounds

Eugene (OR, États-Unis)

• www.isna14.org

4-7 juillet 2011

MC10

10th International conference on materials chemistry

Manchester (Royaume-Uni)

• www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/MC10/index.asp

4-8 juillet 2011

21^e Congrès de la Société Française de Physique

Bordeaux

• www.u-bordeaux1.fr/sfp2011

4-8 juillet 2011

JE 2011

Journées d'électrochimie

Grenoble

• www.je2011.fr

5-8 juillet 2011

ISACS 4

International symposia on advancing the chemical sciences

Boston (États-Unis)

Thème : Challenges in renewable energy.

• www.rsc.org/ConferencesAndEvents/ISACS/RenewableEnergy/Home.asp

5-8 juillet 2011

IMAMPC 2011

International meeting on atomic and molecular physics and chemistry

Rennes

• www.ipr.univ-rennes1.fr/imampc2011

6-8 juillet 2011

Euro food chem XVI

Gdansk (Pologne)

Thème : Translating food chemistry to health benefits.

• www.eurofoodchemxvi.eu

6-8 juillet 2011

RICT 2011

47th International conference on medicinal chemistry

Lyon

• www.sct-asso.fr/medchem/RICT2011_Lyon.pdf

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

Remise des Prix SCF

Lundi 2 mai 2011, Marseille

Tous les lauréats des Prix SCF 2010 seront présents à Marseille pour cette cérémonie. En plus des exposés de Markus Antonietti (Prix franco-allemand G. Wittig-V. Grignard), Guy Bertrand (Prix A.-J. Le Bel), Bruno Chaudret (Prix P. Süe), Marie-Claire Hennion (Prix A.-J. Le Bel) et Carmen Najera (Prix franco-espagnol), le professeur Uwe Meierhenrich (Université Nice Sophia Antipolis) prononcera une conférence générale sur « *Les acides aminés et l'asymétrie de la vie* ».

• Programme détaillé à découvrir sur le site Internet de la SCF (www.societechimiquedefrance.fr).

Prochaine Assemblée générale

Mardi 5 juillet 2011, Paris

La prochaine Assemblée générale se tiendra au siège de la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e) Rappelons qu'au cours de cette réunion statutaire, le président de la Société Chimique de France présentera le rapport moral de l'association pour l'année 2010 et le trésorier, le rapport financier correspondant. Tous les membres de la SCF sont conviés à y participer, ou à déléguer au président de la Société Chimique de France ou à une personne de leur choix le pouvoir lui permettant d'être statutairement représenté.

Les documents relatifs à cette Assemblée générale seront adressés par voie postale début juin.

À noter : la version imprimée du « Livret d'accueil SCF »* sera jointe à cet envoi.

*Livret disponible en version électronique sur le site de la SCF : se connecter à son compte SCF puis aller dans "qui sommes-nous ?"

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions 2011

Chimie du solide



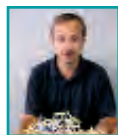
• Dominique Larcher

Après plusieurs années d'études de biologie, Dominique Larcher s'est orienté à partir de 1992 vers la chimie, plus spécifiquement vers la chimie des solides, fortement sensibilisé par le professeur Michel Figlarz. Après une thèse préparée en 1997 au Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS, Amiens) de l'Université Picardie Jules Verne (UPJV), sous la direction de Bernard Gérard et Jean-Marie Tarascon, traitant de la synthèse par « chimie douce » de matériaux d'électrodes positives pour accumulateurs Li-ion, il part dix-huit mois au département de physique de l'Université d'Halifax au Canada où il explore le domaine des matériaux d'électrodes négatives sous la direction de J.R. Dahn. Cette époque coïncide avec la pénétration des nanomatériaux dans le domaine des accumulateurs, thématique que le professeur Larcher poursuit depuis 2000 au

LRCS où il a encadré (ou co-encadré) six thèses et autant de post-doctorats sur ce sujet.

Nommé professeur au LRCS en 2009, Dominique Larcher y développe une thématique dédiée aux aspects chimiques et énergétiques de la surface des nanomatériaux dans le contexte du stockage électrochimique de l'énergie. Fortement impliqué dans l'organisation du master « Transformation et valorisation des ressources agro-biologiques et inorganiques » (TVRAI) du département de chimie de l'université, il est reconnu pour ses activités d'enseignement et de vulgarisation.

Dominique Larcher est co-auteur de 45 publications et de 4 brevets.



• Christian Serre

Ingénieur ESCPI, Christian Serre a effectué une thèse en chimie des matériaux au sein de l'Université de Versailles en 1999 sous la direction du professeur Gérard Férey. Après un stage post-doctoral au sein de l'unité mixte CNRS-Rhodia (Cranbury, États-Unis), il rentre au CNRS en 2001 dans le groupe Solides poreux de l'Institut

Lavoisier dont il reprend la direction en 2009, devenu alors directeur de recherche CNRS.

Ses thèmes de recherche concernent l'élaboration de nouveaux solides poreux hybrides cristallisés et l'étude de leurs applications dans le domaine de la santé, de l'énergie et de l'environnement.

Auteur de 200 articles (7 000 citations), Christian Serre a obtenu la Médaille de bronze du CNRS en 2006 et a été lauréat en 2008 d'une bourse ERC jeunes chercheurs.

Vient de paraître !



Procédés et formulations au service de la santé

A. Durand, J.-P. Canselier

(coord.)

204 p., 42 €

EDP Sciences/SCF, 2011

Ce 15^e volume des Cahiers de Formulation rassemble quatorze des interventions effectuées lors des 13^e Journées de formulation organisées à Nancy par le groupe Formulation de la SCF (voir p. 23).



24-27 mai 2011

27° JIREC-14° MIEC

Orsay

Organisées par le département Chimie de l'UFR Sciences d'Orsay sous l'égide de la division Enseignement-Formation de la SCF, et labellisées « Année internationale de la chimie », les Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie (JIREC) et les journées Multimédia et informatique pour l'enseignement de la chimie (MIEC) auront pour thèmes respectifs « **La chimie et le vivant** » (voir n° 350, p. 58) et « **Logiciels et ressources libres pour l'enseignement de la chimie** ». Ces deux manifestations sont destinées aux enseignants-chercheurs et enseignants de l'enseignement supérieur et du second degré, classes préparatoires ou BTS. Elles devraient également intéresser les doctorants enseignants en chimie et les étudiants des masters enseignement.

• www.miec-jirec-2011.u-psud.fr

Cette rubrique « Actualités de la SCF » est la vôtre !

Vous êtes membre de la SCF ? Président ou membre d'une division scientifique, d'une section régionale ou d'un groupe thématique ? Vous lancez un appel à candidatures pour un prix ? Vous souhaitez annoncer les lauréats ? Vous organisez une manifestation ? Vous souhaitez partager une information ?

Compte tenu des délais d'impression et pour être certain d'être publié en temps, pensez à adresser directement vos informations à la Rédaction.

Nos colonnes vous sont ouvertes !

• redaction@lactualitechimique.org

À voir, à faire découvrir

« 117 heures » pour la chimie à l'UPMC

17-22 mai, Paris

Après l'inauguration le 24 février dernier des expositions « Marie Curie et la découverte du radium » (douze photos géantes sur le parvis de l'université) et « Le cristal : joyau de la nature » (à découvrir à la Collection de minéraux), se tiendront au mois de mai les « 117 heures » de la chimie, en partenariat avec la Mairie de Paris et plusieurs associations. Au programme : ateliers pour enfants, visites de laboratoires, expositions (les deux pré-citées et « La chimie à l'UPMC »), rencontres avec des chercheurs et des étudiants, débat, films, théâtre, musique...

Toutes les activités sont gratuites.

- Programme sur www.annechimie.upmc.fr
- Réservations pour ateliers et visites (groupes et scolaires) : 117h@listes.upmc.fr
- RV personnalisés : aic2011@upmc.fr

Colloque « Chimie et terroir »

19-21 mai, Beaune



Ce colloque proposera aux scolaires mais aussi au grand public de (re)découvrir la chimie au travers de démonstrations utilisant les ressources naturelles de la Bourgogne.



« La chimie, les jeunes et la société »

Ce concours à l'intention des lycéens et étudiants est organisé par l'UdPPC (Union des professeurs de physique et de chimie) et la SCF dans le but de mettre en évidence le rôle de la chimie dans la résolution d'un problème de société.

- www.concours-jeunes-aic2011.fr

Gastronomie, vins et plantes seront ainsi à l'honneur de cette 3^e édition des colloques annuels « Chimie et terroir » organisés par la Commission Chimie et société. Démonstrations, expositions, conférences tout public ainsi qu'un spectacle en hommage à Marie Curie rythmeront ces trois journées gratuites et ouvertes à tous.

Rendez-vous à la Porte Marie de Bourgogne pour y découvrir un vaste laboratoire de chimie où petits et grands pourront expérimenter, pour mieux comprendre ce qu'est la chimie.

- <http://chimieterroir.u-bourgogne.fr>

Renouveler le patrimoine de la chimie au XX^e siècle

21-24 juin, Paris

Les inscriptions au colloque de la Commission internationale d'histoire de la chimie moderne (CHMC) sont ouvertes.

Au programme : échanges et débats sur la conservation, la présentation et l'utilisation des sources, des sites et des objets de la chimie.

- www.chmc2011.fr

« 1811-2011 : 200 ans de chimie » sur une fresque !

Afin de célébrer l'AIC, les élèves du lycée Galilée (Gennevilliers) et du lycée Pierre-Gilles de Gennes (ENCPB, Paris) ont entamé une

démarche ambitieuse : réaliser une fresque de 8 mètres de long retraçant 200 ans de chimie depuis Avogadro (en 1811) jusqu'à nos jours, qui sera dévoilée le **28 juin** prochain au lycée Galilée lors d'une soirée dédiée à la chimie (voir p. 41).

- www.atelierdechimie.com
- Réservation obligatoire : Freddy.Minc@ac-versailles.fr

Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac

22-23 novembre, Strasbourg

L'École européenne de chimie, polymères et matériaux de Strasbourg (ECPM) organise cette année le colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac sur le thème « **Chimie pour un développement durable : procédés, énergie et environnement** ».

Au programme : quatre sessions organisées autour de quatre conférences plénières présentées par des personnalités industrielles et académiques. Les conférences, communications et débats sont ouverts aux élèves-ingénieurs, aux étudiants de niveau master, aux doctorants, aux scientifiques industriels et académiques ainsi qu'à un plus large public.

Dans le cadre de l'AIC, des ateliers de découverte de la chimie seront proposés par les écoles à un public lycéen, en parallèle au colloque.

- <http://colloquefgl.u-strasbg.fr>



Le « produit du jour »

Depuis la mi-janvier, vous pouvez découvrir en première page du site de la SCF le « produit du jour ». Plus de cinquante produits ont déjà été présentés à ce jour (parfois agrémentés d'une « pensée du jour »...) : acétylène, acide sulfurique, aluminium, argent, arsenic, aspartame et édulcorants, aspirine, azote, cellulose, chlorure de sodium, cholestérol, cuivre, dioxyde de carbone, dioxyde de titane, eau, éthanol, éthylène, éthylène glycol, fer, fluor, glucose, glycérol, hélium, hémoglobine, hydrogène, hypochlorite de sodium, lithium, méthane, monoxyde de carbone, ozone, parabènes, phosphore, polyéthylène, protoxyde d'azote, saccharose, taxotère, titane, vanadium, vanilline et vanille... Sans oublier les personnalités du week-end : Georges Chaudron, Marie Curie, Antoine-Laurent Lavoisier, Henri Moissan, Louis Pasteur... et cela continue tout au long de l'AIC !

- www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=produit_du_jour

Abonnement 2011 (numéros spéciaux inclus)
Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**
	France		Étranger		France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/>	95 €	<input type="checkbox"/>	100 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 400 € <input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/>	110 €	<input type="checkbox"/>	130 €	
Institutions	<input type="checkbox"/>	195 €	<input type="checkbox"/>	205 €	
				France / Étranger	
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	55 €	
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	70 €	
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	155 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

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

- La chimie aujourd'hui dans les laboratoires, vol. I (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juillet-août 2010) : 32 €
- 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) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- 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 2010 ; 20 € à partir de 2010
 (à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- 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

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
 Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
- Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 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>

Si on parlait

CHIMIE!

2011, année internationale

parce que la chimie,
c'est l'affaire de tous.



Sous le Haut Patronage de
Monsieur Nicolas Sarkozy
Président de la République.

www.chimie2011.fr

Conception graphique et réalisation : CNRS, Juin 2010 - © CNRS Photothèque - © Marsy, Maksim Shmeljov - Fotolia.com



Année internationale de la
CHIMIE
2011

Académie des Sciences | Association Curie et Joliot-Curie | Association européenne pour les sciences chimiques et moléculaires (EuCheMS) | Centre national de la recherche scientifique (INC-CNRS) | CEA | Fédération française pour les sciences de la Chimie (FFC) | Fédération Gay-Lussac | Fondation Maison de la Chimie | Musée Curie, Institut Curie | Organisation des Nations Unies pour l'éducation la science et la culture (UNESCO) | Société chimique de France (SCF) | Société française de métallurgie et de matériaux (SF2M) | Union des professeurs de physique et de chimie (UDPPC) | Union des Industries Chimiques (UIC) | Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)

