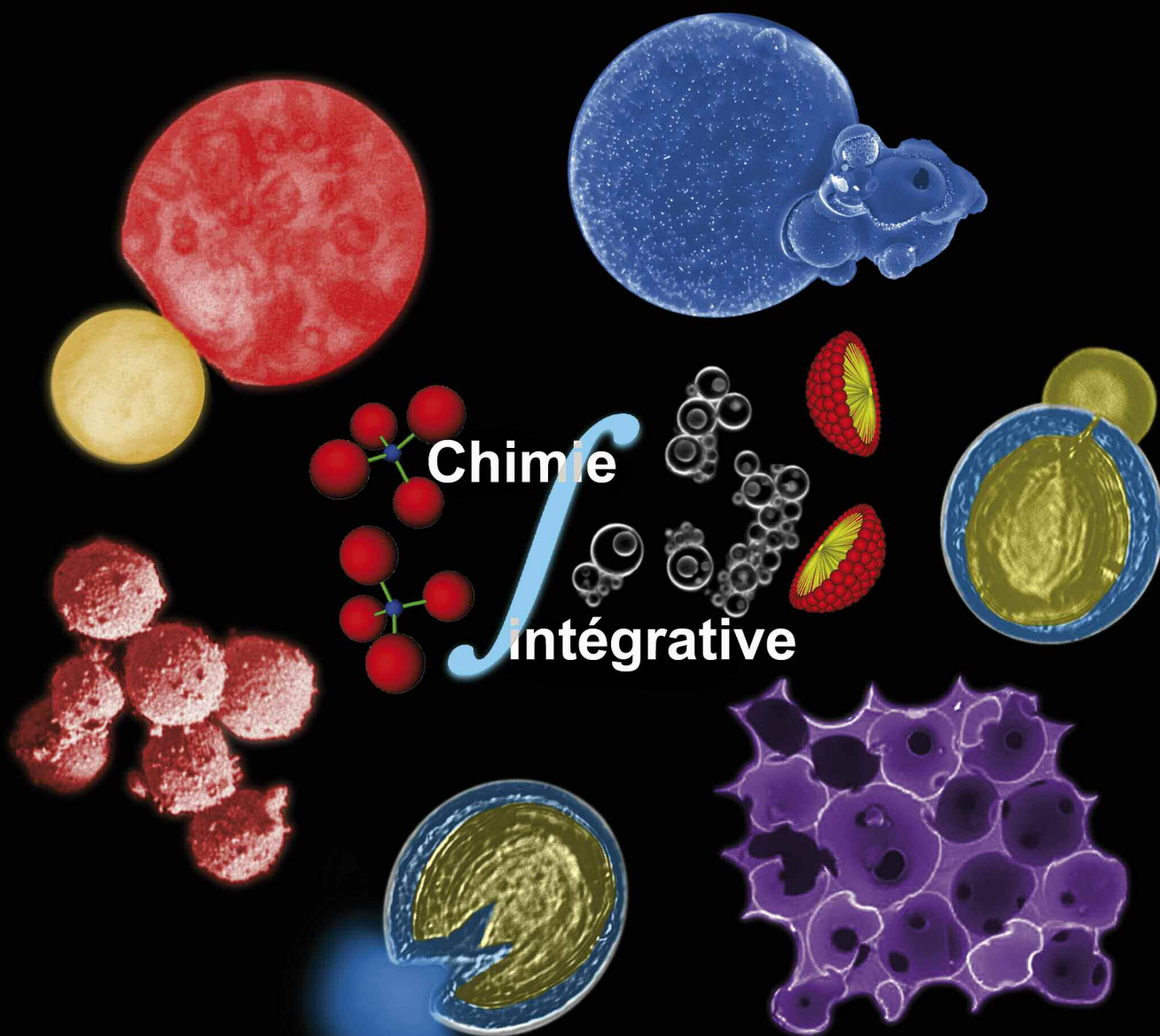


l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Avril 2013 - N° 373

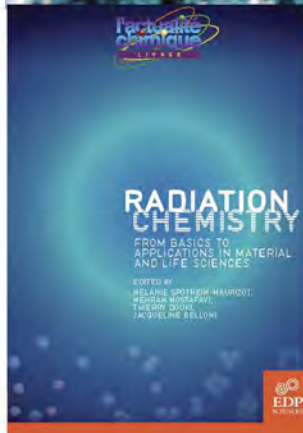


Biopiles, enzymes et électricité
Comment sauver la recherche en pyrotechnie ?



Société Chimique de France

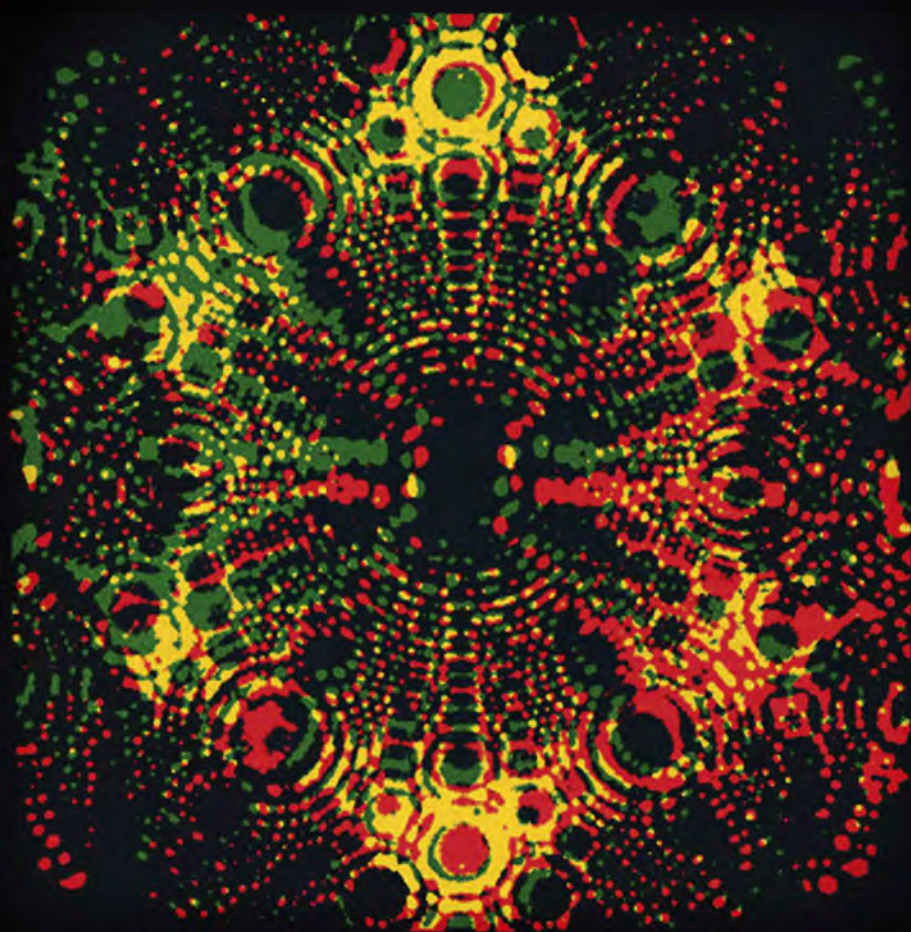




**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

avril 1973
n° 1



avril 1973 - avril 2013

40 ans

d'actualités chimiques

Le dossier

p. I-XII

Chimie intégrative : structurer chimiquement l'espace pour la synthèse rationnelle de matériaux avancés,
par **R. Backov**

Éditorial	3
Penser la chimie et l'écrire, par R.A. Jacquesy	3
Les 40 ans de l'AC	5
<i>L'Actualité Chimique</i> fête ses 40 ans !, par J. Belloni, E. Bordes-Richard, M. Defranceschi, J. Fournier et R. Poisson	5
Clin d'œil étymologique	7
À propos du dextrose, par P. Avenas	7
Chroniques	9
Lithium-ion : de nouvelles batteries antiaériennes ?, par J.-C. Bernier	9
À propos de	11
« <i>La vie, c'était mieux avant</i> »,... avant les sciences de la chimie ?, par M.J.-F. Leroy	11
Un « bécher d'honneur » : le scandale de la viande de cheval... La chimie en première ligne !, par R.A. Jacquesy	13
Recherche et développement	14
La multivalence, une voie à explorer pour l'inhibition d'enzymes ?, par S. Gouin	14
Les biopiles enzymatiques pour produire de l'électricité, par S. Tingry, M. Cretin et C. Innocent	18
Histoire de la chimie	27
Auguste Cahours (1813-1891) : les densités de vapeur, les organométalliques et la valence, par J. Fournier	27
Maîtrise du risque chimique	31
La sécurité pyrotechnique : fait scientifique ou réglementaire ?, par M. Comet, F. Schnell, V. Pichot, B. Siegert et D. Spitzer	31
En bref	37
Livres et médias	45
Agenda	48
Actualités de la SCF	49
Un point sur	51
Les bétons décarbonés, par P. Pichat	51



Couverture :
Illustration originale de Rénal Backov, DR.

Index des annonceurs

EDF R & D - IRDEP	p. 8	ICSN	p. 25	Servier	p. 26
EDIF	p. 36	Institut Galien Paris-Sud	p. 17		
EDP Sciences	p. 26	Matériaux 2014	encart		



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

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

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

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille, 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, 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, R.-E. Eastes, J. Fournier, F. Lafuma, V. Lucas, P. Massiani, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, F. Rocquet, H. Toulhoat, M. Verdaguer, 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

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

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, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2013 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2013

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 1^{er} 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 2013 - 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 : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

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)



Penser la chimie et l'écrire

Après une période d'intérim riche en réflexions, assurée par Gérard Férey, académicien et

Médaille d'or du CNRS, il me revient l'honneur et la charge de prendre, pour une période de trois ans – éventuellement renouvelable une unique fois –, la responsabilité de *L'Actualité Chimique*, notre mensuel.

Votre rédactrice en chef – une brèche dans le fameux plafond de verre ? – a été choisie par le Bureau de la SCF le 11 février dernier, à la suite d'un appel à candidature lancé en décembre 2012 à tous les membres de la Société.

C'était il y a 40 ans : la Société Française de Chimie, devenue depuis la Société Chimique de France (SCF), décidait de créer une véritable revue, ambitieuse et de haute tenue scientifique, pour faire le lien entre les structures actives aux niveaux national et local, les jeunes en formation et les moins jeunes, les composantes académiques et industrielles, etc. Le premier éditorial, reproduit dans ce numéro, pose les objectifs fondamentaux de cette nouvelle revue. Dans un monde en évolution rapide, cette approche était et reste visionnaire.

Avec ses quelques 3 500 abonnés, et plus de 10 000 lecteurs, *L'Actualité Chimique* bénéficie toujours d'un positionnement original dans le monde foisonnant de la littérature chimique. Ce positionnement pourrait être conforté par une analyse de ses objectifs, de son mode de fonctionnement, de ses relations avec son environnement scientifique, chimique ou non, et particulièrement de son lectorat ; un *modus vivendi* – une charte de bonne conduite – serait bienvenu, qui spécifierait les liens et les responsabilités entre les diverses instances qui représentent notre communauté, assurant transparence, écoute et respect mutuel.

Émanation de la SCF, *L'Actualité Chimique*, comme ses instances opérationnelles à tous les niveaux, se doit d'en être le reflet et pas uniquement au niveau de la conception et de la mise en œuvre de ses numéros. C'est pourquoi je propose d'utiliser les moyens

électroniques modernes pour maintenir un contact régulier, voire constant, avec aussi bien le Comité de rédaction que le Bureau de la SCF, représentant du Conseil d'administration, lui-même élu par l'ensemble de la communauté, à qui je soumettrai les propositions qui ne manqueront pas, si tous ensemble, nous nous attachons à les solliciter. L'évolution au cours des dernières années que l'on peut observer dans le contenu, la présentation, l'organisation de notre revue prouve l'imagination, la créativité et aussi le dévouement à la chimie des membres – bénévoles faut-il le rappeler, comme l'est la rédactrice en chef – du Comité de rédaction.

Je souhaite cependant que ce Comité puisse être, en renouvelant sa structure et en lui conservant une taille raisonnable, encore plus représentatif de notre communauté.

Je propose donc qu'une partie, qu'on peut qualifier « de droit », soit les élus des entités opérationnelles de la SCF (divisions scientifiques, sections régionales et groupes thématiques) ; ils seront donc automatiquement renouvelés en même temps que les mandats correspondants. J'aimerais qu'y soient associés des représentants de structures ou communautés dont l'avis est essentiel pour une bonne appréhension des attentes et besoins des chimistes, comme Chimie et Société (commission de la Fondation de la Maison de la Chimie, notre partenaire), ainsi que le secteur industriel, souvent malmené par les médias et dont nous sommes solidaires, sans pour autant renoncer à notre devoir d'analyse et de critique. Le CNRS, partenaire privilégié, y serait naturellement représenté, comme c'est déjà le cas actuellement.

La seconde partie du Comité de rédaction serait, dans cette configuration, complémentaire de la précédente, en termes de compétences notamment ; je la vois ouverte sur le monde extérieur, comme les autres sociétés savantes, déjà partenaires ou qui devraient l'être.

La comparaison avec les pratiques à l'étranger, l'accueil dans les colonnes de notre journal des réflexions et analyses de nos partenaires, dans le respect de l'identité et des prérogatives de chacun, me paraissent des éléments importants



de la vie de notre communauté. Ces apports seront évidemment discutés avec le Comité de rédaction sur lequel s'appuie la rédactrice en chef et son équipe ; ils pourraient avantageusement être nourris de propositions émanant de l'ensemble de notre communauté.

Je souhaiterais aussi, pour justement mieux encore refléter cette évolution – les aspirations de notre société, chimique et plus large –, créer les conditions d'échanges réguliers avec notre lectorat. *L'Actualité Chimique* est une des rares revues scientifiques qui, malgré des tentatives répétées, n'a pas à ce jour fondé un courrier des lecteurs actif, passionné et passionnant. Diverses initiatives y pallient partiellement : « chroniques », « à propos de », futur « bécher d'honneur »... À nous, ensemble, de chercher, et trouver, une solution satisfaisante. Peut-être notre revue est-elle trop « sage » ? Dans un contexte anxiogène et agressif, souvent délibérément créé et entretenu, la « peur de la peur des citoyens » semble un frein à une expression libre et sereine : *L'Actualité Chimique* a bien pour rôle d'éclairer la réflexion en apportant les informations, scientifiquement avérées, les plus récentes, sans oublier les questions impactant le futur, comme la raréfaction des ressources naturelles, l'environnement, etc. et les réponses que la chimie y apporte.

Pourquoi ne pas envisager de traiter des sujets, même polémiques, d'être plus réactifs vis-à-vis d'une actualité qui nous concerne tous, et ainsi ouvrir des débats fructueux ? Sans déroger à l'exigence de qualité et de rigueur scientifiques, sans prendre un parti plutôt qu'un autre, ouvrir les colonnes de *L'Actualité Chimique* à des analyses contradictoires serait aussi une manière de tendre la plume à ceux qui aimeraient, mais n'osent pas toujours, s'exprimer.

Ouvrir la réflexion sur les dimensions de la chimie à ses frontières et leurs applications, industrielles ou non : chimie thérapeutique et santé, matériaux et métallurgie, nanotechnologies, énergie, environnement... devrait être également une de nos priorités, de même que montrer que la chimie est impliquée dans le renouvellement de notre connaissance du monde : le vivant et son évolution, l'espace, l'atmosphère, l'océan, etc., ainsi que faire le point sur les connaissances dans des domaines variés de la chimie ou en lien avec elle.

Tout en respectant un bon équilibre qui privilégie l'information chimique dans ses diverses dimensions, *L'Actualité Chimique* se doit de continuer à donner des informations sur la vie scientifique (colloques, conférences, livres, débats, etc.) aux niveaux national et international, ainsi que sur l'évolution des pratiques de la recherche et de l'enseignement, leur organisation et leur avenir. La future loi ESR serait, par exemple, un intéressant sujet de débat !

La réflexion sur l'expertise, le consensus social, la dimension éthique de l'innovation, fait également partie du rôle de *L'Actualité Chimique*, de même que l'histoire, la sociologie et la philosophie des sciences (science chimique, chimistes anciens et contemporains) qui fournissent un éclairage indispensable sur les notions de créativité, d'innovation, et sur... la relativité dans le temps de la connaissance dans les sciences.

Informations factuelles, mises en perspective, analyses pertinentes, voire impertinentes, sont mes objectifs.

Avec vous, et pour vous, j'espère aborder ces multiples chantiers, et bien d'autres, et rendre ainsi encore plus vivante et attractive *L'Actualité Chimique*.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef



Thomas Cauchy
maître de conférences
(Université d'Angers)
et trésorier de la section
Bretagne - Pays-de-Loire

Je suis membre de
la Société Chimique de France,
et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes :
votre association !

www.societechimiquedefrance.fr

crédits photos : Renaud Hauray - © www.magdesign.info

SCF
Société Chimique de France

L'Actualité Chimique fête ses 40 ans !

Jacqueline Belloni, Elisabeth Bordes-Richard, Mireille Defranceschi,
Josette Fournier et Régis Poisson

Il y a quarante ans, la Société Chimique de France créait *L'Actualité Chimique* qui remplaçait le *Bulletin* bimensuel de la SCF. L'éditorial de son président de l'époque, André Michel, annonce la mission de ce nouveau journal dans le premier numéro, en avril 1973 : assurer « *la diffusion rapide des nouvelles connaissances acquises* » dans le domaine de la chimie, « *sous la forme de mises au point de haut niveau scientifique, permettant ainsi la formation continue des enseignants, des cadres de la recherche ou de l'industrie* » (voir encadré page 6). Sont prévus de plus « *des articles traitant aussi bien du langage que des problèmes économiques ou philosophiques [...], des pages d'histoire* », qui s'ajoutent aux rubriques d'information générale présentées précédemment par le *Bulletin*. Le « Comité de patronage » qui comportait un grand nombre de membres prestigieux a su donner une impulsion et a veillé à ce que les premiers numéros soient un modèle pour la suite. Au début, les pages dédiées aux informations générales étaient nettement plus nombreuses que celles consacrées aux connaissances scientifiques, mais dix ans plus tard, la science prenait le pas.

Assez rapidement, le président a fait place à un rédacteur en chef travaillant avec une Équipe de rédaction et un Comité de rédaction, dont les membres représentent aujourd'hui un large éventail de thématiques et de domaines de la chimie ainsi que la diversité des métiers d'enseignants, de chercheurs, académiques ou industriels. Il suffit de feuilleter les derniers numéros pour constater que l'évolution souhaitée en 1973 s'est faite pour l'essentiel dans la bonne direction. Un effort particulier a été fait en direction de l'enseignement supérieur, mais aussi l'enseignement secondaire avec les rubriques « Comment ça marche ? », « Un point sur » ou les fiches (catalyse, polymères). À côté des articles scientifiques, l'histoire de la chimie reste bien présente dans chaque numéro, avec, par exemple, une biographie très récente sur Léon Velluz (1904-1981) qui assurait cette rubrique dès 1973 sous le pseudonyme de Chemicus, et le « langage » de la chimie est abordé sous des formes diverses, y compris étymologiques. La rubrique sur l'industrie s'est étoffée, en abordant autant les innovations industrielles que les problèmes stratégiques et économiques de nos entreprises chimiques ou les problèmes de société en aval. L'actualité des laboratoires est suivie de près et est reflétée en particulier dans les articles écrits par les jeunes lauréats des prix des divisions de la Société Chimique de France et par les médaillés du CNRS.

La révolution de l'image et des techniques associées est aussi passée par là. Les progrès des logiciels et de la modélisation permettent une présentation claire pour illustrer *L'Actualité Chimique* : photos, tableaux ou figures. La page de couverture, qui représentait la même figure de diffraction pendant plusieurs années (d'avril 1973 à décembre 1976) est devenue aussi attractive qu'attrayante, et la modernisation de la maquette par le passage à la quadrichromie de toutes les pages intérieures a contribué à



rendre la connaissance plus directement accessible. Avec 373 numéros à ce jour, *L'Actualité Chimique* continue à remplir activement son contrat. Sous la houlette de Bernard Sillion, a été élaboré en 1999 (Année internationale de la chimie) le premier numéro spécial intitulé « Chimie et vie quotidienne » (parution associée à la *Lettre des Sciences Chimiques du CNRS*). Ses successeurs, Yann Gauduel et Paul Rigny, ont repris l'idée, et ce dernier a ajouté aussi aux numéros spéciaux des dossiers détachables. L'Année internationale de la chimie en 2011 a donné lieu à deux doubles numéros spéciaux, « La chimie prépare notre avenir » volumes 1 et 2, qui rendaient compte d'une sélection des recherches de nos laboratoires. Toutes ces mises au point (37 numéros thématiques et 9 dossiers à ce jour) permettent d'approfondir un thème particulier et rencontrent un succès soutenu auprès de notre lectorat. Ces parutions sont complétées depuis 2008 par la collection « L'Actualité Chimique-Livres » (avec EDP Sciences) : huit titres sont disponibles actuellement, dont sept coédités par la Fondation de la Maison de la Chimie, mettant à la disposition des lecteurs le contenu des conférences organisées dans ses murs sur le thème « La Chimie et... ».

N'oublions pas de mentionner une autre évolution importante due à Yann Gauduel : l'ouverture du site www.lactualitechimique.org en novembre 2005, permettant de « [naviguer] à travers les pages dédiées à l'édition papier de la revue [, de consulter] des archives électroniques et de [lire] des brèves en ligne. »

À l'initiative de Paul Rigny, dont le mandat vient de se terminer, le Comité de rédaction a souhaité revisiter l'évolution des grands courants de la science chimique au cours de ces quarante ans tels qu'ils ont été traités par *L'Actualité*

Chimique, et un petit groupe de travail a été formé pour mener à bien cette mission. Pour marquer cette célébration, ce premier message d'heureux anniversaire et longue vie à *L'Actualité Chimique* sera donc suivi d'articles plus étoffés et de formes très variées, qui reviendront sur la naissance des concepts ou des techniques les plus marquants de ces décennies et sur leur rôle dans notre compréhension actuelle.

Et pour finir, l'invitation d'André Michel vaut toujours : « *N'hésitez donc pas à nous envoyer vos critiques, remarques, suggestions et propositions [...]* », elles seront les bienvenues (jacqueline.belloni@u-psud.fr) !

Avril 1973, la Société Chimique de France lance sa revue : *L'Actualité Chimique*

Au sommaire de ce premier numéro

Éditorial : *L'Actualité Chimique*, pourquoi ?, par A. Michel

Point de vue : Sur le langage de la chimie, par Etienne

Faisons le point : La catalyse hétérogène, par R. Maurel et M. Graulier

La chimie et la vie : Origine et développement de l'activité optique sur la terre, par J.-P. Vigneron

Enseignement : La rénovation de l'enseignement de la chimie : vrais et faux problèmes, par M. Gomel

Les livres ; Courrier des lecteurs ; Communiqués et informations ; Informations S.C.F.



L'Actualité Chimique, pourquoi ?

par André Michel, Président de la S.C.F.

Le *Bulletin* bimensuel de la Société Chimique de France avait pour mission de tenir informés les membres de la Société des programmes et dates de réunions des différentes Sections, des colloques, séminaires, congrès organisés en France et à l'étranger, des titres et de la teneur des derniers livres parus. Le bimensuel a joué le rôle qui lui était assigné.

Pour quelles raisons le conseil d'Administration de notre Société a-t-il pris la décision de remplacer ce bulletin par une revue de formule différente ? Autant poser la question « Pourquoi faut-il évoluer ? » Si l'évolution des êtres vivants est l'une des manifestations les plus directes de la vie, celle des Sociétés savantes doit prouver leur vitalité, leur désir de s'adapter aux progrès constants de notre temps et mieux encore, leur volonté de promouvoir la diffusion, dans tous les milieux intéressés, des progrès de la discipline qui

les occupe. La Société Chimique de France n'a-t-elle pas pour vocation d'avoir la primauté dans le domaine de la chimie ?

Or le développement de la chimie dans le monde moderne est considérable. Il se concrétise non seulement par les progrès réalisés dans les laboratoires de recherches mais également parce que des industries chaque jour plus nombreuses et plus importantes, en fait toutes les industries, se trouvent confrontées avec des problèmes de chimie. Parallèlement la pollution, l'environnement, l'écologie sont en relation directe avec l'évolution de notre discipline.

Il apparaît de plus en plus souhaitable qu'une diffusion rapide des nouvelles connaissances acquises soit assurée, permettant ainsi la formation continue des enseignants, des cadres de la recherche ou de l'industrie.

Pour cela, il est donc nécessaire de mettre à la disposition des non spécialistes, des mises au point de haut niveau scientifique. Ces considérations ont présidé à la genèse de « *L'Actualité Chimique* » puisque tel est le titre de la publication mensuelle qui remplace dès aujourd'hui le bulletin bimensuel.

Ainsi, dans chaque numéro, vous trouverez essentiellement à côté des rubriques qui existaient déjà dans le bulletin bimensuel, des mises au point écrites par des spécialistes pour les non spécialistes et le plus souvent, des articles rédigés par des non scientifiques traitant aussi bien du langage que des problèmes économiques ou philosophiques. Dans quelques mois, des « pages d'histoire » retraceront la vie et l'œuvre scientifique des chimistes les plus éminents.

Pour compléter cette évolution profonde du contenu du bulletin bimensuel et pour lutter contre son austérité, nous vous proposons une publication d'une présentation plus agréable, d'une lecture plus facile et dans un format plus moderne. En fait « *L'Actualité Chimique* » évoluera suivant le souhait de ses lecteurs. N'hésitez donc pas à nous envoyer vos critiques, remarques, suggestions et propositions de mises au point afin que cette publication donne satisfaction à tous ceux qui ont professionnellement besoin de se former et de s'informer.

Avec les personnalités qui ont bien voulu accorder leur patronage à cette nouvelle revue, je souhaite quant à moi une longue et heureuse vie à ce nouveau-né qu'est « *L'Actualité Chimique* ».

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org



Alors, vite à votre souris !

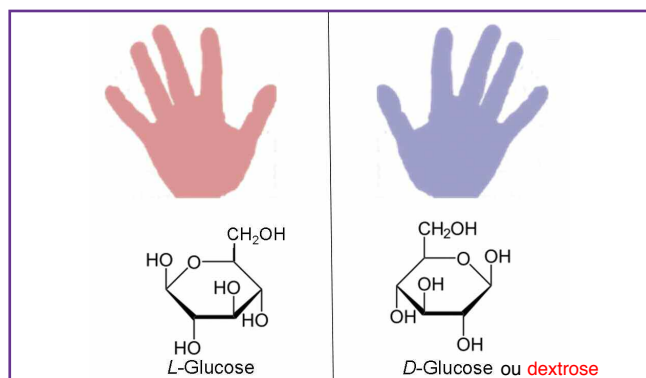
À propos du dextrose

Le dextrose nous donne l'occasion d'évoquer la droite et la gauche, et, pour une fois, en dehors de toute considération politique.

En français, le nom du *dextrose* (ou D-glucose) fait tout de suite penser à la *dextre*, l'ancienne appellation de la *droite*, ou de la main *droite* (d'où *dextérité*, *ambidextre*...). En effet, une solution de dextrose fait tourner vers la *droite* le plan d'une lumière polarisée qui la traverse. Autrement dit, le dextrose est *dextrogyre* (du grec *guroein*, « tourner »), et la relation entre *dextrose* et *droite* est, si l'on ose dire, transparente.

En revanche, le *lévulose* (autre nom du fructose) est *lévogyre*, ce qui signifie que sa solution fait tourner le plan d'une lumière polarisée vers la gauche (tout comme le L-glucose). Cette fois, on ne perçoit pas du tout dans *lévulose* ou *lévogyre* le mot *gauche*, ni non plus d'ailleurs le mot *sénestre*, qui était en ancien français le contraire de *dextre*.

La différence linguistique entre la droite et la gauche est en effet très marquée, et pas seulement en français. Elle est liée tout simplement au fait que 90 % des humains sont droitiers : la droite a donc toujours été associée à l'habileté de la main droite, et la gauche à la maladresse de la main gauche... des droitiers.



Ces deux molécules, opposées comme des mains, sont dites *chirales*, du grec *kheir*, « main ».

Remarque : l'indication L ou D (pour *lévo* et *dextro*) en préfixe est liée à la chiralité d'un carbone bien défini de la molécule, et non pas au sens de son pouvoir rotatoire ; le fait que le L-glucose soit effectivement *lévogyre* et le D-glucose *dextrogyre* est un cas particulier.

Une droite homogène

L'adjectif signifiant « à droite » a une connotation positive dans la plupart des langues d'Europe. En grec d'abord, *dexios*, « à droite », se relie à *dekhomai*, « accepter », car on accepte et on jure de la main droite (*dexia*, « main droite »), d'où en latin *dexter*, « à droite », et en ancien français la *dextre*, la main qui tenait jadis le cheval de combat, le *destrier*.

Puis dans les langues d'Europe de l'Ouest, on trouve pour signifier « à droite » des formes apparentées, remontant au latin *rectus*, « droit, juste, correct » : l'anglais *right*, l'allemand *rechte*, et, par le latin *directus*, « en ligne droite, direct », l'espagnol *derecho* et le français *droit*.

Une gauche plurielle

A *contrario*, les adjectifs signifiant « à gauche » varient beaucoup d'une langue à l'autre. Ils sont souvent d'origine incertaine ou inconnue, et toujours connotés négativement. En français, l'adjectif *gauche* (« à gauche » et « maladroit ») est d'origine incertaine ; il a détrôné l'ancien français *senestre*, issu du latin *sinister*, « à gauche », lui-même d'étymologie obscure, peut-être en rapport avec le latin *sine*, « sans », ce qui marquerait un manque à gauche par rapport à la droite (*sinistre* subsiste en français dans un sens figuré). En espagnol, une racine pré-indo-européenne dont le sens originel serait « tordu » se manifeste dans *izquierdo*, « à gauche ». Enfin, en anglais, *left* s'est employé dans le sens de « faible », avant de signifier uniquement « à gauche », et en allemand, *linke*, d'une autre origine, a connu une évolution de sens analogue.

La gauche en chimie

On constate que ce tour d'horizon des langues d'Europe de l'Ouest ne suggère pas d'explication pour *lévulose*.

Il faut pour cela remonter à une racine indo-européenne signifiant peut-être « tordu » à l'origine, dont est issu le grec ancien *laios*, « à gauche », et le latin *laevus* de même sens (ainsi que l'adjectif équivalent dans les langues slaves, comme en polonais *lewy*, « à gauche »). Ce latin *laevus* permet enfin d'expliquer *lévogyre* et l'élément *lévo-* « gauche », mais il faut encore passer par un diminutif supposé **laevulus* (l'astérisque devant le mot signale une forme non attestée) pour expliquer l'élément *lévulo-* « à gauche » trouvé dans *lévulose*.

On comprend donc les radicaux de *dextrose* et de *lévulose*, et il reste à expliquer le suffixe *-ose* qui caractérise le nom d'un sucre en chimie. Ce suffixe est simplement tiré du nom du plus commun des sucres, le *glucose*, nom qui lui-même vient du grec *gleukos*, « vin doux », relié à l'adjectif *glukus*, « doux, sucré ».

C'est évidemment un tout autre suffixe *-ose* (du grec *-ôsis*, du verbe *ôthein*, « heurter, pénétrer ») qui caractérise en français le nom de certains états pathologiques, comme par exemple la *sinistrose*, qui n'est donc pas, malgré les apparences, synonyme de *lévulose*.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
Courriel : pier.avenas@orange.fr



Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)

L'IRDEP (Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque) est un institut mixte entre EDF, le CNRS et Chimie ParisTech, créé en 2005. Son activité va de la recherche fondamentale en photovoltaïque à des projets finalisés et prototypes industriels, jusqu'à la création de startups.

L'IRDEP développe une R&D de niveau international sur les technologies de modules photovoltaïques de 2^{ème} et 3^{ème} générations par rapport à la technologie à base de silicium. Les domaines de recherche sont :

- Les cellules solaires en couches minces à base des matériaux Cu(In,Ga)Se_2 et les cellules nanostructurées à base de ZnO .
- Les nouveaux concepts à très hauts rendements (multijonctions, conversion de photons, porteurs chauds, bandes intermédiaires...).
- Les recherches exploratoires couches minces : nouveaux matériaux & nouveaux procédés (électrolyse, electroless, ALCVD, sputtering, sérigraphie, etc.).
- Théorie, modélisation et caractérisations avancées pour le photovoltaïque.

L'IRDEP est implanté au sein du site EDF R&D de Chatou sur une surface de 1 500 m² dont 800 m² de laboratoires en salle blanche. Le laboratoire regroupe 40 personnes et dispose de moyens d'élaboration et de caractérisation importants, il participe à l'Institut Photovoltaïque Ile de France (IPVF) créé dans le cadre des Instituts d'Excellence en Energies Décarbonées (IEED).

Contacts :

Daniel Lincot, Directeur

daniel-lincot@chimie-paristech.fr

Yves Schlumberger, Directeur adjoint

yves.schlumberger@edf.fr

Jean François Guillemoles, Directeur adjoint recherche

JF-Guillemoles@chimie-paristech.fr

<http://www.irdep.fr>



IRDEP UMR 7174 EDF – CNRS – Chimie ParisTech
6 quai Watier - 78401 CHATOU Cedex - France
Tél.: +33 (0)1 30 87 84 38 - Fax: +33 (0)1 30 87 85 65

Fédération de recherche photovoltaïque

Créée en 2010 à l'initiative du CNRS elle regroupe huit laboratoires : l'IRDEP, le Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM), unité mixte Ecole Polytechnique-CNRS, le Laboratoire de génie électrique de Paris (LGEPE), unité mixte Supélec-CNRS-U PSud-UPMC, l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV), unité mixte UVSQ-CNRS et enfin le Laboratoire de photonique et nanostructures (LPN), unité propre du CNRS. L'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), l'Institut d'Electronique du Solide des Systèmes (InESS) à Strasbourg, l'Institut Matériaux Microelectroniques et Nanosciences de Provence (IMNP), sont également associés à la fédération.

La fédération permet une augmentation importante du potentiel de R&D photovoltaïque 2^{ème} et 3^{ème} générations. L'originalité du programme réside dans le couplage entre des axes définis par filières couches minces (Si, CIS, organiques, nouveaux concepts) et des axes méthodologiques transversaux (caractérisation, physicochimie, théorie et modélisation, nanophotonique). Elle a pour objectif également de participer à l'Institut Photovoltaïque Ile de France (IPVF) dont les partenaires fondateurs sont le CNRS, l'Ecole Polytechnique, EDF, Total, Air Liquide, Horiba Jobin Yvon et Riber.

Elle organisera les 3^{ème} journées nationales photovoltaïques en décembre 2013 (JNPV 2013) à Chantilly

Contacts :

Daniel Lincot, Directeur

daniel-lincot@chimie-paristech.fr

Pere Roca i Cabarrocas, Directeur adjoint

pere.roca@polytechnique.edu

<http://fedpv.cnrs.fr>



INSTITUT DE R&D SUR L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE



advancing the frontiers



LEADING THE ENERGY CHANGE



ParisTech

Lithium-ion : de nouvelles batteries antiaériennes ?

Un million de dollars par jour, c'est l'estimation de la perte que subit la compagnie aérienne All Nippon Airways (ANA). En cause, l'immobilisation de sa flotte de Boeing 787 Dreamliner. Après deux incidents dans la première quinzaine de janvier sur les systèmes électriques des sources de courant – les batteries lithium-ion ayant entraîné des atterrissages d'urgence –, la Federal Aviation Administration (FAA) et le National Transportation Safety Board (NTSB) ont donné comme consigne d'interrompre temporairement l'exploitation des Dreamliner 787. Un mois après, l'enquête n'a toujours pas permis de déterminer l'origine et surtout de trouver la solution des problèmes qui affectent les batteries au lithium.



Le superbe Dreamliner de Boeing. © Kentaro Iemoto/Wikimedia, Licence CC-BY-SA-2.0.

Quelles sont ces batteries lithium-ion ? En fait, connues depuis une trentaine d'années et commercialisées surtout pour les appareils électroniques nomades, elles utilisent une cathode en oxyde métallique comportant du lithium et une anode en graphite, séparées par un électrolyte conducteur (voir figure 1). Au cours de la charge et de la décharge, les ions lithium passent à travers l'électrolyte de l'anode à la cathode et réciproquement avec échanges d'électrons par oxydation (anode) et réduction (cathode). Les matériaux cathodiques sont diversifiés ; on peut citer le cobaltite de lithium CoLiO_2 , le manganate LiMn_2O_4 de structure spinelle, le phosphate mixte LiFePO_4 et d'autres oxydes mixtes de type général $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$.

Comment ces accessoires électriques ont pu, à travers le monde, clouer au sol une cinquantaine de Boeing 787 en service dans huit compagnies depuis la mi-janvier ? Pour cet avion, qui au

demeurant est une merveille d'innovations en matière de matériaux, où les composites carbonés ont un rôle structurel primordial, Boeing a fait le choix de nombreuses commandes électriques en place de commandes hydrauliques, plus lourdes. C'est encore la chasse au poids, facteur essentiel pour la consommation de carburant et donc pour l'exploitation, qui a fait choisir des batteries pour stocker l'énergie électrique ayant le meilleur rapport d'énergie spécifique (Wh/kg). Les commandes électriques demandant une puissance installée de l'ordre du mégawatt (MW), le constructeur a donc opté pour la stocker dans des batteries légères lithium-oxyde de cobalt (LiCoO_2), fabriquées par un excellent fournisseur japonais, GS Yuasa Corp. Ce choix privilégie l'énergie spécifique de l'ordre de 150 à 160 Wh/kg, plus élevée que celle des batteries lithium-phosphate (LiFePO_4) – de l'ordre de 100 à 110 Wh/kg –, cependant plus sûres, et encore nettement plus élevée que la solution classique des batteries Ni-Cd qui ont une puissance spécifique de l'ordre de 50 à 60 Wh/kg. Une simple comparaison montre que pour les lithium-cobalt, le poids est de 6-7 kg/kWh et serait donc de 7 tonnes de batteries pour 1 MWh, alors que pour la

solution Ni-Cd, nous aurions un poids trois fois plus important (20 tonnes) pour la même puissance ; même les batteries lithium-phosphate demanderaient 3 tonnes de plus, soit 10 tonnes. Les batteries cobalt-ion ont de plus une recharge assez rapide (75 min), mais sont hélas sensibles aux montées en température, la limite dangereuse étant de l'ordre de 150 °C au lieu de 270 °C pour les lithium-phosphate. Dans ces conditions, les électrolytes organiques, qui peuvent être des diméthyl ou diéthyl carbonates ou à base de polyoxyéthylène dans lesquels on solubilise un sel de lithium tel que LiPF_6 , LiBF_4 ou encore LiTFSi (trifluorométhylsulfonylimidiure de lithium), peuvent s'enflammer à l'occasion d'une surtension, d'une surcharge ou d'un micro court-circuit entre électrodes provoqué par la croissance d'une dendrite de lithium.

Est ainsi posée de façon spectaculaire la sécurité dans l'utilisation des batteries lithium-ion qui pourtant, dans le cas des Dreamliner, étaient pourvues d'un système de sécurité complexe avec un contrôle électrique (BMS : « battery management system ») et un contrôle thermique (BTM : « battery thermal management ») comportant de nombreux capteurs et régulateurs de tension, d'intensité, de température, qui en surveillaient et en régulaient très attentivement le bon fonctionnement. Il faut aussi noter que ce système représente près de 20 % du poids et aussi du prix des batteries !

Plusieurs laboratoires de chimie et industries en France travaillent à améliorer

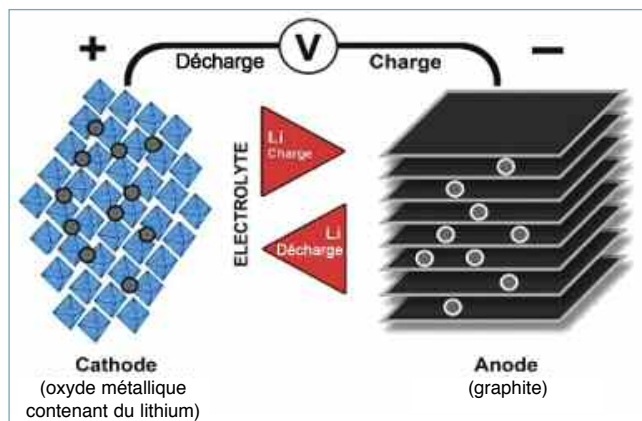


Figure 1 - Fonctionnement d'une batterie ion-lithium (Battery University).

la fiabilité en rendant les batteries lithium plus sûres, à Amiens, Nantes, Bordeaux, Montpellier, Orléans et au CEA (Grenoble et Saclay). Deux réseaux regroupent la plupart des équipes et industriels ; l'un est européen, ALISTORE, qui fait coopérer quatorze laboratoires européens, et l'autre est français (RS2E : Réseau de stockage électrochimique de l'énergie), sous l'égide du CNRS et du CEA.

Les pistes concernent :

- la recherche de matériaux d'électrodes performants et plus stables, comme le sulfate mixte LiFeSO_4F et d'autres oxydes nanoencapsulés ;
- l'obtention d'une batterie « tout solide » (lithium-polymère), en recherchant un polymère suffisamment conducteur à température ambiante ;
- l'utilisation de liquides ioniques comportant l'ion imidazolium, qui fonctionnent comme des sels fondus, avec une

bonne stabilité chimique entre - 90 °C et 400 °C ;

- l'emprisonnement de l'électrolyte de type liquide ionique dans un solide poreux nanométrique, fonctionnant comme une éponge mais laissant le liquide circuler.

Ces diverses voies tendent vers une batterie quasi solide, où l'électrolyte serait confiné sous forme liquide ou de gel, avec une moindre volatilité limitant les risques d'incendie, dans une meilleure technologie sûre et fiable. Une plate-forme de tests de sécurité permettant de soumettre les batteries à des charges et décharges extrêmes assortis d'analyses en ligne des vapeurs dégagées fait partie de RS2E : c'est la plateforme STEEVE, implantée à l'INERIS.

Pour les Airbus A350, EADS n'a pas privilégié le « tout électrique » et il y a donc un moindre besoin en puissance



Une batterie incriminée (GS Yuasa Corp.).

électrique. C'est la technologie du groupe français Saft qui avait été retenue, plus sûre d'après EADS, qui a cependant annoncé mi-février changer de technologie pour des batteries plus classiques, sans attendre les conclusions de l'enquête en cours menée sur les Dreamliner afin de ne pas retarder les premiers vols de l'A350 prévus cet été.

Jean-Claude Bernier,
le 22 février 2013

*Nous sommes membres de
la Société Chimique de France,
et vous ?*

**Rejoignez
le réseau
des chimistes :
votre association !**

www.societechimiquedefrance.fr

crédits photos : Renaud Hauray - © www.magdesign.info

Société Chimique de France

« La vie, c'était mieux avant »,... avant les sciences de la chimie ?

Maurice J.-F. Leroy

« Tiens tiens, les belles images / Les enfants du marécage / Le vrai goût des vrais fruits dans une vraie épicerie / Tiens ça r'part en arrière / Noir et blanc sur posters / [...] Tiens tiens, on respirait du jasmin du muguet / Et l'air à plein poumons dans les mines de charbon. » Comme dans la chanson de Vincent Delerm, la France aurait-elle du « *Sépia plein les doigts* » ?

En ces temps de morosité économique, la solution semble parfois se trouver dans le rétroviseur, du côté de la nostalgie. Dans le temps, la vie était plus facile, plus joyeuse... bref, c'était mieux avant. C'était surtout mieux avant que les procédés et produits chimiques aient envahi notre quotidien. Ces derniers ne représentent plus un progrès de la modernité, ils sont devenus anxiogènes, ils incarnent un risque. On les accuse d'entraîner des effets secondaires indésirables, d'être contre-nature, dangereux pour notre santé et néfastes pour les écosystèmes. Alors, est-ce que c'était mieux avant la chimie ?

L'homme de Cro-Magnon faisait de la chimie

Afin de donner une chance de survie à l'Humanité, la mythologie nous révèle que Prométhée vole un morceau du feu sacré de Zeus et enseigne à l'Homme l'art de la métallurgie. C'est par le façonnage des métaux et leurs alliages, et la maîtrise de ses sources d'énergie que s'ouvre la grande aventure des progrès de l'Humanité. La découverte du feu à l'époque paléolithique, 400 000 ans avant notre ère, va permettre à l'homme de cuire ses aliments et de réaliser de nouveaux matériaux. Cro-Magnon faisait de la chimie sans le savoir, et c'est grâce à la chimie qu'il a pu améliorer ses conditions de vie, mais aussi développer une esthétique du



Cro-Magnon : déjà un chimiste !

Coulage de bronze fondu dans un four en fosse, Musée de la Préhistoire des gorges du Verdon. © Valérie Pagnier/Wikimedia-licence CC BY-SA-3.0.

monde qui l'entoure. L'éclat des peintures rupestres naît de l'ocre rouge de l'oxyde de fer extrait des argiles à hématite, du jaune des argiles à goethite et limonite, du violet des pierres violettes à base d'oxyde de manganèse comme le manganite.

Le verre, réinventé par l'Homme il y a quelques 5 000 ans à partir du sable du désert et du natron, en Mésopotamie, Syrie ou Égypte – on en discute encore –, la porcelaine, créée par les Chinois, l'art de la métallurgie, développé par les Indiens, précèdent le grand mouvement de poursuite du savoir. L'alchimie arrive en Europe au Moyen-Âge, avec les traductions des textes arabes. Les secrets de la pierre philosophale ne seront pas percés, mais les expériences de transmutation ouvriront la voie à de nouveaux composés : le vitriol (H_2SO_4 , acide sulfurique), l'esprit de vin à plusieurs degrés d'alcool (éthanol), l'eau régale capable de dissoudre l'or (acide nitrique et acide chlorhydrique). La différenciation progressive entre la chimie et l'alchimie à la Renaissance va permettre à la science chimique d'acquiescer ses lettres de noblesse, passant de l'observation à la compréhension, et à la prévision des résultats des réactions chimiques. Le développement de la chimie des gaz, des acides/bases, puis de la chimie organique et de l'électrochimie au XIX^e siècle va révolutionner les conditions de vie de ses contemporains. Volta crée les premières piles à base de zinc et d'argent, Gerhardt apporte l'aspirine, l'aluminium est découvert par Wöhler...

Les ombres de l'obscurantisme

Alors, la vie était-elle « mieux avant » ? La véritable question à se poser serait plutôt : serions-nous capables de renoncer à notre confort ? Enfants gâtés de l'Occident, que ferions-nous sans notre éclairage électrique, notre chauffage, nos frigos, nos vaccins, nos médicaments, nos voitures ?

Dès qu'il y a un accident industriel, on met en avant les risques « chimiques » avec les problèmes de CO_2 , de boues rouges ou de PCB. Sans que l'on sache d'ailleurs très bien à

quoi correspondent ces mots... mais, ils font peur ! Les bénéfiques de la chimie sont pourtant indéniables : les activités chimiques permettent de préserver l'environnement et les ressources naturelles. Face à la demande d'une population appelée à flirter avec les neuf milliards d'individus en 2050, les procédés de la synthèse chimique sont indispensables pour produire sans décimer la biodiversité. La recherche de la chimie verte ouvre la voie à une nouvelle génération de bioénergies qui s'appuient sur les propriétés de la biomasse ; aujourd'hui, cyanobactéries et microalgues sont à l'étude pour ouvrir de nouvelles filières d'huiles et de biodiesel.

La chimie n'est pas le problème, elle est la solution. La science n'est pas destinée à s'arrêter, elle est sans cesse poussée dans une course vers l'avant. La recherche est en marche pour innover, trouver de nouvelles sources d'énergie, réduire les impacts sur notre environnement.

La pluridisciplinarité, condition du progrès en chimie

Le développement des connaissances a conduit à séparer la chimie en différentes familles. Mais cette spécialisation accrue mène parfois à une forme d'autisme et le public a alors raison de mettre en garde contre des applications qui ne sont pas « intégrées » à un ensemble de connaissances, et donc de points de vue et de contraintes multiples à satisfaire. Comme pour les autres domaines, les chimistes se doivent de rester ouverts pour assumer leur responsabilité et s'opposer ainsi aux tendances obscurantistes qui utilisent l'amalgame plutôt que l'analyse, difficile et exigeante, qui conduit à des choix objectifs.

Le cloisonnement des matières et des filières est façonné dès notre plus jeune âge, dès la formation scolaire. Il faut choisir son camp : prendre le parti d'être littéraire ou d'être scientifique, puis soit mathématicien soit chimiste, et ensuite spécialiste de la chimie analytique ou de la chimie organique...

Pourtant, les ponts entre les sciences et les scientifiques existent : les mathématiques, la chimie, la physique et la biologie s'appuient les unes sur les autres pour faire progresser les connaissances. Tous s'accordent à dire que ces interactions, dites pluridisciplinaires, sont essentielles. On parle ici

de sciences dites « dures », mais qu'en est-il des autres sciences ? Un fossé s'est installé entre d'une part les sciences de la nature, considérées comme exactes (voire prédictives et non divinatoires !), et d'autre part, les sciences humaines, forcément plus approximatives. Cette opposition qui semble « naturelle » est pourtant très récente dans l'histoire de l'évolution des connaissances. N'oublions pas que l'une des périodes historiques les plus foisonnantes est celle des Lumières, lorsque les grandes figures scientifiques étaient aussi de grands philosophes et/ou de grands artistes. Ce mouvement a permis de renouveler les savoirs en s'opposant à l'irrationnel, l'obscurantisme et la superstition. Ce bouleversement de la vision du monde, devenu plus clairement intelligible, a été possible parce qu'il est né dans un climat d'ébullition intellectuelle au-delà de l'univers des sciences. La récente publication de *Théorème vivant*, véritable carnet de bord du grand mathématicien Cédric Villani, confirme que c'est par l'ouverture de l'esprit aux autres et à d'autres disciplines que la recherche avance.

Ne regardons pas en arrière en regrettant un temps idyllique qui n'a jamais existé, mais regardons en avant en tirant les leçons du passé. N'oublions pas que sans la chimie, pas d'évolution, pas de progrès possibles : elle porte les solutions de demain.

D'après *Les billets de Maurice Leroy* – texte publié sur son blog* le 6 février 2013, reproduit avec son aimable autorisation. Dernier billet en date : « Alerte : fuite de CO₂ ».

* www.huffingtonpost.fr/maurice-leroy



Maurice J.-F. Leroy est vice-président de la Commission nationale d'évaluation des recherches et études relatives à la gestion des matières et des déchets radioactifs (CNE) et président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC)*.

* Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), Université de Strasbourg, Campus de Cronenbourg, 23 rue Loess, BP 28, F-67037 Strasbourg Cedex. Courriel : mjf.leroy@gmail.com

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org

Vous y trouverez :

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

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

* Les archives des années antérieures sont intégrées progressivement au site

Alors, vite à votre souris !

Un « bécher d'honneur » : le scandale de la viande de cheval... La chimie en première ligne !

Rose Agnès Jacquesy

Le scandale de la viande de cheval, une bonne occasion de parler de la chimie qui tue, ou comment faire d'une fraude dans une filière agroalimentaire un épouvantail où on trouve pêle-mêle toutes les idées reçues et largement médiatisées sur les horreurs qu'on nous fait manger pour le plus grand bénéfice de l'industrie chimique et de ses utilisateurs sans scrupules. Et n'oublions surtout pas les scandales sanitaires récents, le vaccin empoisonné par le terrible squalène, le cholestérol et les abominables statines ; sans compter les plastiques et les encres aux phtalates pervers, et même la cosmétique, les teintures, les peintures, etc.

Et pourtant ! Imagine-t-on dans nos pays précautionneux, un troupeau laissé sans les soins élémentaires qui le conservent en bonne santé, et permettent ainsi à nos paysans bio de survivre ? Nos animaux familiers, chats, chiens, sont également vaccinés et traités antipuces, antitiques, par exemple. Quoi d'étonnant alors si l'on retrouve des traces de certains composés dans l'environnement des élevages industriels, et évidemment dans la chair de l'animal lui-même : anti-inflammatoires, bêtabloquants, antibiotiques, hormones diverses, mais également anticoccidiens, douvricides et vermifuges, etc., etc.

Il est probable, voire assuré, que ces médicaments vétérinaires pourraient être utilisés à des doses plus modérées, si la surpopulation, qu'elle soit animale ou humaine, n'était pas en soi un facteur de risques comme cela vient à nouveau d'être démontré dans le cas de l'épidémie de grippe dite espagnole qui a tué plus d'individus que la Grande Guerre elle-même.

Ce qui n'empêche pas de lire dans un quotidien sérieux, au sujet de l'univers de la viande industrielle, la dénonciation, non des conditions discutables liées à ce genre d'industrialisation et leurs conséquences sanitaires, mais de « l'incroyable pharmacopée destinée aux animaux d'élevage ». Non content de stigmatiser l'usage médicamenteux, la litanie de leurs noms chimiques ajoute à l'angoisse : onze noms déroulés en deux petits paragraphes. Tilmicosine ou spiramycine et lévamisole, et des fongicides non spécifiés, trouvés (à quelle concentration, à quelle fréquence ?) dans des petits pots pour bébé. L'incontournable bisphénol A arrivera plus tard dans le texte, avec les sulfamides et les tétracyclines, à l'origine, ce qui est exact, de nombreuses résistances bactériennes et de maladies nosocomiales, dues à une utilisation laxiste de ces produits qui ont eu le temps de sauver la vie de dizaines de millions de personnes.

Vient ensuite un questionnement glaçant : « Sait-on comment l'oxytétracycline se mélange avec la gonadolibérine chez un poulet ? Comment le flubendazole se marie avec l'azapénone et les prostaglandines PGF2 dans la chair d'un porc ? Le thiabendazole avec le diazinon ou le décoquinat dans le sang d'une bonne vache charolaise ? »

Ces questions ne sont pas innocentes, tout en étant légitimes dans leur principe. L'objectif est, comme pour les industriels tellement décriés, de faire vendre et d'en tirer bénéfice !

© Lyonart/Wikimedia-licence CC-BY-2.5.



La dernière inquiétude planifiée est celle des perturbateurs endocriniens ou PE. Un récent rapport de l'OMS et du PNUE (Programme des Nations unies pour l'environnement) [1], qualifié d'historique, évalue à 800 000, voire plusieurs millions, les molécules dotées de ce pouvoir de nuisance. On exige donc une réforme profonde de la gestion des substances chimiques, qui aurait été une aberration jusqu'à présent. Qu'il s'agisse des pesticides, des rejets industriels et des polluants de la chaîne alimentaire, « l'ubiquité des perturbateurs endocriniens reflète la crise générale de la chimie. » Pour faire face à cette « menace mondiale », le gouvernement français est encouragé à mettre en place une ambitieuse Stratégie nationale sur les perturbateurs endocriniens (SNPE), ouvrant une voie royale, non à la mort de la chimie, mais « au contraire à un nouveau départ dans une direction conforme avec la santé publique, la santé des travailleurs et la protection de la biodiversité. »

La définition des perturbateurs endocriniens couvre une telle palette d'actions sur le système métabolique des êtres vivants que tout est PE, comme on disait autrefois « tout est chimie »... Même si nous retournions à une science platonicienne, toute de pureté, nous serions poursuivis par les PE, car chacun d'entre nous, même avant sa naissance, est un PE qui s'ignore. Le dioxygène ne l'est pas moins, qui fut le premier polluant chimique, celui qui permit l'apparition de la vie sur Terre. L'Homme est bien, décidément, le successeur à la fois de Prométhée et de Pandore, qui furent sévèrement punis par les dieux, l'un pour son arrogance, l'autre pour sa stupidité de curiosité. Celle du chercheur ?

[1] *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012*, A. Bergman, J.J. Heindel, S. Jobling, K.A. Kidd, R.T. Zoeller (eds), WHO/UNEP, 2013. Rapport complet (289 p.) et résumé (38 p.) téléchargeables librement sur www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/index.html

La multivalence, une voie à explorer pour l'inhibition d'enzymes ?

Sébastien Guoin

Résumé Le concept « clé-serrure » proposé à la fin du XIX^e siècle par Emil Fischer illustre bien la stratégie actuelle du ciblage enzymatique, où des molécules synthétiques sont façonnées pour interagir avec leurs récepteurs de façon complémentaire. Des travaux récents suggèrent une autre possibilité pour gagner en affinité et en sélectivité. La clé fait maintenant place à un trousseau, composé de ligands identiques greffés sur une charpente chimique commune.

Mots-clés **Multivalence, glycosidases, iminosucres, enzymes, inhibition.**

Abstract **Multivalent ligands for enzyme inhibition**

Current strategies for enzyme inhibition mainly consist in developing monovalent drugs with high complementarities for their targets according to the « lock and key » concept proposed by Emil Fischer in the late 19th century. Recent results suggest that developing multivalent inhibitors is an appealing alternative to increase affinity and selectivity for specific enzymes.

Keywords **Multivalency, glycosidases, enzymes, iminosugars, inhibitors.**

La multivalence, c'est quoi ?

Le greffage chimique de plusieurs ligands de même nature sur une charpente commune réserve parfois de bonnes surprises sur l'interaction avec une protéine cible. Connectez par exemple cinq ligands entre eux (*figure 1*) ; vous pourriez, contrairement à votre attente statistiquement justifiée, observer un gain d'affinité bien supérieur à un facteur 5. Cet effet mathématiquement incorrect, baptisé « effet multivalent ou cluster », a été particulièrement décrit sur des interactions sucres-protéines où il a été observé pour la première fois par Lee en 1995 [1]. Les sucres et leurs récepteurs (lectines) étant notamment présents à la surface des cellules, ces interactions multivalentes gouvernent un grand nombre de processus biologiques allant de la communication à l'adhésion cellulaire. De nombreuses équipes travaillent donc sur la conception de ligands multivalents synthétiques pour étudier,

promouvoir ou inhiber ces phénomènes [2]. Un champ de recherche prometteur consiste notamment à bloquer la fixation cellulaire de virus et bactéries par des leurres multivalents mimant les séquences spécifiques de sucres membranaires qui servent de point d'ancrage à ces pathogènes [3].

Comment expliquer le gain d'affinité ?

Il convient de bien différencier l'effet multivalent de la notion de coopérativité positive, où la première interaction influence favorablement les interactions successives [4]. En effet, ce type de phénomène synergique est souvent absent des effets multivalents rapportés. Ces derniers peuvent résulter de différents mécanismes d'interaction entre les ligands et les protéines. Une vue simplifiée de ces modes d'interaction qui peuvent se produire de façon indépendante ou synchrone est présentée dans la *figure 2*. Le mécanisme

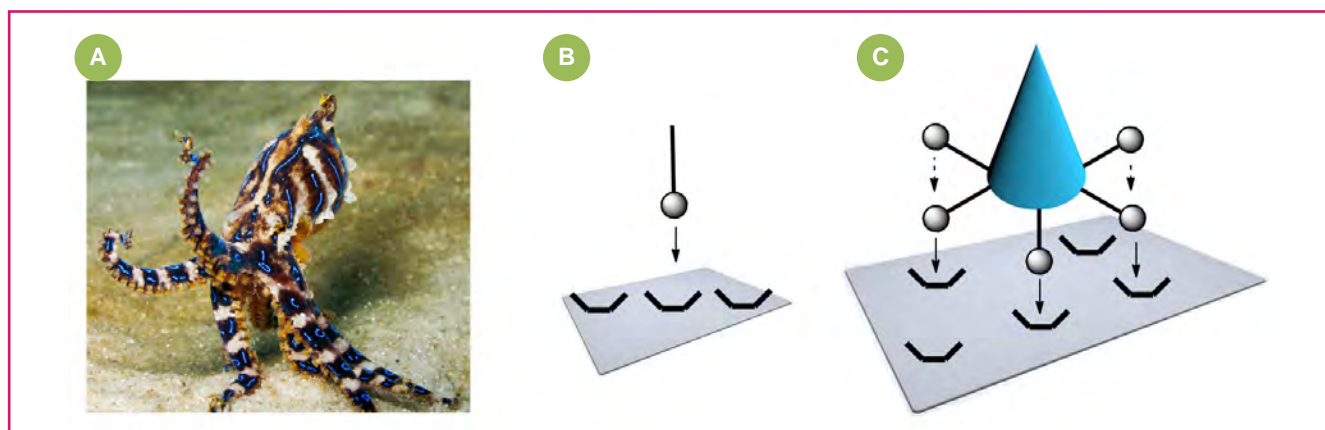


Figure 1 - Illustration du concept de multivalence. A) Les interactions multivalentes à notre échelle conduisent à l'additivité des forces. Poulpe *Hapalochlaena fasciata*, © Brian Mayes. B) Interaction monovalente d'un ligand sur un support. C) Les interactions multivalentes à l'échelle moléculaire peuvent conduire à des affinités bien supérieures à la somme des interactions constitutives.

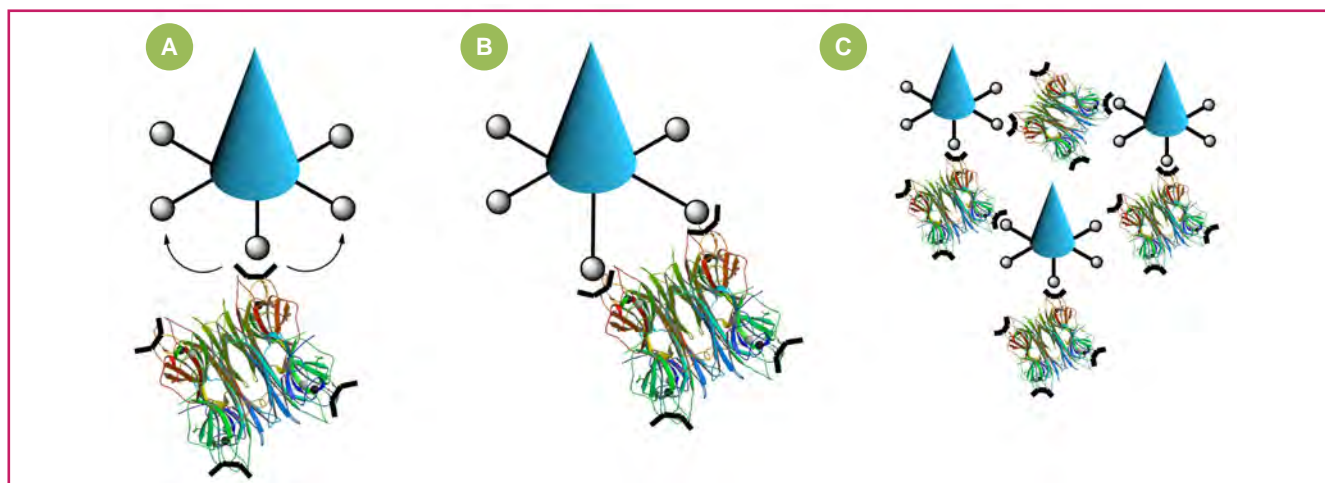


Figure 2 - Mécanismes d'interaction ligands-protéines pouvant conduire à un effet multivalent. A) Mécanisme de glissement ; B) interaction chélate ; C) formation de réseaux supramoléculaires.

de glissement correspond à une diffusion interne de la protéine le long du ligand, qui capture successivement les ligands adjacents (figure 2A) [5]. Ce phénomène de recapture induit par la multivalence est favorisé par la forte concentration en ligands à proximité du site de reconnaissance. Les gains d'affinité peuvent être importants avec des ligands polymères mais restent modérés avec les conjugués à faible valence. Ces derniers demeurent néanmoins des inhibiteurs redoutables lorsqu'ils interagissent avec une protéine multimérique par effet chélate (figure 2B). Des gains d'affinité allant jusqu'au million par rapport aux références monovalentes ont notamment été observés avec des ligands pentavalents, inhibiteurs de toxines pentavalentes [6]. Ces effets spectaculaires sont principalement d'origine entropique, et à ce titre, l'interaction chélate ligand-protéine possède des similitudes avec la chélation d'un métal. Dans l'effet chélate, une partie importante du coût entropique (conformationnel et rotationnel) est absorbée lors de la première interaction. Les autres ligands se retrouvent alors préorganisés dans l'espace, et l'interaction intramoléculaire avec un site adjacent est favorisée. Si les contraintes stériques et géométriques sont trop importantes pour générer ce mode de liaison intramoléculaire, le ligand multivalent peut encore interagir de façon intermoléculaire. Dans ce cas, il se formera des agrégats protéines-ligands de plus ou moins grande taille et des réseaux réticulés plus ou moins structurés dans l'espace (figure 2C). Des interactions intermoléculaires supplémentaires (protéines-protéines) peuvent alors conduire à une stabilisation en solution de ces agrégats. Ces entités supramoléculaires peuvent aussi s'avérer insolubles et précipiter, ce qui déplacera artificiellement l'équilibre réactionnel au profit du ligand complexé par la loi d'action de masse.

L'inhibition multivalente d'enzymes, une réalité ?

Si les ligands multivalents de lectines décrits dans la littérature se comptent par centaines, voire par milliers, un nombre très restreint de ligands multivalents de glycosidases a été reporté. Ces enzymes ubiquitaires, qui catalysent la rupture des liaisons osidiques, ont pourtant un rôle biologique tout aussi fondamental que les lectines, en permettant notamment l'assimilation nutritionnelle des

sucres complexes et la modulation du glycome cellulaire. La quasi-absence de ligands multivalents de glycosidases contraste donc avec l'afflux scientifique vers l'inhibition multivalente de lectines. Ce constat s'explique probablement par la nature souvent monomérique de ces enzymes, qui ne peuvent alors pas interagir par effet chélate ou former des réseaux supramoléculaires. D'autre part, la synthèse chimique de ligands multivalents de glycosidases est nettement plus compliquée, puisque plusieurs étapes délicates sont souvent nécessaires pour la conception du motif inhibiteur [7], alors que les éléments constitutifs des ligands multivalents de lectines sont généralement des monosaccharides commerciaux.

Les deux premiers exemples d'inhibiteurs multivalents de glycosidases de la littérature n'ont pas montré des affinités supérieures pour les récepteurs ciblés [8]. Ces travaux n'ayant pas pour but premier d'étudier l'effet de la multivalence, les expériences de contrôle permettant de mettre en évidence des effets de valence (par exemple en comparant un composé multivalent à son homologue monovalent) n'ont pas été réalisées dans cette étude, et il est donc difficile d'attribuer l'affinité mesurée à la valence plutôt qu'à des interactions additionnelles non spécifiques.

Pour étudier les effets de la valence sur les glycosidases, nous avons donc entrepris de synthétiser des inhibiteurs mono-, di- et trivalents possédant une charpente de nature similaire (figure 3) [9]. Nous avons sélectionné la déoxynojirymycine (DNJ) comme ligand ; cet iminosucre est capable d'inhiber de nombreuses glycosidases, ce qui augmente donc le champ d'action de notre étude. Des analogues fonctionnalisés de la DNJ sont notamment utilisés dans le

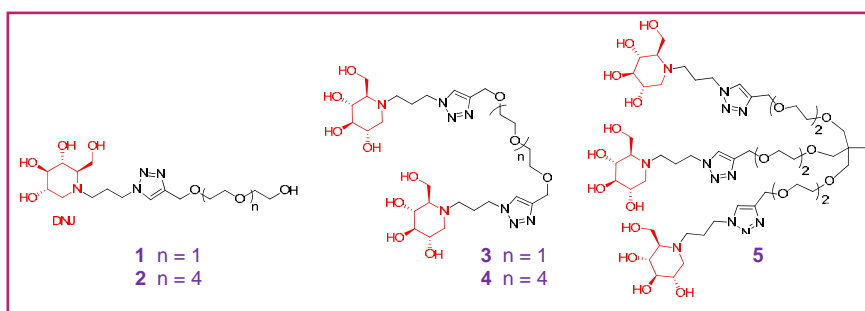


Figure 3 - Inhibiteurs de glycosidases mono-, di- et trivalents développés pour étudier les effets de la valence sur les glycosidases.

traitement du diabète de type 2 (Glyset®) ou de la maladie de Gaucher (Zavesca®). Les ligands mono- et divalents ont été conçus avec deux tailles d'espaces différents afin d'estimer la sensibilité des glycosidases testées à ce paramètre. Les tests d'inhibition de l'activité enzymatique effectués sur neuf glycosidases commerciales n'ont pas révélé d'effets positifs généraux de la multivalence, contrairement à ce qui est observé pour les lectines. Nous avons néanmoins observé un gain d'affinité modéré mais significatif sur une α -mannosidase, ce qui constitue le premier effet multivalent reporté pour une glycosidase (figure 4). Ces résultats ont ensuite été confortés par une étude plus récente où le motif DNJ a été greffé en plus grand nombre (douze unités) sur une charpente chimique de type fullerène. Les auteurs ont observé sur cette même enzyme un gain d'affinité important, supérieur de trois ordres de grandeur à la référence monovalente [10].

Si l'affinité est une notion primordiale pour l'inhibition de protéines, la sélectivité l'est tout autant pour permettre un ciblage efficace du récepteur et limiter au maximum les effets secondaires d'un traitement potentiel. Dans ce cadre, les premiers résultats suggèrent que la multivalence peut s'avérer particulièrement efficace, non seulement pour augmenter l'affinité, mais aussi la sélectivité d'inhibiteurs (figure 4).

Enzyme	1	2	3	4	5
β -glucosidase (almonds)	47 ± 2	100 ± 5	70 ± 2	70 ± 2	400 ± 10
α -mannosidase (Jack bean)	230 ± 10	265 ± 10	120 ± 5	90 ± 3	35 ± 2
Naringinase (P. decumbens)	80 ± 3	95 ± 5	60 ± 3	55 ± 2	75 ± 3

Figure 4 - Le ciblage d'une enzyme répondant à la multivalence (α -mannosidase dans cette étude) peut permettre à la fois un gain d'affinité et un gain de sélectivité. La sélectivité de l'inhibiteur monovalent 1 sur les trois enzymes représentées s'inverse pour le ligand trivalent 5. Activités inhibitrices K_i exprimées en μ M.

Il reste maintenant à déterminer si l'effet multivalent observé sur l' α -mannosidase est l'exception qui confirme la règle, ou si d'autres enzymes peuvent effectivement être inhibées de façon multivalente. Une étude récente collaborative entre les équipes des professeurs Jean-François Nierengarten et Stéphane Vincent répond clairement à cette question. Les auteurs ont en effet observé un effet multivalent significatif sur une heptosyltransférase bactérienne avec des fullerènes décorés par des heptoses modifiés (figure 5) [11]. D'autres enzymes d'intérêt thérapeutique comme la β -glucocérébrosidase impliquée dans la maladie de Gaucher [12] ou des neuraminidases virales [13] ont également montré une réponse positive aux ligands multivalents. À l'inverse, d'autres exemples d'inhibition multivalente enzymatique n'ont pas montré d'effets significatifs [14].

Quel avenir pour les inhibiteurs enzymatiques multivalents ?

La multiplication récente des travaux sur l'inhibition multivalente enzymatique, suite à la première preuve de concept, est de bon augure pour le développement futur de ce mode d'inhibition, même s'il faut garder à l'esprit que cet effet ne s'est manifesté que sur un nombre limité d'enzymes et qu'il est donc prématuré de parler de stratégie générale de

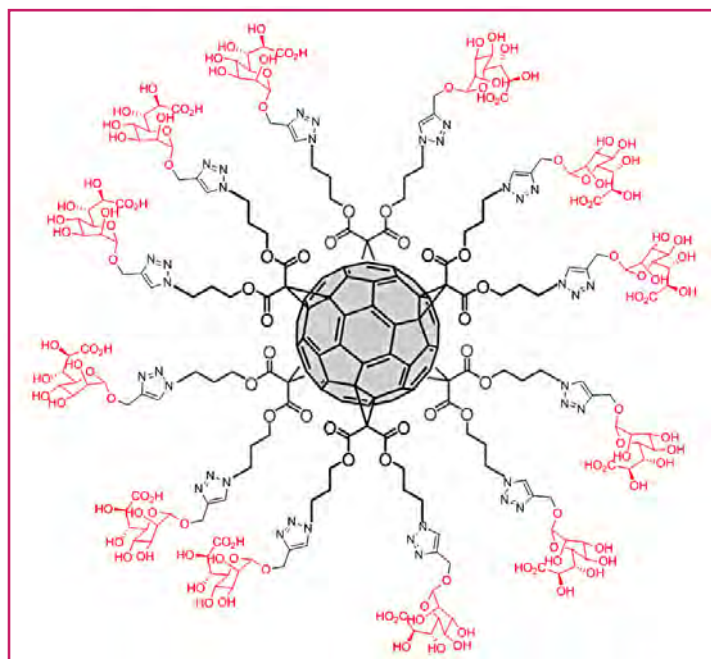


Figure 5 - Fullerène dodécavalent décoré par des heptosides et montrant un effet multivalent sur une glycosyltransférase bactérienne.

l'inhibition enzymatique. Cette spécificité est toutefois doublement profitable dans le cas des réponses positives. En effet, la force et la sélectivité de l'interaction peuvent alors être augmentées par la simple multiplication du nombre de ligands sur la charpente. S'il est vraisemblable que de nouveaux effets multivalents enzymatiques continuent à être répertoriés dans un futur proche, la question primordiale du mode d'action des inhibiteurs reste actuellement en suspens. Pourquoi certaines enzymes sont sensibles à la multivalence et d'autres non ? La conception de nouvelles sondes chimiques et l'utilisation de

protocoles analytiques inspirés de la bibliographie luxuriante portant sur les études multivalentes glycoclusters-lectines devraient permettre d'apporter des éléments de réponse.

Références

- [1] Lee Y.C., Lee R.T., Carbohydrate-protein interactions: basis of glycobiology, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, p. 321.
- [2] Revues : a) Deniaud D., Julienne K., Gouin S.G., Insights in the rational design of synthetic multivalent glycoconjugates as lectin ligands, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, p. 966 ; b) Chabre Y.M., Roy R., Chapter 6: Design and creativity in synthesis of multivalent neoglycoconjugates, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **2010**, 63, p. 165.
- [3] Revue : Bernardi A. et al., Multivalent glycoconjugates as anti-pathogenic agents, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, DOI: 10.1039/c2cs35408j.
- [4] Revue sur la coopération : Hunter C.A., Anderson H.L., What is cooperativity?, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 7488.
- [5] a) Almant M., Mastouri A., Gallego-Yerga L., García Fernández J.M., Ortiz Mellet C., Kovensky J., Morandat S., El Kirat K., Gouin S.G., Probing the nature of the cluster effect observed with synthetic multivalent galactosides and peanut agglutinin lectin, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 729 ; b) Dam T.K., Gerken T.A., Brewer C.F., Thermodynamics of multivalent carbohydrate-lectin cross-linking interactions: importance of entropy in the bind and jump mechanism, *Biochemistry*, **2009**, 48, p. 3822.
- [6] Kitov P.I., Sadowska J.M., Mulvey G., Armstrong G.D., Ling H., Pannu N.S., Read R.J., Bundle D.R., Shiga-like toxins are neutralized by tailored multivalent carbohydrate ligands, *Nature*, **2000**, 403, p. 669.
- [7] Lillelund V.H., Jensen H.H., Liang X., Bols M., Recent developments of transition-state analogue glycosidase inhibitors of non-natural product origin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 515.

- [8] Lohse A., Jensen K.B., Lundgren K., Bols M., Synthesis and deconvolution of the first combinatorial library of glycosidase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.*, **1999**, *7*, p. 1965 ; b) McCort I., Sanière M., Le Merrer Y., Synthesis and enzymatic evaluation of pseudo-di (or tri-)saccharides, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, p. 2693.
- [9] Diot J., Garcia-Moreno M.I., Gouin S.G., Ortiz Mellet C., Haupt K., Kovensky J., Multivalent iminosugars to modulate affinity and selectivity for glycosidases, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, p. 357.
- [10] Compain P., Decroocq C., Lehl J., Holler M., Hazelard D., Mena Barragán T., Ortiz Mellet C., Nierengarten J.-F., Glycosidase inhibition with fullerene iminosugar balls: A dramatic multivalent effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 5753.
- [11] Durka M., Buffet K., Lehl J., Holler M., Nierengarten J.-F., Vincent S.P., The inhibition of liposaccharide heptosyltransferase WaaC with multivalent glycosylated fullerenes: A new mode of glycosyltransferase inhibition, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 641.
- [12] Decroocq C., Rodriguez-Lucena D., Ikeda K., Asano N., Compain P., Cyclodextrin-based iminosugar click clusters: The first examples of multivalent pharmacological chaperones for the treatment of lysosomal storage disorders, *ChemBioChem*, **2012**, *13*, p. 661.
- [13] Watson K.G. *et al.*, Highly potent and long-acting trimeric and tetrameric inhibitors of influenza virus neuraminidase, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, *14*, p. 1589.
- [14] a) Cecioni S., Argintaru O.-A., Docsa T., Gergely P., Praly J.-P., Vidal S., Probing multivalency for the inhibition of an enzyme: Glycogen phosphorylase as a case study, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, p. 148 ; b) Wennekes T., van den Berg R.J.B.H.N., Bongers K.M., Donker-Koopman W.E., Ghisaidoobe A., van der Marel G.A., Strijland A., Aerts J.M.F.G., Overkleef H.S., Synthesis and evaluation of dimeric lipophilic iminosugars as inhibitors of glucosylceramide metabolism, *Tetrahedron: Asymmetr.*, **2009**, *20*, p. 836.



Sébastien Gouin

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire CEISAM (UMR 6230), UFR des Sciences et des Techniques de Nantes*.

* Laboratoire CEISAM, UMR 6230, Groupe Corail, UFR des Sciences et des Techniques de Nantes, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes Cedex 3. Courriel : sebastien.gouin@univ-nantes.fr



L'Institut Galien Paris-Sud - UMR CNRS 8612, fondée en 1986, joue un rôle central dans le domaine des nano et microtechnologies appliquées au médicament et au diagnostic. Dirigée par le professeur Elias FATTAL, elle est aujourd'hui structurée autour de 8 équipes : trois équipes de Physico-chimistes dirigées respectivement par Véronique ROSILIO, Florence AGNELY et Sylviane LESIEUR, quatre équipes de Galénistes dirigées respectivement par Patrick COUVREUR, Elias FATTAL, Gillian BARRATT et Gilles PONCHEL et une équipe d'analystes spécialisée dans les nanotechnologies dans les sciences séparatives dirigée par Myriam TAVERNA. Fort de sa multidisciplinarité, l'Institut Galien Paris-Sud dispose d'atouts considérables pour aborder les différentes thématiques de recherche autour des nano ou micromédicaments. Elle est constituée de chercheurs et d'enseignants chercheurs provenant de différentes disciplines (chimie, physico-chimie, galénique, analytique et biologie), ce qui lui permet d'envisager non seulement la formulation mais la caractérisation physico-chimique et biologique des médicaments nano et microparticulaires. L'Institut Galien Paris-Sud est riche de plusieurs plates-formes qui sont pilotées par des ingénieurs/assistants-ingénieurs (analyse chromatographique, culture cellulaire, manipulation de radio éléments, atelier d'instrumentation, informatique). Installée à l'UFR de Pharmacie de l'Université Paris-Sud, à Châtenay-Malabry, elle attire un grand nombre de doctorants et post doctorants dont une forte proportion provient de différents pays et continents.

Mr Elias FATTAL
Directeur UMR CNRS 8612

☎ 01 46 83 55 82
fax : 01 46 83 59 46

E-mail : elias.fattal@u-psud.fr

UNIVERSITE PARIS-SUD

FACULTE DE PHARMACIE

INSTITUT GALIEN PARIS-SUD – UMR CNRS 8612

5, rue Jean-Baptiste Clément
92296 CHATENAY-MALABRY cedex - FRANCE

Les biopiles enzymatiques pour produire de l'électricité

Sophie Tingry, Marc Cretin et Christophe Innocent

- Résumé** La production d'énergie devient un enjeu majeur et l'impact sur l'environnement de la combustion des énergies fossiles oblige à trouver d'autres modes de production. Les piles à combustible permettent d'obtenir de l'électricité à partir de carburant comme l'hydrogène ou le méthanol. Mais d'autres dispositifs alternatifs qui s'inspirent des mécanismes développés dans le monde biologique peuvent être envisagés : les biopiles enzymatiques. La catalyse électrochimique est alors assurée par des enzymes. Du courant électrique est ainsi produit à partir de l'oxydation de sucre ou d'alcool. Compte tenu des faibles puissances délivrées, la miniaturisation de ces systèmes est nécessaire pour permettre leur utilisation comme source d'énergie alimentant des microsystèmes, des capteurs, voire des dispositifs implantables.
- Mots-clés** **Biopile, immobilisation et connexion d'enzymes, bioélectrochimie.**
- Abstract** **Enzymatic biofuel cells as electrical power source**
Fuel cells can generate electricity from fuel such as hydrogen or methanol. However, other alternative devices may be considered inspired from the nature: enzymatic biofuel cells. The electrochemical catalysis is then provided by enzyme reaction. Electric current is produced from the oxidation of sugar or alcohol. Due to the low delivered power, the miniaturization of these systems is necessary to use them as electrical power source for small consumer electronics, sensors or implantable devices.
- Keywords** **Biofuel cell, immobilization and connection of enzyme, bioelectrochemistry.**

La demande énergétique croissante de notre société moderne et l'impact sur l'environnement de la combustion des énergies fossiles obligent à trouver d'autres modes de production d'énergie. Parmi les nouvelles sources alternatives, la conversion d'énergie par des techniques électrochimiques est sérieusement envisagée (piles à combustible). Par ailleurs, ces questions énergétiques peuvent s'inspirer des systèmes développés par le monde biologique. L'objet de cet article est d'apporter quelques informations sur l'état des recherches et les avancées possibles dans le développement de biopiles à combustible, qui associent les réactions biochimiques et la production d'électricité.

Le développement important de piles à combustible capables de générer de l'électricité à partir de l'oxydation de combustible (hydrogène, méthanol...) et de la réduction d'un comburant (l'oxygène) démontre les potentialités des techniques électrochimiques pour la génération d'énergie. Il est toutefois nécessaire d'utiliser des catalyseurs aux électrodes pour augmenter la vitesse des réactions électrochimiques. Les métaux nobles comme le platine ou le palladium sont de très bons candidats.

Les efforts engagés ces dernières années pour étendre le concept de développement durable à nos modes de production d'énergie obligent à reconsidérer la question des catalyseurs minéraux. Dans ce contexte, l'utilisation de catalyseurs biologiques, comme les enzymes, devient incontournable. Ces piles à combustible sont alors nommées biopiles en raison de la nature biologique de leurs catalyseurs. Il existe deux grandes catégories : les *biopiles microbiennes*, qui mettent en jeu des micro-organismes connectés à des électrodes, et les *biopiles enzymatiques*, dans lesquelles la catalyse est assurée par des enzymes.

Ces dernières années, le développement important des recherches sur les biopiles a permis de les envisager comme une source alternative d'énergie dans différents domaines. Il convient toutefois de rappeler que les concepts mis en jeu dans ces systèmes sont anciens : les premiers exemples de biopiles microbiennes apparaissent dès 1910, et la première biopile enzymatique est décrite en 1964.

Au début... la bioélectrochimie

La bioélectrochimie est la discipline qui étudie les transferts d'électrons des biomolécules et applique les techniques électrochimiques aux milieux biologiques. Les liens entre électricité et milieu biologique sont en effet très étroits : c'est par l'étude du fonctionnement des muscles et la naissance de l'électrophysiologie que fut découverte « l'électricité animale » de Luigi Galvani (1786), précurseur des travaux d'Alessandro Volta qui inventa la pile électrique (1800).

Si historiquement les liens entre électricité et monde vivant sont clairement établis, c'est que les mécanismes de transfert d'électrons (à l'origine de l'électricité) sont des réactions essentielles dans le monde vivant. C'est en effet par transfert d'électrons que la chaîne photosynthétique des végétaux transforme l'énergie lumineuse pour la synthèse de composés chimiques (fixation du carbone - CO₂) et la production d'oxygène.

De l'autre côté de la chaîne métabolique, la respiration des êtres vivants est aussi reliée à une chaîne de transfert d'électrons qui permet l'utilisation de l'oxygène comme comburant associé à l'oxydation de carburant comme le sucre. Ces cycles de transfert d'électrons (cycle de Calvin et cycle de Krebs par exemple) sont donc les éléments essentiels aux

processus biochimiques des organismes vivants (respiration, photosynthèse).

La bioélectrochimie, qui vise à associer électrochimie et biologie, est donc inspirée par le fonctionnement même des mécanismes biochimiques.

L'étude des interactions électrons-biologie peut conduire à de nouvelles applications où le processus naturel sera maîtrisé : c'est le cas des biopiles qui utilisent les propriétés électrochimiques d'éléments biologiques (enzymes, micro-organismes) afin de générer un courant électrique. Le principe consiste en fait à canaliser le flux d'électrons produits par les réactions redox non plus par réactions chimiques successives, mais par transfert d'électrons sur une électrode. Tout l'enjeu se situe à ce niveau : assurer un transfert d'électrons entre une entité biologique et une électrode.

Différents types de biopiles

Le terme de biopile est aussi utilisé par traduction littérale du terme anglais « biopile » ; il définit une méthode de remédiation des sols basée sur leur activité microbienne en utilisant la matière organique polluante comme source carbonée pour le métabolisme. Ce n'est pas l'objet de cet article. Nous considérerons ici les biopiles au sens de « piles à combustible biologiques », traduction de l'expression anglaise « biofuel cell ». Il s'agit de dispositifs électrochimiques de production d'électricité par utilisation de carburant et de comburant ayant des enzymes ou des micro-organismes comme catalyseurs électrochimiques.

Le principe de la biopile est directement issu du fonctionnement des piles à combustible ; deux électrodes assurent le fonctionnement du générateur : une anode, lieu de l'oxydation d'un carburant, et une cathode, lieu de la réduction du comburant (généralement l'oxygène). Les électrodes assurent la collecte des électrons entre les électrodes et permettent ainsi la génération d'un courant électrique. Ces réactions d'électrodes nécessitent des catalyseurs. Dans le cas des piles à combustible « classique », la catalyse est assurée par des métaux nobles (platine notamment) qui permettent d'améliorer l'efficacité des réactions électrochimiques. Dans le cas des biopiles, la catalyse est assurée par des bioéléments : des enzymes redox pour les biopiles enzymatiques, ou des micro-organismes (bactéries, algues, levures...) pour les biopiles microbiennes.

Les biopiles microbiennes

En 1910, Michael Cresse Potter, professeur de botanique à l'Université de Durham (Royaume-Uni), a observé que la bactérie *Escherichia Coli*, qui peuple l'intestin humain, produisait de l'électricité. Il a ensuite été démontré que bon nombre de bactéries communes produisaient de l'électricité par catabolisme naturel des sucres, c'est-à-dire par dégradation de certaines molécules organiques en libérant des électrons qui peuvent être récupérés par l'anode de la pile.

Au début des années 1980, une équipe du King's College de Londres, dirigée par Peter Bennetto, eut l'idée d'augmenter le rendement des piles bactériennes en recourant à un « médiateur » qui améliore le transfert des électrons entre les bactéries et l'anode. La pile en elle-même était assez semblable à n'importe quelle pile à combustible, avec sa membrane séparant l'anode de la cathode.

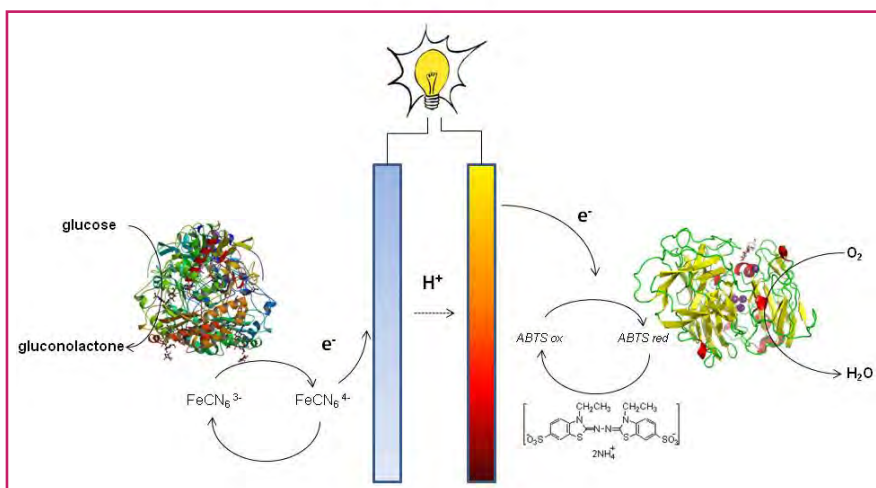


Figure 1 - Principe de la biopile à glucose/oxygène : le glucose est oxydé par l'enzyme glucose oxydase en présence de ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) qui est oxydé à l'électrode, et l'oxygène est réduit en eau par l'enzyme laccase en présence d'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (ABTS) qui est réduit à l'électrode.

Dans une pile bactérienne, le rendement électrique dépend à la fois du nombre de bactéries, de l'efficacité de leur métabolisme et de la surface des électrodes qui collectent les électrons.

Ces biopiles ont connu un développement depuis une dizaine d'années. De nombreux travaux ont montré les possibilités de génération d'un courant électrique par des micro-organismes fixés sous forme de biofilm sur des électrodes. Les applications de ces dispositifs restent toutefois limitées en raison des particularités de mise en œuvre liées à l'utilisation de cultures microbiennes.

Les biopiles enzymatiques

Le micro-organisme qui assure la réaction redox et le transfert d'électrons peut être remplacé par des catalyseurs biologiques, les enzymes, ce qui ouvre alors un nouveau champ d'applications pour ces dispositifs.

Une classe particulière d'enzymes, nommée oxydoréductase, a comme fonction la catalyse de réactions redox. L'utilisation de ces enzymes connectées à des électrodes permet la construction de biopiles enzymatiques.

Pour assurer leur fonctionnement, il est nécessaire d'immobiliser les enzymes afin de maintenir la stabilité du catalyseur et l'efficacité de sa connexion. Cette connexion entre l'enzyme et l'électrode peut nécessiter l'intervention d'un médiateur qui assure le transfert électronique entre ces deux parties. Le choix du médiateur devient alors primordial pour l'efficacité de la biopile. Compte tenu des potentiels électrochimiques différents de ces deux électrodes, un courant électrique circule entre la cathode et l'anode.

La figure 1 présente le principe de fonctionnement d'une biopile glucose/oxygène. Le glucose est oxydé par l'enzyme glucose oxydase à l'anode en présence de médiateur qui transfère les électrons à l'électrode. À la cathode, une enzyme spécifique réduit l'oxygène en présence de médiateur qui assure le transfert électronique à l'électrode.

De nombreux exemples de biopiles à glucose/oxygène sont décrits dans la littérature. La plupart des systèmes reposent sur l'oxydation du glucose par l'enzyme glucose oxydase associée à un médiateur (ferrocène, ferrocyanure, complexe organométallique...). La réduction enzymatique

de l'oxygène à la cathode est assurée soit par la bilirubine oxydase, soit par la laccase associée à des médiateurs.

Parmi les différentes classes d'enzymes, celles qui présentent un intérêt majeur pour l'élaboration de biopiles sont les oxydoréductases ; ces enzymes catalysent les réactions redox qui mettent en jeu des électrons, soit pour l'oxydation, soit pour la réduction d'un substrat. Dans ce cas, la catalyse enzymatique s'effectue grâce au site actif de la protéine enzymatique qui est associé à un coenzyme. Ce coenzyme agit comme un relais d'électrons. Deux catégories de coenzymes peuvent être associées aux oxydoréductases : les coenzymes activateurs ou groupements prosthétiques, qui sont fortement liés à la protéine enzymatique par des liaisons covalentes, et les coenzymes transporteurs qui se dissocient facilement de la protéine et peuvent diffuser en solution. Le *tableau 1* présente les enzymes de type oxydoréductase utilisables dans des biopiles à combustible. Compte tenu du nombre important d'enzymes catalysant les réactions redox, de très nombreux substrats peuvent être utilisés ; ceci représente un avantage important pour ces dispositifs. Toutefois, les puissances délivrées par ces dispositifs de laboratoire restent faibles (quelques microwatts).

L'avantage de l'utilisation de catalyseurs biologiques est que la pile fonctionne dans des conditions physiologiques de pH et de température, ce qui peut être d'intérêt notable en fonction des applications visées. Notamment, les possibilités de construire des dispositifs implantables pour assurer la production d'énergie à l'intérieur du corps humain et l'alimentation de microsystèmes constituent un domaine de recherches en plein essor [1]. Toutefois, les limitations majeures des biopiles enzymatiques sont liées à la stabilité des enzymes. Même si les méthodes d'immobilisation permettent de protéger l'enzyme et d'éviter sa dénaturation rapide, leur fonctionnement en continu sur plusieurs jours reste encore très problématique.

Stabilité et puissance sont les points limitants actuels des biopiles enzymatiques. Les voies d'amélioration de ces dispositifs concernent la connexion électrique entre l'enzyme et l'électrode, mais aussi le design des électrodes et des cellules électrochimiques.

Historique des biopiles enzymatiques

La première communication scientifique concernant la mise au point d'une biopile enzymatique à combustible date de 1964 [2].

Entre 1964 et 1998, la recherche sur les biopiles enzymatiques est restée confidentielle en termes de publications. Ce n'est qu'au cours des dernières années que le volume de publications scientifiques a augmenté : si en 1998 deux publications répondaient à ces critères de recherche, on en dénombrait 82 en 2010 (*figure 2*).

La biopile à enzyme a connu un regain d'intérêt dans les années 1990, notamment avec les travaux de deux équipes

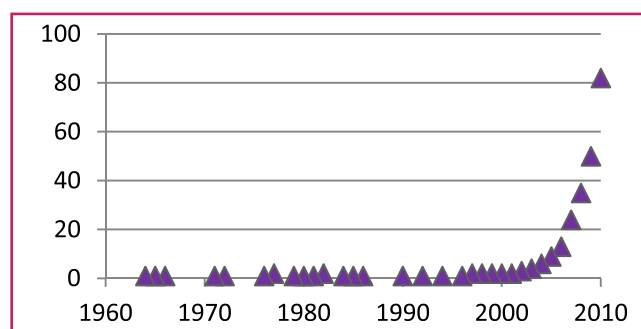


Figure 2 - Nombre de publications par an sur le thème « biopile enzymatique » dans des revues à comité de lecture (source ISI Web of knowledge).

Tableau 1 - Exemple d'enzymes oxydoréductases utilisées pour la réalisation de biopiles, en fonction du substrat, des produits et du coenzyme, ou en fonction du site actif de l'enzyme.

Substrat	Enzyme	Co-enzyme	Produit
Anode			
Méthanol	<i>Alcool déshydrogénase</i>	NAD ⁺	Formaldéhyde
Formaldéhyde	<i>Formaldéhyde déshydrogénase</i>	NAD ⁺	Formiate
Formiate	<i>Formiate déshydrogénase</i>	NAD ⁺	CO ₂
Éthanol	<i>Alcool déshydrogénase</i>	NAD ⁺	Acétaldéhyde
	<i>Alcool déshydrogénase</i>	PQQ lié covalamment	Acétaldéhyde
Acétaldéhyde	<i>Aldéhyde déshydrogénase</i>	NAD ⁺	Acétate
	<i>Aldéhyde déshydrogénase</i>	PQQ lié covalamment	Acétate
Glucose	<i>Glucose oxydase</i>	FAD lié	Gluconolactone + peroxide
	<i>Glucose déshydrogénase</i>	NAD ⁺ /PQQ	Glucose-6-phosphate
	<i>Glucose oxydase</i>	PQQ lié covalamment	Glucose-6-phosphate
Fructose	<i>Fructose déshydrogénase</i>	NAD ⁺	5-déhydro-D-fructose
Lactate	<i>Lactate déshydrogénase</i>	NAD ⁺	Pyruvate
Cathode			
Oxygène	<i>Bilirubin oxydase</i>	Cuivre (site actif)	Eau
	<i>Laccase</i>	Cuivre (site actif)	Eau
Peroxide	<i>Horseradish peroxidase</i>	Hème (site actif)	Eau
	<i>Microperoxidase</i>	Hème (site actif)	Eau
	<i>Cyclooxygénase</i>	Hème (site actif)	Eau

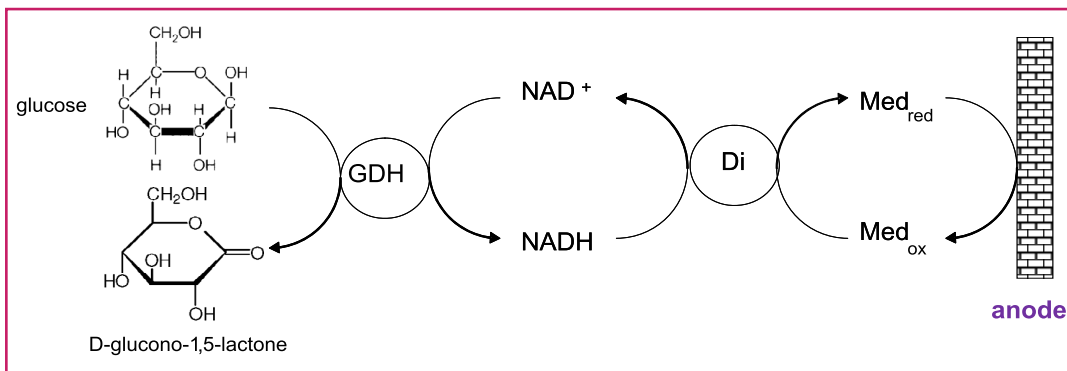


Figure 3 - Principe de la biopile glucose/oxygène développée par Sony.

(hydrophobes et/ou hydrophiles). Les biomolécules non adsorbées sont éliminées lors du lavage. Puisque l'adsorption de protéines sur une surface fonctionnalisée est un phénomène réversible, en modifiant le pH, la force ionique, la concentration en substrat ou la température, il est aisé de la détacher du support. Cette technique est particulièrement simple et économique.

internationales (I. Willner en Israël et A. Heller aux États-Unis) [3]. Le développement rapide de ces systèmes concerne des recherches autant sur les différentes possibilités d'immobilisation des enzymes que sur les moyens de réaliser leur contact électrique à l'électrode. Malgré le nombre croissant de brevets et de publications scientifiques au cours des dernières années, la commercialisation des biopiles enzymatiques demeure balbutiante en raison des limites technologiques.

Récemment, le développement par Sony d'une biopile capable d'alimenter un appareil de type MP3 a relancé l'intérêt pour ces dispositifs [4]. L'annonce faite à la presse a mis en avant les avantages d'utiliser du sucre comme carburant pour alimenter les appareils électroniques portables. Avec 100 mW de puissance, ce dispositif apparaît comme le plus efficace jamais obtenu. Repris récemment dans une publication scientifique [5], ces travaux montrent les possibilités offertes par ce type de système.

Dans l'exemple présenté par Sony, le dispositif est en réalité plus complexe car à l'anode, une chaîne de réactions est mise en œuvre. Deux enzymes sont utilisées : la glucose déshydrogénase (GDH) et la diaphorase (Di) (voir la figure 3). Pour la cathode, l'enzyme catalysant la réduction de l'oxygène est la bilirubine oxydase associée à la vitamine K3 (ménadione) comme médiateur.

En termes de puissance délivrée par ces dispositifs, les données publiées indiquaient quelques microwatts par cm^2 à la fin des années 1990, pour atteindre 300 à 400 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à la fin des années 2000. Les efforts ont porté principalement sur les méthodes d'immobilisation et de connexion des enzymes sur l'électrode.

Un point clé : l'immobilisation des enzymes

La possibilité de connexion électrique entre l'enzyme et l'électrode pour produire du courant électrique repose sur la capacité à immobiliser le catalyseur sur l'électrode. Classiquement, quatre méthodes peuvent être mises en œuvre pour fixer une enzyme à une électrode : adsorption, greffage covalent, réticulation et encapsulation (voir figure 4).

Immobilisation par adsorption

L'adsorption de biomolécules à la surface de l'électrode est la plus simple des techniques d'immobilisation. Une solution d'enzymes est mise en contact avec la surface d'un corps adsorbant, minéral ou organique, durant une période définie. L'enzyme est retenue à la surface grâce à des liaisons de van der Waals et des interactions homophiles

Immobilisation par liaison covalente

La méthode consiste à effectuer une réaction chimique entre les groupements fonctionnels libres d'une enzyme et un groupement réactif situé aux extrémités des chaînes latérales d'un support insoluble. La réaction doit faire intervenir des groupements qui ne sont pas essentiels à l'activité biologique de l'enzyme. Les groupements réactifs d'une protéine peuvent être des groupements aminés, des groupements carboxyliques, des résidus phénoliques (tyrosine), ou bien encore des groupements imidazoles présents sur les histidines. Cette technique se déroule en trois étapes : activation du support, couplage de la biomolécule, et pour finir, rinçage afin d'éliminer toutes les protéines qui auraient pu s'adsorber sur le support.

Immobilisation par réticulation

Les enzymes peuvent être liées entre elles (liaisons intermoléculaires) par des agents bi- ou multifonctionnels ou avec une autre protéine fonctionnalisée comme l'albumine. Ces biomolécules sont tout d'abord adsorbées sur un support, puis traitées par un agent chimique hydrosoluble bifonctionnel comme le glutaraldéhyde. Les enzymes sont alors susceptibles de réagir sur les groupements fonctionnels libres ; on obtient un réseau enzymatique tridimensionnel et insoluble. Les enzymes sont ensuite encapsulées dans un gel qui les réticule.

Les avantages de cette technique sont d'une part la simplicité de la procédure, et d'autre part les liaisons chimiques fortes entre les biomolécules permettant ainsi de

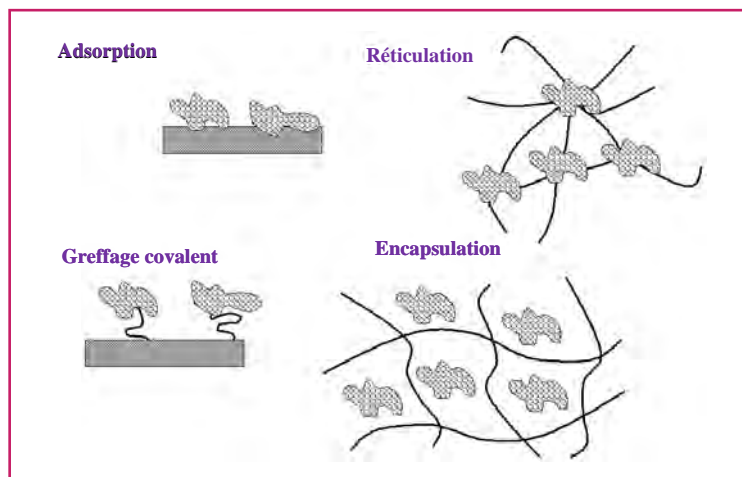


Figure 4 - Différentes méthodes d'immobilisation d'enzymes.

fournir des dérivés insolubles constitués presque exclusivement d'enzymes. De plus, le choix du degré de réticulation peut influencer les propriétés physiques, car dans la plupart des cas, les produits sont gélatineux et difficiles à filtrer, et leurs propriétés mécaniques sont médiocres. Un inconvénient majeur est la perte d'activité enzymatique due aux altérations du site catalytique de l'enzyme.

Immobilisation par encapsulation

L'encapsulation dans une matrice évite la perte des biomolécules dans le mélange réactionnel, tout en laissant aux petites molécules la possibilité de diffuser à travers la matrice. L'encapsulation est une procédure qui ne lie pas chimiquement les enzymes : elles sont immobilisées de manière physique.

Les matrices peuvent être classées en plusieurs catégories : matrices inorganiques (gels de silice, oxydes métalliques), matrices organiques (chitosan, Nafion® et alginate), polymères synthétiques (polyacrylamide, polyuréthanes...), et enfin matériaux composites (pâte de carbone).

Cette méthode est très largement utilisée en raison de ses avantages : maintien de la stabilité des enzymes, bonne efficacité catalytique de l'enzyme immobilisée malgré une perte d'activité, fixation irréversible de l'enzyme.

Connexion électrique des enzymes sur électrode

L'immobilisation d'enzymes sur les électrodes est un paramètre important et doit permettre d'assurer la connexion électrique de l'enzyme. De nombreuses méthodes ont été proposées pour établir ou améliorer le transfert électronique entre les biomolécules et les électrodes. En général, le transfert d'électrons répond à deux mécanismes différents (figure 5) : le transfert direct d'électrons (TDE), et le transfert d'électrons *via* un médiateur (transfert médié d'électrons, TME).

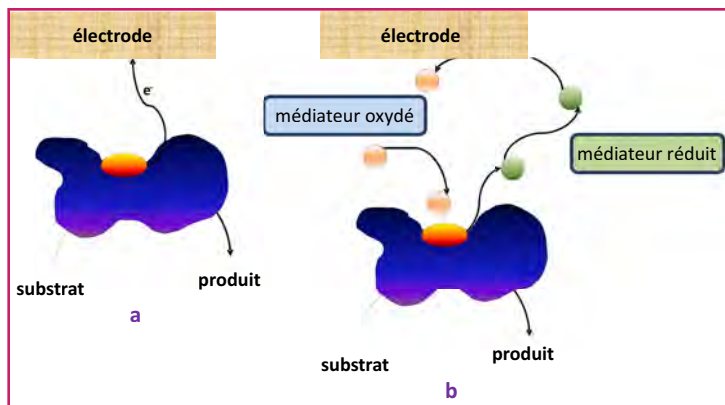


Figure 5 - Schématisation des mécanismes de transfert d'électrons : transfert direct (a) et transfert *via* un médiateur (b).

Dans le transfert direct, les réactions enzymatiques et électriques sont couplées directement. Les électrons transitent directement de l'électrode au substrat *via* le site actif de l'enzyme.

Dans le transfert *via* un médiateur, de petites espèces à faible poids moléculaire, appelées médiateurs, sont introduites dans le système pour transférer les électrons du site actif de l'enzyme généralement peu accessible à l'électrode. Dans ce cas, l'enzyme catalyse l'oxydation ou la réduction

du médiateur. La régénération de celui-ci se fait à la surface de l'électrode. Les caractéristiques majeures des médiateurs sont leurs actions en tant que co-substrat lors de la réaction enzymatique et la réversibilité de leur transformation électrochimique à l'électrode. Les médiateurs peuvent être libres en solution, physiquement encapsulés à l'intérieur d'une membrane, immobilisés avec l'enzyme dans une matrice, ou bien greffés de façon covalente à la surface d'un polymère.

Il existe une très grande quantité de composés capables d'agir comme médiateurs d'enzymes [6] ; les plus fréquemment employés lors de la construction d'électrodes enzymatiques sont répertoriés à la figure 6. Les médiateurs issus de complexes organométalliques sont les plus populaires. Cela peut être attribué à trois facteurs : ils présentent des potentiels redox bas, généralement insensibles au pH, et sont disponibles dans le commerce. Les ferrocènes et les quinones sont très intéressants car une grande variété de dérivés existe avec diverses fonctionnalités.

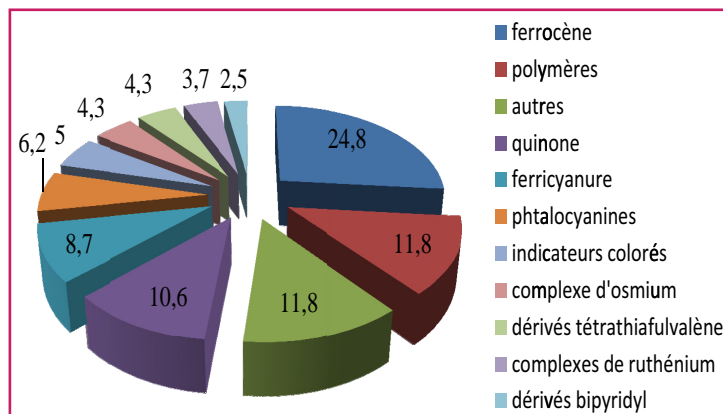


Figure 6 - Médiateurs utilisés dans la construction d'électrodes enzymatiques (données compilées à partir de 140 articles) [6].

L'efficacité de cette connexion peut être largement augmentée grâce à l'immobilisation conjointe de l'enzyme et du médiateur redox à la surface du conducteur électronique. L'élaboration d'une biopile passe ainsi de manière incontournable par la recherche d'un dispositif efficace de connexion entre l'enzyme et le conducteur électronique.

Miniaturisation des biopiles

Les biopiles enzymatiques fournissent des puissances faibles (de l'ordre de quelques dizaines, voire centaines de microwatts par cm²), qui les rend bien adaptées pour l'alimentation d'appareils électroniques. Les applications potentielles sont des générateurs miniatures dont la puissance et la taille sont compatibles avec une utilisation comme source d'énergie nomade dans des appareils électriques (téléphonie mobile, MP3, capteurs...), voire implantables dans l'organisme (utilisation de carburants présents dans le corps humain comme le glucose ou les acides organiques). La miniaturisation des biopiles nécessite, d'une part, la construction de microélectrodes avec une géométrie et un ajustement optimisés pour maximiser la puissance délivrée et minimiser les résistances ohmiques, et d'autre part, l'immobilisation efficace des enzymes à la surface des électrodes.

Différentes stratégies sont mises en œuvre pour diminuer les dimensions du système. Elles concernent la réduction de la taille de l'électrode, le design du dispositif et plus récemment, l'introduction de la technologie microfluidique appliquée aux biopiles.

L'utilisation de fibres de carbone de dimension micrométrique a permis de diminuer fortement les dimensions de la biopile. C'est ainsi que la réduction de la dimension du système a permis, il y a quelques années, d'implanter une biopile dans un grain de raisin [7]. Ce travail avait montré les applications potentielles des biopiles comme dispositifs implantables grâce à leurs faibles dimensions.

La modification du design de la biopile peut également permettre sa miniaturisation. Une équipe de l'Institut européen des membranes (IEM Montpellier) s'est engagée depuis plusieurs années déjà dans cette thématique. La réalisation d'un prototype de biopile glucose/O₂ il y a quelques années avait montré les potentialités d'utilisation d'électrodes de carbone poreuses. Ce système mettait en œuvre les enzymes glucose oxydase et laccase associées respectivement aux réactions d'oxydation du glucose à l'anode et de réduction de l'oxygène de l'air à la cathode, en présence de leurs médiateurs respectifs, l'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQS) et le 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS). Les enzymes et les médiateurs étaient co-immobilisés par piégeage dans un polymère conducteur de polypyrrole déposé à la surface de tubes de carbone poreux (3 µm, porosité 20 %). L'originalité de ce travail a été de montrer l'apport de la structure et la nature poreuse des électrodes. L'oxygène étant nécessaire seulement à la biocathode, la stratégie a été d'introduire par convection une solution saturée en O₂ à l'intérieur du tube poreux qui joue à la fois le rôle de biocathode et de contacteur, capable de délivrer à l'électrode la quantité d'oxygène nécessaire à son fonctionnement. Ce dispositif a délivré une densité de puissance d'environ 19 µW.cm⁻² à 0,23 V.

Le développement d'une biopile concentrique constituée de deux électrodes tubulaires insérées l'une dans l'autre a ensuite été présentée. Dans cette approche, un nouveau design de biopile a été envisagé grâce à la compartimentalisation des électrodes. Ce concept d'électrode sous forme tubulaire entraîne une modification radicale de la géométrie de la pile, passant d'un système plan, présenté dans la littérature, à un système cylindrique.

La *figure 7* présente les configurations de biopiles récemment développées à l'IEM. Les électrodes sont en carbone et de forme tubulaire. Cette géométrie permet l'alimentation en gaz (l'oxygène) par le centre du tube. L'enzyme laccase est immobilisée sur les parois et catalyse la réaction de réduction de l'oxygène. Les électrodes sont

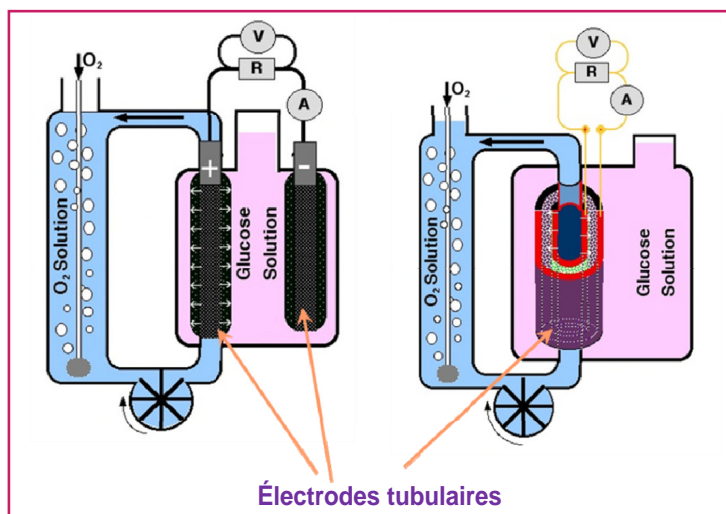


Figure 7 - Prototypes de biopile glucose/O₂.

immergées dans une solution de glucose. Le deuxième dispositif est un système concentrique dans lequel le tube de l'électrode cathodique (modifié par la laccase) est inséré dans un tube plus gros (modifié par la glucose oxydase) qui constitue l'anode de la biopile.

Ce changement de design permet d'envisager la miniaturisation des dispositifs grâce au changement de géométrie et au rapport surface/volume plus intéressant dans les configurations cylindriques.

La miniaturisation de ce système est alors possible en réduisant la taille des tubes, passant de tubes classique à des fibres (type fibres creuses).

Dans le schéma de la *figure 8*, une solution unique de glucose et d'oxygène alimente la pile. La cathode (tube central) réduit l'oxygène grâce à la laccase et l'ABTS immobilisés, tandis que le glucose diffuse vers le tube externe pour réagir à l'anode. L'intérêt majeur de ce type de dispositif est de permettre une alimentation de la pile avec une solution unique, élément important pour limiter la taille de la biopile.

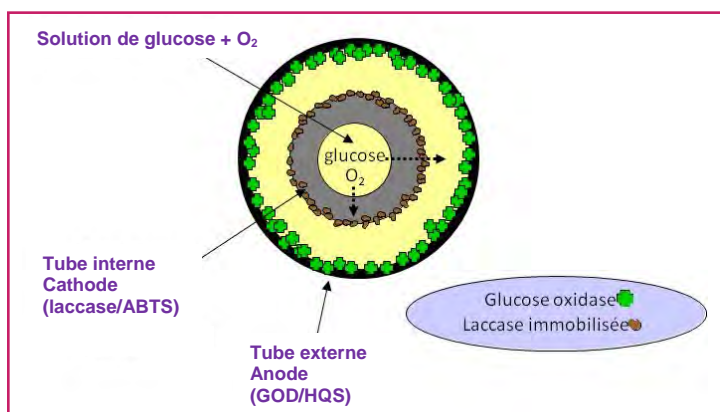


Figure 8 - Exemple de dispositif concentrique de biopile.

Pour poursuivre dans la recherche de la miniaturisation, une autre stratégie basée sur la technologie microfluidique a été récemment développée. Elle permet à la fois de limiter la taille des biopiles et de contrôler les flux de matière qui l'alimentent.

La microfluidique étudie le transport de fluides dans des canaux de dimensions transverses allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres, et de longueur millimétrique ou centimétrique. À cette échelle, les effets inertiels (à l'origine de la turbulence) sont généralement négligeables. L'écoulement de ces petits volumes dans les microcanaux du système microfluidique est basé sur le régime d'écoulement laminaire. Ainsi, l'écoulement de deux fluides dans un canal microfluidique s'effectue sans mélange convectif entre les deux solutions.

Les premiers dispositifs microfluidiques ont vu le jour dans les années 1980 avec quelques réalisations isolées, inspirées de l'utilisation de nouvelles techniques de microfabrication développées pour les composants électroniques afin de réaliser des systèmes miniatures au sein desquels circulaient des fluides. La microfluidique a réellement connu un essor dans les années 1990 avec pour objectif des analyses en chimie ou biochimie, plus efficaces que les méthodes « macroscopiques » habituelles.

Pour mettre en œuvre la technologie microfluidique, une cellule en forme de double Y est utilisée. Le principe consiste à faire circuler les deux solutions alimentant la biopile. De par les dimensions géométriques de ces dispositifs, les flux des solutions de carburant (glucose) et de comburant (oxygène)

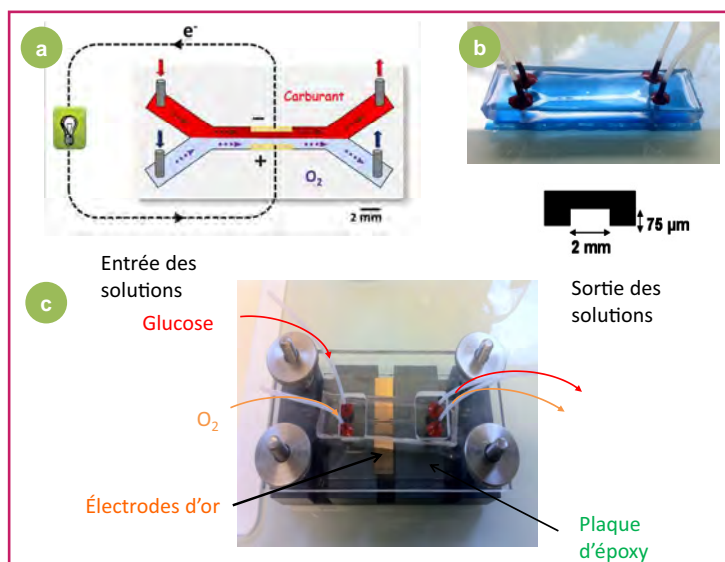


Figure 9 - a) Schéma du dispositif de la biopile microfluidique et b) photographie de la cellule en PDMS recouverte d'un « film bleu » pour la protéger des poussières avant utilisation ; c) cellule d'étude complète.

dissous) circulent en parallèle (régime laminaire) dans un micro-canal sans mélange convectif. Le prototype mis au point (figure 9) est caractérisé par un micro-canal en PDMS (polydiméthylsiloxane) de 2 mm de largeur et 75 µm de profondeur, en contact avec une lame de verre modifiée par des électrodes d'or. Ce prototype est équipé de deux entrées et deux sorties pour introduire les solutions de carburant et d'oxydant contenant les enzymes en solution. L'avantage de ces systèmes est d'éviter, d'une part, le mélange du carburant et de l'oxydant (« crossover ») qui pénalise la connexion électrique, et d'autre part, de travailler avec des solutions d'alimentation de nature différente.

Les microcanaux permettent d'obtenir des écoulements invariablement laminaires, quels que soient les débits appliqués. Dans notre cas, cela garantit une diffusion minimum des produits entre l'anolyte et le catholyte (par exemple, pas de diffusion de l'oxygène vers l'anode).

La cellule est formée par technique de lithographie molle. La cellule de PDMS présente un canal de dimension microfluidique. Elle est collée sur une plaque de verre par simple pressage. Ces cellules ont été appliquées dans des dispositifs électrochimiques (figure 10). À cet effet, la plaque de

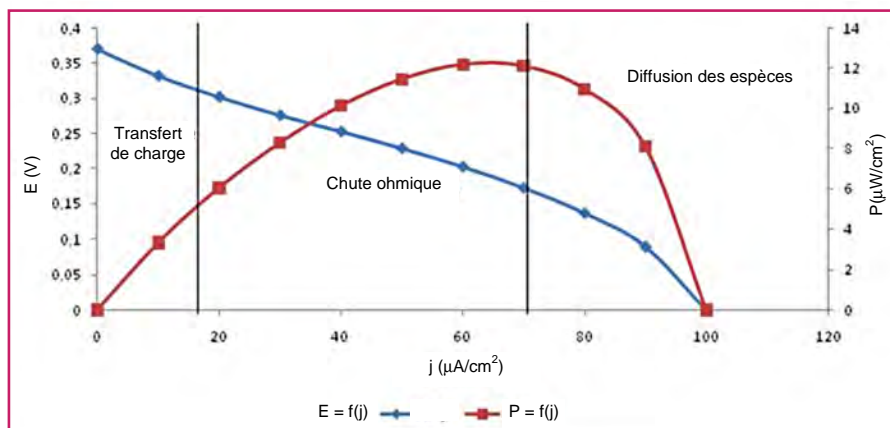


Figure 10 - Exemple de caractéristique électrochimique d'une biopile microfluidique glucose/O₂. Le courant débité par la biopile est enregistré en fonction du potentiel appliqué.

verre qui reçoit la cellule en PDMS est modifiée par un dépôt d'or dessiné pour permettre le contact entre le fluide du canal et les électrodes ainsi réalisées.

Compte tenu des faibles dimensions de ces systèmes, il est possible d'augmenter l'apport énergétique en multipliant le nombre de biopiles utilisées, grâce notamment à leur mise en série.

Un exemple de configuration possible de dispositif en série est présenté sur la figure 11. Les électrodes situées dans chacun des canaux verticaux peuvent être connectées électriquement en série afin d'obtenir une tension maximale ou en parallèle pour obtenir une intensité maximale. De plus, les solutions de sortie sont collectées et peuvent être réinjectées en entrée de la pile. Cet exemple montre les possibilités offertes par ce type de dispositif.

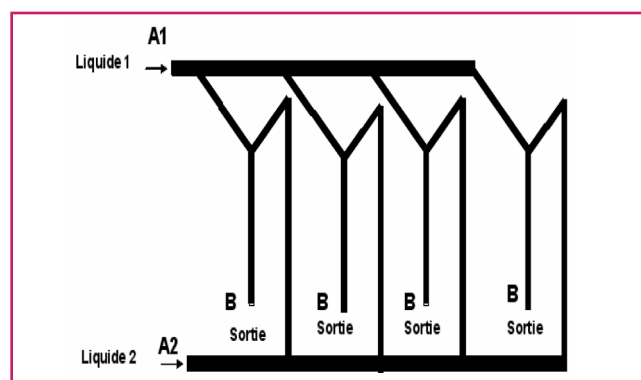


Figure 11 - Exemple de dispositif en série de cellules microfluidiques.

Perspectives

Les biopiles enzymatiques font l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Elles constituent un dispositif alternatif de pile à combustible pour la production d'électricité. Même si les puissances délivrées restent très faibles (de l'ordre de quelques dizaines de microwatts), les possibilités d'application comme source d'énergie pour des micro-machines, des microcapteurs, montrent la pertinence de ces systèmes. L'utilisation de combustibles comme des sucres ou des alcools et de catalyseurs enzymatiques en substitution des catalyseurs métalliques utilisés dans les

piles à combustible classiques permet l'intégration des biopiles dans un réel enjeu de développement durable, c'est-à-dire de limitation de l'impact environnemental des dispositifs de production d'énergie. C'est aussi cet aspect qui justifie les recherches dans ce domaine. Il est clair que les faibles puissances de ces dispositifs limiteront notablement leur champ d'application, mais de sérieuses perspectives d'utilisation des biopiles existent, que ce soit avec des systèmes enzymatiques ou des systèmes microbiens. Les possibilités d'implantation *in vivo* de biopiles dans le domaine biomédical restent aussi une voie prometteuse.

Références

- [1] Enfin un implant qui carbure au glucose, *Courrier international*, **2012**, 1141, p. 39 (www.courrierinternational.com/article/2012/09/11/enfin-un-implant-qui-carbure-au-glucose).
- [2] Yahiro A.T., Lee S.M., Kimble D.O., Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies, *Biochim. Biophys. Acta*, **1964**, 88, p. 375.
- [3] Wilson G.S., Bioelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 9, John Wiley, **2002**.
- [4] www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200708/07-074E/index.html
- [5] Sakai H., Nakgawa T., Tokita Y., Hatazawa T., Ikeda T., Tsujimura S., Kano K., A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, p. 133.
- [6] Davis J., Vaughan D.H., Cardosi M.F., Elements of biosensor construction, *Enzyme Microb. Technol.*, **1995**, 17, p. 1030.
- [7] Mao F., Mano N., Heller A., Long tethers binding redox centers to polymer backbones enhance electron transport in enzyme "Wiring" hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 4951.



S. Tingry



C. Innocent



M. Cretin

Sophie Tingry et **Christophe Innocent** (*auteur correspondant*) sont chargés de recherche à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier*.

Marc Cretin est professeur à l'Université Montpellier 2*.

* Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2, place E. Bataillon, CC 047, F-34095 Montpellier Cedex 5.
Courriel : christophe.innocent@iemm.univ-montp2.fr



Institut de Chimie des Substances Naturelles

L'ICSN organisera son XIIIème symposium

les 13 et 14 juin 2013

sur le campus du CNRS de Gif sur Yvette

Ce symposium se déroulera pendant deux jours et accueillera une large audience de scientifiques et d'étudiants en thèse. Il comprend environ treize conférences plénières données par des scientifiques invités de renommée internationale et près de 100 communications par affiche.

Le programme détaillé est consultable sur le site du symposium : <http://www.icsn.cnrs-gif.fr/symposium>

ICSN CNRS

1 avenue de la Terrasse - Bâtiment 27 91198 Gif sur Yvette cedex

Tél : (33) 1 69 82 45 93 - Fax : (33) 1 69 07 77 52

E-mail : beatrice.fixois@icsn.cnrs-gif.fr

Site web de l'ICSN : <http://www.icsn.cnrs-gif.fr>





1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant. Plus de **20 000** collaborateurs.

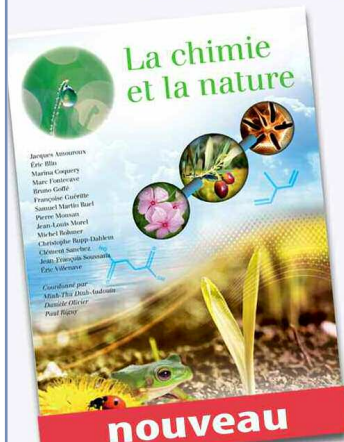
Près de **3 000** chercheurs y préparent les médicaments du futur. Plus de **25 %** du chiffre d'affaires consacrés à la recherche et au développement. **44** nouvelles entités chimiques et biologiques actuellement en cours de recherche dans les domaines thérapeutiques suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie. Une présence sur les **5** continents, dans **140** pays. **92 %** des médicaments **SERVIER** sont consommés à l'international. Un chiffre d'affaires de **3,9** milliards d'euros pour **2012**. **SERVIER** contribue à la hauteur de **57 %** à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique.



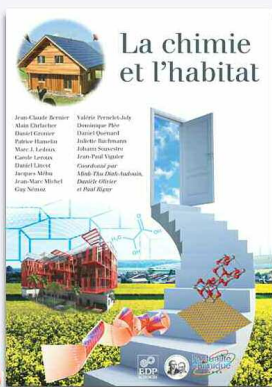
Servier - 50 rue Carnot 92284 Suresnes Cedex - Téléphone : 01 55 72 60 00 - www.servier.fr

13 IN 5002 IF

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 244 p. - 24 €



Juin 2010 - 228 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €



Commandez-les sur edition-sciences.com

Auguste Cahours (1813-1891)

Les densités de vapeur, les organométalliques et la valence

Josette Fournier

- Résumé** Polytechnicien, formé à l'école de Chevreul et collaborateur de Dumas, académicien, Cahours a enseigné la chimie générale et organique à l'École centrale et à l'École polytechnique. Il a notamment découvert l'alcool amylique, le salicylate de méthyle, la préparation des chlorures d'acides et la pipéridine. Ses recherches ont fixé l'attention des chimistes sur les acides à fonctions mixtes de la série aromatique. On lui doit la perchloration et la sulfonation. Ses travaux sur les densités de vapeur anormales, avec ses recherches sur les « radicaux », ont constitué l'un des plus solides arguments en faveur de la théorie d'Avogadro.
- Mots-clés** Histoire de la chimie, Auguste Cahours, alcool amylique, salicylate de méthyle, acides aromatiques à fonctions mixtes, densités de vapeur anormales, radicaux, valence.
- Abstract** **Auguste Cahours (1813-1891): vapour densities, organometallic compounds and valency** Cahours entered Polytechnic school. Belonging to the Chevreul's network, he collaborated with Dumas. He was proud to be elected to the Sciences French Academy. He taught general and organic chemistry in Central school and Polytechnic school, and discovered amyl alcohol, methyl salicylate, the preparation of acid chlorides and piperidine. His researches engaged chemists' attention on aromatic acids with mixed functions. He investigated abnormal vapour densities and metal alkyls, these works were the main arguments in favour of Avogadro theory.
- Keywords** History, Auguste Cahours, amyl alcohol, methyl salicylate, aromatic acids with mixed functions, abnormal vapour densities, metal alkyls, valency.



Auguste Cahours.

Lithographie de A. Fuhs d'après une photographie de Pierre Petit.

Il y aura 200 ans cette année naissait Auguste André Thomas Cahours le 2 octobre 1813 à Paris, 4 rue de Provence, où son père, prénommé André, possédait une échoppe et exerçait le métier indépendant de tailleur avant d'être employé au Ministère des Finances comme vérificateur à la comptabilité générale des receveurs de l'enregistrement et des domaines. Sa mère était née Rose Adélaïde Cartront. Cahours avait un jeune frère, Louis, né le 18 juin 1820. Il fut toute sa vie très attaché à sa famille. Le 16 août 1843, il épousait Maria Robilliard, née en 1821, dont le père, Ambroise Jacques (1788-1871), était adjoint au maire du 6^e arrondissement. Deux fils sont nés de cette union : Georges, le 24 août 1844, et André, le 26 janvier 1848, dont Cahours était très fier. Hélas, le premier, ingénieur civil, décède le 16 novembre 1867, et le second, médecin à l'hôpital militaire du Gros-Caillou, meurt le 8 décembre 1870. Malgré ses convictions religieuses constantes, après le décès de son épouse et de son frère, Cahours ne se consola pas de la disparition de ces jeunes gens, célibataires, qui partageaient sa vie à l'Hôtel de la Monnaie – « *Il ne passait jamais une semaine sans se rendre au cimetière* » (Étard).

Il se remaria discrètement en 1881 avec Madeleine Levant, de vingt ans sa cadette, qui sut créer autour de lui « *une atmosphère de paix et de repos* » (Gautier), animée par les visites fidèles de ses élèves. Il est mort le 17 mars 1891 à son domicile parisien, 40 boulevard Haussmann.

Itinéraire universitaire et professionnel

À l'issue de ses classes de mathématiques élémentaires et spéciales au Collège royal de Bourbon, Cahours entre à l'École polytechnique en 1833. Il en sort dans le Corps d'État-Major en 1835 dont il démissionne rapidement pour rejoindre le 1^{er} juin 1836, comme préparateur au Muséum d'histoire naturelle, Eugène Chevreul qui était examinateur de sortie en chimie à l'École polytechnique depuis 1821.

Le 1^{er} juin 1838, Dumas l'appelle comme répétiteur, puis directeur des laboratoires des élèves à l'École centrale des arts et manufactures. Chargé des analyses dans le laboratoire du Muséum, Cahours n'a guère le loisir de s'adonner à des travaux personnels ; en 1838-1839, il loue, avec Henri Sainte-Claire Deville et Charles Gerhardt, un local rue de la Harpe pour y effectuer des recherches sur les huiles essentielles. Gerhardt avait été aussi introduit par Cahours dans le laboratoire de Chevreul à son arrivée à Paris. Dans sa *Notice sur Charles Gerhardt*, destinée à la Royal Chemical Society de Londres (1856), Cahours écrit : « *C'est là que nous entre-prîmes en commun, sur les huiles essentielles et notamment sur les composés de la série cuminique, un travail qu'il a poursuivi plus tard de son côté sur diverses essences.* »

À la rentrée 1839, il cumule son emploi à l'École centrale avec un poste de répétiteur auxiliaire (sans salaire) à l'École polytechnique. Il fréquente alors le laboratoire privé de Dumas, rue Cuvier, en même temps que Wurtz, Piria, Péligot, Melsens : « [...] *ne pouvant, dit Dumas, exécuter par moi-même toutes les analyses que nous avions en vue (avec Boussingault), j'ai été heureux de trouver dans la collaboration de M. Cahours [...] un secours qui me devenait indispensable.* » Il contribue aussi à la rédaction du *Traité de chimie* de Dumas, dans lequel il développe l'usage des équations et des formules. À partir de 1841, il est répétiteur adjoint à l'École polytechnique, puis répétiteur de 1845 à 1852.

Depuis 1851, il remplace Chevreul, démissionnaire, comme examinateur de sortie dans cette école, et conserve cette fonction jusqu'en 1871. En 1845, il soutient une thèse de doctorat sur les densités de vapeur. La même année, il devient professeur adjoint de chimie générale à l'École centrale où il dispose d'un laboratoire depuis 1841 ; il est titularisé dans ce poste à la succession de Dumas en 1853 et y restera jusqu'en 1873.

En 1850, il doit à la protection de Dumas d'être nommé professeur à la Manufacture des tabacs. En 1851, il devient son suppléant à la Faculté des sciences de Paris. On sait qu'il a donné à la Sorbonne, avec Alfred Riche, un cours en douze leçons pour l'enseignement secondaire des filles, publié en 1869 sous le titre de *Chimie des Demoiselles*.

Le 26 avril 1853, il succède à Auguste Laurent au poste d'essayeur à l'Hôtel de la Monnaie ; de 1868 à 1887, il reste attaché à cette institution comme vérificateur des essais à la Direction générale des monnaies et médailles.

Nommé membre du Conseil de perfectionnement de l'École polytechnique en 1853, il en démissionne en 1872.

En 1864, il devient professeur adjoint de chimie à l'École polytechnique, avant de succéder en 1871 à Victor Regnault comme professeur titulaire ; il se retire le 12 juillet 1880 avec le titre de professeur honoraire et est remplacé par Édouard Grimaux.

Élu à l'Académie des sciences et belles-lettres de Rouen en 1846, il a été également membre de l'Académie de Dijon et de la Société académique de Cherbourg. En 1856, il est choisi pour succéder à Charles Gerhardt par la Royal Chemical Society, et le 19 décembre 1867, il remplace Jules

Pelouze comme correspondant de l'Académie de Berlin. Enfin, il accède à l'Académie des sciences de Paris, où il est élu le 11 mai 1868 à la succession de Dumas, nommé secrétaire perpétuel – « *le rêve de sa vie d'homme de sciences* » (Grimaux). « *Que saurait désirer de plus, disait-il à ses amis [...] le savant qui, avec une fortune modeste, arrive à s'asseoir enfin à l'Académie à côté de ses maîtres ou de ses pairs ?* » (Gautier).

L'Académie des sciences l'a honoré à deux reprises du prix Jecker : une première fois en 1860 – prix partagé avec Adolphe Wurtz – pour ses travaux sur les radicaux, et une seconde fois en 1867 pour ses études sur les densités de vapeur. Il a laissé à l'Institut le soin d'attribuer annuellement à un jeune chercheur un prix de 5 000 francs qui portait son nom.

Cahours a été fait successivement chevalier de la Légion d'honneur (1846), officier (1863) et commandeur (1880).

Il était membre de la Société philomathique de Paris (1840), de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (et administrateur en 1844) et de la Société chimique de Paris (1858, soit juste un an après sa fondation).

Juste après la guerre franco-allemande de 1870, il est le premier Français coopté par la Société chimique allemande, avec le soutien d'Hofmann.

L'homme et l'enseignant

Dans la notice qu'il lui a consacrée, Alexandre Étard, qui fut son élève, décrit Cahours comme un homme passionné, entreprenant, tenté à sa sortie de l'École polytechnique par une carrière littéraire (poésie). Comme Édouard Grimaux et Armand Gautier, il souligne son « *esprit généralisateur* ».

« *Généreux d'idées* » et fidèle en amitié, Cahours a entretenu une correspondance et des collaborations, non seulement avec des maîtres, pairs et élèves français (Chevreul, Dumas, Gerhardt, Deville, Riche, Pelouze, Demarçay, Gal, Étard...), mais aussi avec de nombreux étrangers, rencontrés à Paris ou visités chez eux (Malaguti, Cannizzaro, Arnaudon, Hofmann, Frankland...). Il est l'un des savants français qui a eu le plus de contacts avec les chimistes étrangers. Il était spécialement bienveillant avec les débutants. Dans sa *Notice sur la vie et les travaux d'A. Étard* (1911), Lebeau écrit à propos de Cahours : « *Ce savant bon et affable, aimant les jeunes, le guida et le conseilla comme s'il eût été son fils.* »

Ce républicain convaincu n'est pas un révolutionnaire ; le 28 juin 1841, il écrit à Gerhardt : « *Je vous vois avec peine en lutte avec des hommes qui sont à la tête de la science.* » Sage ou conformiste, il poursuit : « *La manière dont sont écrits quelques passages (de votre mémoire) a dû être blessante pour certaines personnes, aussi je ne m'étonne pas que vous ayez soulevé tant de monde contre vous ; il y a certaines manières de présenter les idées, même les plus saines et les meilleures, qui font qu'elles ne réussissent pas* » (3 octobre 1842). Le 26 février 1843, il se défend de manquer d'audace : « *Croyez bien que, quoique mou de ma nature et m'étant laissé mener depuis longtemps, je ne serai pas néanmoins homme à sacrifier mes amis sans prétexte [...].* »

Grimaux invoque des origines sociales modestes : « *Il avait une grande timidité ; par respect pour ses maîtres souvent il n'osait pas tirer de sa propre découverte les conséquences que lui-même y voyait [...]. Sa modestie excessive, son manque de hardiesse dans l'édification des théories l'ont donc laissé dans une ombre imméritée.* » Il n'osera pas s'exprimer dans la notation atomique : selon Étard, « *écrivant ses formules en équivalents, il conseillait vivement à ses*

(élèves) d'adopter la théorie atomique pour leurs travaux et dans les notes qu'il leur présentait à l'Académie. Pour ne point faire de même, il alléguait en riant son âge [...] »

Il était reconnu comme « un excellent professeur », ses cours publiés de chimie générale à l'École centrale et de chimie organique à l'École polytechnique, ainsi que ceux qui sont rédigés « en direct » par les élèves de la seconde école qui assistaient à ses leçons, témoignent de la qualité de leurs contenus, de l'expression très vivante de son auteur et du souci constant qu'il avait de leur actualisation. Il adopte les idées de Gerhardt et son classement par séries.

Comme membre du Conseil de perfectionnement, il était chargé de faire des rapports sur les leçons de chimie, dans lesquels s'expriment ses convictions pédagogiques : en 1854, il assiste dans la deuxième division à deux leçons, l'une sur les combinaisons oxygénées de l'azote, l'autre sur « l'extraction des métaux terreux » (aluminium). Il souligne l'intérêt des « expériences propres à graver les faits dans la mémoire des élèves et à leur faire comprendre l'esprit des méthodes employées en chimie. » Il apprécie la liaison des faits aux « grandes théories », l'abandon des « faits de détail » que les élèves peuvent trouver dans les livres et l'appel au « raisonnement » plutôt qu'à la mémoire : « En effet au lieu d'un simple examen oral devant le tableau noir, il (le professeur) leur donne des substances à reconnaître en leur fournissant tous les réactifs nécessaires », ce qui les oblige à « repasser » toutes les leçons antérieures. Dans la première division, il a suivi une leçon de Regnault sur le lait, le sang, la bile, l'urine, et la séparation de leurs principes immédiats, terminée « par une description sommaire de la fabrication de la bière et de la panification. » La seconde leçon portait sur la fabrication du vin, l'extraction du sucre, la préparation du noir animal et celles des savons et des bougies à partir des corps gras. Le professeur, dit-il, « a fait voir comment la théorie peut rendre compte des faits qui se produisent dans la pratique, il est néanmoins regrettable qu'on ne puisse donner à ces matières [...] une suffisante étendue. »

Les rapports de Cahours, comme examinateur de sortie, sont beaucoup plus détaillés que ceux de son prédécesseur. En 1858, il se félicite que des élèves aient cherché des compléments « en dehors des cours », qu'ils connaissent les appareils d'analyse et les préparations usuelles. « Beaucoup s'étaient efforcés de s'assimiler plutôt l'esprit des méthodes que de retenir les faits de détails, progrès fort notable que je suis heureux de signaler. »

Plusieurs historiens ont fait état d'un retard à employer des formules et des équations dans l'enseignement de la chimie à l'École polytechnique. C'est un jugement qu'infirme ce rapport, daté de 1858, en même temps qu'il souligne le rôle de Cahours pour répandre cet usage : « Depuis longtemps j'avais demandé, de concert avec les professeurs que les élèves fussent exercés dans les cabinets par les répétiteurs à faire des applications numériques des formules et des équations chimiques par lesquelles nous représentons les réactions et qui permettent à l'esprit de saisir plus facilement l'ensemble des phénomènes. » Il a constaté, dit-il, « une amélioration très appréciable ». Enfin, il insiste sur la nécessité d'entraîner les élèves à s'exprimer oralement, « mode bien préférable aux compositions écrites ».

Principaux travaux scientifiques

Au Muséum, Chevreul confie à Cahours un litre d'« huile » de pomme de terre. Cahours soupçonne qu'il s'agit d'une substance analogue au méthanol récemment

découvert par Dumas et Péligot. Malgré des difficultés expérimentales dues à son insolubilité dans l'eau, il prépare divers dérivés de cette huile – esters, éthers, acides – qui confirment son hypothèse et il l'appelle alcool amylique (1839). Avec l'esprit-de-vin (éthanol), l'esprit-de-bois (méthanol) et l'éthyl de Chevreul (alcool cétylique), c'était le quatrième terme d'une série définissant la fonction alcool.

Avec Gerhardt, Cahours fait l'analyse immédiate de l'essence de cumin et prépare une série de dérivés benzoïques.

En 1840, avec Edmond Becquerel, il met au point une méthode de mesure de l'indice de réfraction de liquides organiques et s'efforce de formuler des corrélations entre leur indice de réfraction et leur composition élémentaire.

En 1844, Cahours publie un gros mémoire dans le *Recueil des Savants étrangers* sur l'extrait de fleurs de *Gaultheria procumbens*. Il en a isolé un produit dont il a fait la synthèse et prouvé son identité avec le salicylate de méthyle. Ce produit était appelé à jouer un grand rôle thérapeutique, puisqu'il donna accès à l'aspirine. Cahours établit à son propos la première formule de constitution fonctionnelle. Ces recherches ont fixé l'attention des chimistes sur les acides à fonctions mixtes de la série aromatique.

Les densités de vapeur

En 1845, il soutient une thèse de doctorat : il soupçonnait que les anomalies rencontrées par Dumas dans la mesure de densité de vapeur de l'acide acétique, et qui avaient conduit ce savant à condamner la théorie atomique, pourraient provenir d'une « action condensante » (association) qui devait « s'affaiblir à mesure qu'on élèverait la température » ; il obtient en effet un nombre conforme à la théorie à partir de « cent vingt degrés au-dessus du point d'ébullition ». Il étend l'explication aux acides méthanoïque, butanoïque, valérique, « d'anis et de rue ». On sait aujourd'hui que les acides carboxyliques s'associent en dimères par liaison hydrogène, conduisant à des valeurs trop grandes de la densité de vapeur au voisinage de leur point d'ébullition, et variables avec la température.

Il interprète les anomalies inverses de densité de vapeur du pentachlorure de phosphore par sa dissociation en trichlorure de phosphore et dichlore. Ce sont les premières études quantitatives de l'influence de la température sur les équilibres chimiques. En outre, avec ses recherches sur les « radicaux », ces travaux constituent « l'un des plus solides arguments en faveur de la théorie d'Avogadro » (Grimaux). Ils sont invoqués lors du Congrès de Karlsruhe (1860) lorsque la plupart des chimistes européens se rallient au système d'écriture de Gerhardt et à la théorie atomique. D'après la loi d'Avogadro-Ampère, les formules moléculaires relatives devaient correspondre au même volume de vapeur, soit quatre volumes « en prenant comme unité de volume, le volume occupé par 8 (g) d'oxygène. »

Cahours a mis au point deux méthodes de synthèse passées dans la pratique courante : la perchloration et la sulfonation. En 1848, il découvre la préparation des chlorures d'acyle en faisant réagir du « perchlorure de phosphore » (PCl₅) sur les acides benzoïque, cuminique, anisique, etc. ; il ouvre ainsi la voie à la découverte des anhydrides d'acide par Gerhardt. En 1849, il démontre la supériorité du mélange sulfonitrique sur l'acide nitrique seul, pour obtenir des dérivés nitrés aromatiques.

Il découvre l'acide anisique (acide 4-méthoxybenzoïque), l'anisol (méthoxybenzène) et le phénétol (éthoxybenzène). Il prépare ces éthers-oxydes par l'action de la chaux (CaO) sur

un ester du phénol avec élimination de carbonate de calcium ; cette réaction est appelée « *réaction typique de Cahours* ».

Avec Dumas, il analyse des substances protéiques et extrait la vitelline du jaune d'œuf (1842). Il établit l'identité de la leucine de Mulder avec l'oxyde caséux de Proust et l'apospédine de Braconnot, ainsi que sa composition élémentaire.

Il prépare des acides aminés aromatiques. Soupçonnant l'analogie du glyocolle avec ceux-ci, il réussit à reproduire cet acide aminé naturel, par réaction entre l'acide chloroacétique et l'ammoniac, et à démontrer sa structure.

Après le toluène, extrait de la résine benjoin en 1840, il découvre en 1850 le xylène dans les huiles légères de la distillation du bois, et en 1864, avec Jules Pelouze, un grand nombre d'alcanes nouveaux dans les pétroles d'Amérique.

Les organométalliques et la valence

En 1852-1853, avec Alfred Riche, il prépare des organostanniques (« *radicaux organiques* »). En 1854, ils fixent la valence du « *radical cacodyle* » (Me_2As) et la formule du « *cacodyle* » libre découvert par Bunsen ($\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$) en utilisant la loi d'Avogadro associée aux densités de vapeur. En 1860, Cahours étend ces recherches à des organométalliques dérivés du magnésium, de l'aluminium, du zinc, du mercure, de l'antimoine, du plomb... Ce sont ses recherches qui ont été les plus médiatisées, en particulier par la conférence qu'il a donnée à la Société chimique de Paris le 30 mars 1860. Par l'intermédiaire de Frankland chez lequel il avait rencontré Hofmann, et par l'école anglaise de Williamson, ces travaux ont contribué à inspirer à Kékulé sa théorie de la valence.

En 1853, Cahours isole la pipéridine dans les produits de dégradation alcaline de la pipérine (alcaloïde à fonction amide du poivre). En 1856, avec Hofmann, il découvre la série des alcools allyliques, puis une méthode de préparation des triméthyl- et triéthylphosphines.

En 1864, il publie des « *Recherches sur les corps isomères* » dans lesquelles il montre par voie chimique que le « *chlorobenzol* » ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}_2$) et le « *toluène bichloré* » ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-\text{CH}_3$) sont des produits distincts.

Il s'intéresse à des questions physiologiques, faisant des expériences sur la respiration des fruits et des fleurs (1864), à l'action pharmacologique d'amines et d'alcaloïdes (avec Jolyet, 1865). Avec ses élèves – Gal, Demarçay et Étard –, il étudie respectivement des composés organiques du platine, de l'étain, et prépare des dérivés de la nicotine.

L'œuvre scientifique de Cahours est donc considérable ; il a largement contribué aux avancées de la chimie organique, dans la connaissance des corps aromatiques, celle des combinaisons organométalliques, dans l'édification de la théorie de la valence et l'usage d'un langage spécifique (formules et équations). La plupart de ses travaux sont entrés dans le « *bagage* » commun des chimistes. Il est l'un des principaux acteurs du passage de la chimie organique des principes immédiats à la chimie de synthèse.

Principales publications

Une liste des publications de Cahours se trouve dans la notice nécrologique que lui a consacrée Étard (voir dans les références).

- *Leçons de chimie générale élémentaire : leçons professées à l'École centrale des arts et manufactures*, **1856**, **1860**.

- *Traité de chimie générale élémentaire : leçons professées à l'École centrale des arts et manufactures*, 2^e éd., 3 vol., Mallet-Bachelier, Paris, **1860**.

- *Histoire des radicaux organiques : leçons professées à la Société chimique de Paris le 30 mars 1860*, Société chimique de Paris, **1861**.

- *Recherches sur les radicaux organométalliques*, Mallet-Bachelier, **1860**.

- *Chimie des Demoiselles : leçons professées à la Sorbonne par MM. Cahours et Riche*, Paris, Bibliothèque d'Éducation et de Récréation, **1869**.

- *Traité de chimie générale élémentaire : Chimie organique. Leçons professées à l'École polytechnique*, 3^e éd., 3 vol. Gauthier-Villars, **1874-1875**.

Références

- Archives nationales : LH/404/67 et F17/40059 ; www.bibliotheque.polytechnique.edu ; Archives de l'Académie des sciences ; Archives de Paris ; Archives de la Monnaie ; Archives de l'École polytechnique.
- Étard A., Notice sur la vie et les travaux de Auguste-Thomas Cahours, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, 3^e série, **1892**, vol. 7, p. I-XII.
- Gautier A., L'œuvre de M.A. Cahours, *Revue scientifique*, **1891**, p. 47 ; Funérailles de M. Auguste Cahours, Institut de France.
- Grimaux E., L'œuvre scientifique d'Auguste Cahours, *Revue scientifique*, **1892**, p. 97.
- Tiffeneau M., *Correspondance de Charles Gerhardt*, 2 vol., Masson, Paris, **1918** et **1925**.
- Fournier J., Histoire des radicaux : contribution d'Auguste Cahours (1813-1891), *Rev. Hist. Pharm.*, **2007**, 54(352), p. 453.
- Payen J., Cahours Auguste André Thomas, *Complete Dictionary of Scientific Biography*, **2008**, www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830900747.html.

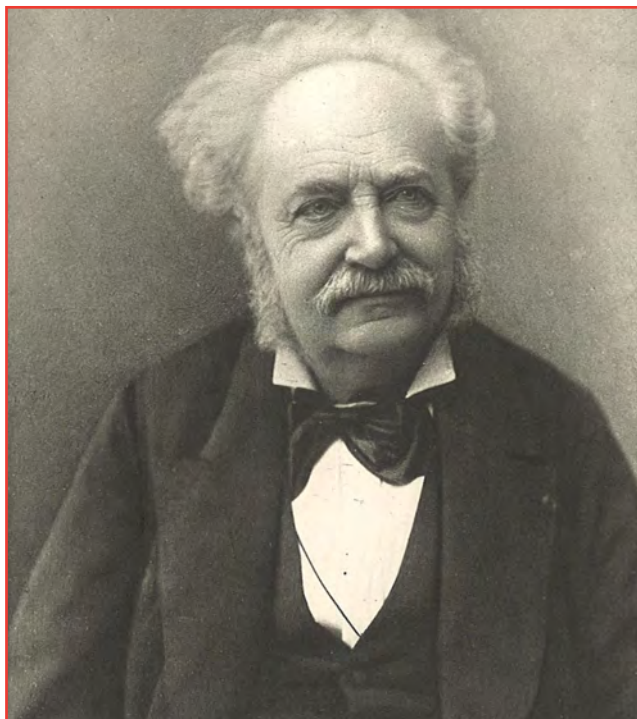


Photo : Eugène Pirou.



Josette Fournier*

est professeur hors cadre des universités.

* 21 parc Germalain, F-49080 Bouchemaine.
Courriel : josette.fournier4@orange.fr

La sécurité pyrotechnique : fait scientifique ou réglementaire ?

Marc Comet, Fabien Schnell, Vincent Pichot, Benny Siegert et Denis Spitzer

Résumé

La manipulation de substances énergétiques combustibles ou explosives en laboratoire requiert des connaissances et des précautions particulières, de manière à limiter les risques liés à cette activité. Pour assurer la sécurité en pyrotechnie, il existe deux approches complémentaires, l'une scientifique et l'autre réglementaire, la seconde devant être subordonnée à la première. Les contraintes réglementaires conçues pour l'industrie se sont multipliées sans vraiment tenir compte des besoins de la recherche scientifique. Il en résulte une érosion du savoir en pyrotechnie et un affaiblissement des capacités d'innovation qui asphyxient la recherche et portent incidemment préjudice à l'industrie de la pyrotechnie. Afin de remédier à ce problème, il convient de rendre à la science la première place en développant à l'échelle européenne une législation visant à encadrer spécifiquement la recherche fondamentale en pyrotechnie. Cette législation doit s'attacher à responsabiliser les chercheurs pyrotechniciens en leur offrant un cadre réglementaire plus souple, en adéquation avec les exigences de la recherche d'aujourd'hui et à venir.

Mots-clés

Explosifs, pyrotechnie, recherche, science, réglementation.

Abstract

The security in pyrotechnics: scientific fact or regulation?

The handling of combustible or explosive energetic substances at laboratory scale requires specific knowledge and safe practices in order to limit the risks inherent to this activity. The pyrotechnical security results from two complementary approaches: the first one is based on science; the second one – which is subordinated to the former – is the regulation. This order has often been reversed: a plethora of regulations specifically designed for industrial production have been applied to research without really taking into account the scientific fact, leading to a decay of the research in pyrotechnics. This problem could be solved by implementing a European legislation that would put science first. This legislation would provide a flexible regulatory framework to the research in pyrotechnics by giving more responsibilities to scientists.

Keywords

Explosives, pyrotechnics, research, science, regulation.



Combustion d'une nanothermite génératrice de gaz à base de trioxyde de tungstène et d'aluminium (ISL, DR).

L'histoire des sciences fourmille d'exemples nous montrant que le progrès de la connaissance et le développement d'applications technologiques utiles au plus grand nombre s'accompagnent souvent de risques importants. Les notions de risque et de progrès sont tellement indissociables qu'annuler le risque reviendrait tout simplement à ne pas permettre le progrès. Les scientifiques qui nous ont précédés l'avaient bien compris, et c'est aux risques qu'ils ont acceptés de prendre en leur temps que nous devons la qualité de vie que nous connaissons actuellement. Pour continuer à progresser, nous devons suivre leur exemple, en encourageant toutefois un risque minimisé, indispensable au progrès scientifique et technique.

Pour minimiser le risque, il convient d'abord de le connaître, donc de l'étudier. Le pyrotechnicien, dont la mission consiste à découvrir et caractériser les propriétés de matériaux énergétiques nouveaux, prend un risque. Mais la connaissance expérimentale qu'il développe doit lui permettre d'évaluer ce risque à sa juste mesure et de prendre toutes les précautions nécessaires pour s'en prémunir de manière efficace.

À l'inverse, la réglementation se propose de faire tendre le risque pyrotechnique vers zéro, en fixant un cadre rigide auquel le chercheur est censé se conformer. Cette approche trouve son origine dans une application inappropriée du principe de précaution. La réduction du degré de liberté se traduit

par une érosion inexorable de la connaissance, qui a pour triple effet d'accroître le risque expérimental, d'entraver le progrès scientifique, et de faire perdre à la pyrotechnie européenne son excellence historique et sa compétitivité. Le présent article se propose d'analyser cet état de fait et d'apporter quelques pistes de réflexions et d'actions pour que la recherche en pyrotechnie soit régie par une réglementation plus appropriée, fondée principalement sur le fait scientifique.

Le risque pyrotechnique

Le risque pyrotechnique est associé à la libération rapide d'énergie et de gaz lors de la décomposition d'une substance énergétique. Il doit être considéré comme extrêmement élevé pour une substance détonante, très élevé pour une substance déflagrante, et relativement faible pour une substance combustible. Le risque dépend également de la sensibilité de la substance étudiée à diverses formes de sollicitations, autrement dit de la probabilité de la mettre en réaction sous l'effet d'une activation donnée. Le risque est généralement accru en présence d'un confinement qui favorise l'élévation de la pression, facilite la transition de la déflagration vers la détonation et peut être à l'origine de la formation d'éclats vulnérants.

De manière générale, tout pyrotechnicien doit connaître expérimentalement le comportement réactif d'une substance énergétique quelconque, afin de mesurer le risque réel encouru lors de sa mise en œuvre. Pour cela, la connaissance purement réglementaire ne suffit pas.

Prenons, par exemple, le cas de deux explosifs primaires bien connus, tels que l'azoture de plomb et le triperoxyde de tricycloacétone (TATP). Si l'on se fonde sur le logigramme défini par la circulaire interministérielle du 20 avril 2007 permettant de catégoriser les matières explosibles [1], ces deux substances appartiennent à la classe 1.1 A, correspondant aux explosifs primaires en vrac. Dans la pratique, les comportements réactifs de ces deux substances sont très différents. L'azoture de plomb possède une sensibilité thermique beaucoup moins élevée que le TATP. Sous l'effet d'un échauffement brutal et en l'absence de confinement, une petite fraction de TATP (10 mg) se décomposera à la manière d'un mélange fuel/air en proportions non stœchiométriques, alors que la même quantité d'azoture produira une petite détonation. Dans ces conditions, le risque encouru par l'opérateur n'est donc pas le même pour les deux substances. Le fait de les regrouper dans la même catégorie réglementaire constitue une déformation de la réalité, préjudiciable à la véritable sécurité expérimentale.

Considérons maintenant le cas de deux explosifs secondaires : la pentrite (PETN)⁽¹⁾ et le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). L'application de la même réglementation conduit à classifier ces substances de la même manière (classe 1.1 D). Pourtant, elles ne sont pas du tout comparables. La pentrite possède un diamètre critique⁽²⁾ d'un millimètre seulement ; elle peut détoner sous l'effet d'une étincelle électrique d'énergie suffisante. À l'inverse, le diamètre critique du nitrate d'ammonium pur est proche de 100 mm. La mise en détonation de ce sel, en l'absence d'agent réducteur ou sensibilisant, est très difficile. En tout état de cause, le nitrate d'ammonium seul, en faibles quantités, ne se décomposera jamais par détonation. À la lumière de ces faits, est-il possible d'affirmer que ces substances sont comparables ?

Ces deux exemples illustrent bien la différence existant entre le risque tel qu'il est défini réglementairement et le risque réel, fondé sur l'observation et l'étude expérimentales.

La sécurité pyrotechnique au laboratoire

En pyrotechnie, la sécurité consiste à prendre les mesures nécessaires pour prévenir la matérialisation du risque et pour protéger l'opérateur en cas d'incident. La définition et l'application de règles strictes et précises encadrant la production industrielle de matériaux énergétiques ont permis d'accroître très significativement la sécurité des personnes et des biens. Il n'en demeure pas moins que le plus haut niveau de sécurité est atteint lorsque le pyrotechnicien possède la connaissance expérimentale approfondie des propriétés de la substance qu'il étudie. Contrairement à l'opérateur pyrotechnique chargé d'une simple étape de production, l'homme de l'art possède cette connaissance que les études qu'il conduit lui donnent l'occasion de développer continuellement. Il est d'ailleurs intéressant d'observer qu'aucun des cas d'accidents/incidents reportés dans les dernières *Lettres de l'Inspecteur des Poudres et Explosifs* (IPE) ne concerne un laboratoire de recherche [2] et qu'historiquement, ces cas sont extrêmement rares. Cette constatation conduit à s'interroger sur le bien-fondé de l'encadrement des travaux de recherche en pyrotechnie par la réglementation telle qu'elle existe actuellement.

L'analyse scientifique du risque pyrotechnique

Avant d'entreprendre toute recherche sur une substance énergétique nouvelle – explosif intrinsèque ou composition énergétique –, le pyrotechnicien doit examiner la nature des groupements explosophores mis en jeu. Ces groupements fonctionnels confèrent à la substance énergétique son aptitude à détoner [3] et dictent sa sensibilité. De manière générale, les substances contenant des groupements azoture, peroxyde ou halogénure d'azote sont beaucoup plus sensibles que celles renfermant des groupements nitro- ou des nitramine. La sensibilité des azotures est liée à la transformation du groupe -N₃ en azote gazeux. Celle-ci se produit par transfert d'un électron de l'azoture vers l'entité – cation métallique ou squelette carboné – à laquelle ce dernier est lié. L'énergie associée est très importante ; elle favorise la propagation brutale du phénomène. En ce qui concerne les peroxydes, l'oxygène est à son degré d'oxydation le moins stable (-I). Sous l'effet d'une sollicitation suffisante, des espèces radicalaires se forment, qui sont à l'origine de la propagation rapide de la décomposition des peroxydes. La fragilité des liaisons covalentes formées entre l'azote et les halogènes explique la sensibilité des structures moléculaires contenant des halogénures d'azote. Il est à noter que certaines substances énergétiques combustibles ou déflagrantes, telles que les thermites [4], ne contiennent pas de groupements explosophores. Le calcul de la balance en oxygène (BO) donne généralement une indication utile, les substances énergétiques étant d'autant plus performantes et sensibles qu'elles possèdent un bilan en oxygène proche de l'équilibre.

La première des précautions à respecter lorsqu'une substance énergétique inconnue est élaborée pour la première fois consiste à se limiter à une quantité très réduite de matière, typiquement inférieure à une centaine de milligrammes. À ce stade, la substance doit systématiquement être regardée comme un explosif primaire. Sa manipulation doit être effectuée par déversement, afin d'éviter toute contrainte par friction lors de prélèvements d'échantillons.

Plusieurs tests élémentaires permettent alors d'apprendre à connaître les propriétés de ce nouveau matériau. Le premier d'entre eux consiste à exposer une fraction de la nouvelle substance (1 à 10 mg) à l'**action directe d'une flamme**. Le produit (non confiné) doit être déposé sur une spatule métallique ayant une longueur suffisante pour que la substance testée soit séparée de la main de l'expérimentateur par une distance d'au moins 30 cm. L'expérimentation doit être conduite derrière un écran protecteur en plexiglas, par un opérateur équipé de gants en Kevlar® et des équipements de protection individuels (EPI) classiquement utilisés en laboratoire. Plusieurs cas de figure se présentent alors :

- La substance détone : c'est le cas des azotures métalliques (Pb, Ag), de l'acétylure d'argent ou d'une nanothermite $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$. La plus grande prudence s'impose, y compris pour les tests préliminaires destinés à déterminer le niveau de sensibilité.

- La substance brûle à la manière d'un gaz : c'est le comportement typique des peroxydes, du tétrazène, des fibres de nitrocellulose ou des compositions à base de chlorate et de phosphore rouge. Une telle substance peut aisément transiter de la déflagration vers la détonation en présence d'un confinement externe, voire d'un autoconfinement (masse critique) ou sous l'influence d'une sollicitation mécanique de choc ou de friction.

- La substance se consume lentement sans qu'il se forme une quantité significative de résidus : cela caractérise des substances possédant un bilan en oxygène proche de l'équilibre, telles que, par exemple, l'hexogène, l'octogène ou la pentrite. Ces substances sont en général assez sensibles, mais le risque associé à leur manipulation normale, en l'absence de confinement et en quantités limitées à quelques grammes, est peu élevé. Une décomposition accidentelle provoquée par une élévation de température se traduirait par une combustion auto-entretenu de faible vivacité.

- La substance se décompose en abandonnant des résidus charbonneux : si le produit est sec, la présence de résidus carbonés caractérise des composés fortement sous-oxygénés tels que les nitro-aromatiques – trinitrotoluène (TNT), hexanitrostilbène (HNS) etc. Les substances présentant ce mode de décomposition sont généralement assez peu sensibles. La raison de cette relative insensibilité est l'excès de carbone, substance dont l'oxydation massive se produit lentement. Dans le cas des composés nitro-aromatiques, il est probable que les produits carbonés solides de la combustion forment une barrière rendant plus difficile la propagation de la décomposition dans la masse de l'explosif.

- La substance se décompose en produisant d'abondants résidus minéraux et/ou des fumées assez denses : cela caractérise une composition énergétique contenant un sel métallique oxydant ou une thermitite. Selon leur nature, de telles compositions peuvent présenter des vitesses de combustion et des niveaux de sensibilité extrêmement variables. De manière générale, la quantité de gaz produite est plus faible que dans les cas précédents. En ce qui concerne les thermites, les formulations se décomposant par propagation d'incandescence sont généralement beaucoup moins sensibles à la friction et à la décharge électrostatique (DES) que celles dont la décomposition s'accompagne d'un effet sonore lié à la création d'une surpression thermique [5].

La seconde étape consiste à déterminer les seuils de sensibilité de la nouvelle substance énergétique à différents types de sollicitations, comme par exemple l'échauffement progressif, le choc, la friction ou la décharge électrostatique.

L'étude du comportement d'une substance énergétique sous l'effet d'un **échauffement progressif** est effectuée par calorimétrie différentielle à balayage (« differential scanning calorimetry », DSC) [6]. L'analyse est généralement faite sur des échantillons de 1 à 3 mg soumis à des lois de chauffe de 1 à 20 K/min. Cette technique permet de mettre en évidence les transformations physiques et chimiques affectant le matériau testé au cours de l'élévation de température : transition allotropique, fusion, évaporation, thermolyse, combustion, etc. En outre, la DSC donne de précieuses indications sur la compatibilité de substances, notamment dans le cadre de l'étude de compositions pyrotechniques. En revanche, elle ne doit jamais être utilisée pour prédire le comportement réel à l'échelle macroscopique d'une substance énergétique, soumise à l'influence d'une sollicitation réaliste telle qu'une flamme.

La **sensibilité au choc** est déterminée en soumettant la substance énergétique contenue dans une cellule d'acier aux effets de la chute d'un marteau. Le niveau d'énergie est défini par la masse et la hauteur de chute du marteau. Cette épreuve permet seulement de situer la sensibilité d'une substance énergétique inconnue par rapport à celles d'explosifs connus. Elle n'est en aucun cas une mesure du risque inhérent à la chute au sol accidentelle d'une substance énergétique.

La **sensibilité à la friction** est déterminée en soumettant la substance énergétique au frottement exercé par un crayon de céramique sur une plaque rugueuse. L'intensité de la force appliquée (4,9 à 353,2 N) est définie au moyen de poids dont la masse et la position sont variables.

La **sensibilité à la décharge électrostatique** est déterminée en soumettant le matériau énergétique à l'effet d'une étincelle électrique produite entre deux électrodes. L'énergie mise en jeu est calculée à partir de la capacité et de la tension utilisées pour produire la décharge. Il paraît intéressant de remarquer que la quantité maximale d'énergie électrostatique emmagasinée par un corps humain est proche de 150 mJ et que bon nombre de matériaux énergétiques possèdent un seuil de sensibilité inférieur...

À l'heure actuelle, il n'existe aucune règle générale permettant de prédire les niveaux de sensibilité d'un matériau énergétique nouveau aux diverses formes de sollicitations. Qui plus est, il n'existe pas de corrélations évidentes entre les différents seuils de sensibilité d'un même matériau. Ainsi, la nitroglycérine liquide est extrêmement sensible au choc (0,2 J), mais ne l'est pas du tout à la friction (> 353,2 N). Les compositions préparées à partir de nanoparticules d'oxyde de cuivre(II) et de phosphore rouge sont peu sensibles au choc (27-39 J), mais s'enflamment sous l'action d'une friction minime (< 5-8 N) [7]. Les nanothermites formulées à partir de nanoparticules d'oxyde de chrome(III) et d'aluminium sont pratiquement insensibles au choc (49 J) et à la friction (> 360 N), mais se décomposent sous l'effet d'une décharge électrostatique d'énergie inférieure à 0,42 mJ [8]. Ces exemples illustrent bien le fait qu'en pyrotechnie, le terme de sensibilité recouvre des réalités très diverses. Pour cette raison, il semble plus approprié de parler des *sensibilités* d'un matériau énergétique.

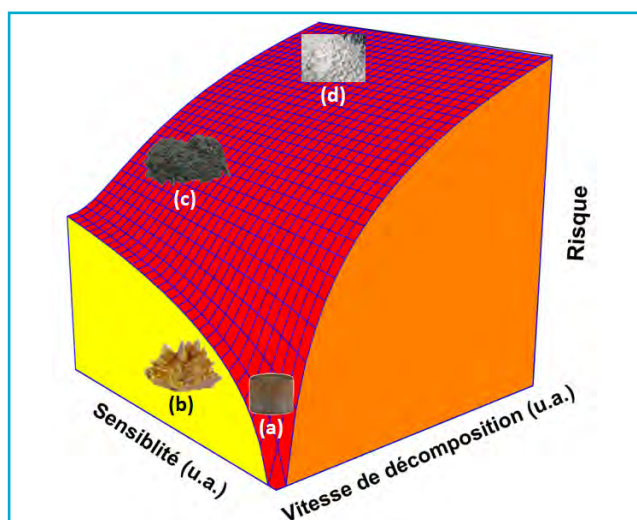
Le risque lié à la manipulation d'une substance énergétique ne dépend pas seulement de ses sensibilités, mais aussi de son *mode de décomposition*. Il va de soi que le risque associé à une simple propagation d'incandescence est faible en comparaison de celui qui est encouru en cas de survenue d'une détonation en masse. Pour mémoire, la *brissance* d'un explosif, qui caractérise son aptitude à fragmenter le milieu

environnant, est proportionnelle au carré de sa vitesse de détonation. Formellement, le risque peut donc être exprimé comme le produit de la sensibilité par la vitesse de décomposition élevée au carré :

$$\text{Risque} \propto \text{Sensibilité} \times [\text{Vitesse de décomposition}]^2$$

Afin d'évaluer objectivement le niveau de *risque réel* lié à la manipulation d'une substance énergétique donnée (voir *figure*), il convient de connaître parfaitement ces deux facteurs. Une substance sera considérée comme relativement sensible – et devra donc être manipulée avec précautions – si l'un au moins de ses seuils de sensibilités se situe au-dessous de 2 J pour le choc, 80 N pour la friction et 150 mJ pour la décharge électrostatique. Toutefois, le fait que l'un (ou les) seuil(s) de sensibilité d'une substance énergétique nouvelle se situent au-dessous de ces valeurs n'est pas une raison suffisante pour s'interdire d'étudier ses propriétés. La *vitesse de combustion/détonation* est mesurée en recourant à un mode d'amorçage reflétant la sollicitation à laquelle la substance manipulée peut être accidentellement exposée. Un explosif secondaire tel que le RDX (hexogène) se décompose à 8 750 m/s lorsqu'il est amorcé par un explosif primaire, mais à seulement 0,02 m/s lors d'un test de combustion en gouttière... En outre, la substance éprouvée doit se trouver dans l'état physique et de confinement dans lesquels elle est effectivement manipulée. À l'heure actuelle, le classement réglementaire des produits explosifs se fonde sur le mode de décomposition le plus brutal du produit, ce qui revient à maximiser le risque. D'un point de vue pratique, les conditions requises pour provoquer ce mode de décomposition ne se trouvent jamais réunies lors d'expérimentations normales de synthèse ou de caractérisation en laboratoire. Par exemple, l'étude par diffraction de rayons X d'une quantité d'un demi-gramme de RDX ou la mesure de l'aire spécifique de plusieurs grammes de ce même explosif ne conduiront jamais à une détonation.

La différence existant entre le *risque maximisé* et le *risque réel* peut être précisée dans une étude de sécurité



Représentation schématique de l'évolution du risque en fonction de la sensibilité et de la vitesse de décomposition. Illustration par quelques exemples pratiques : sous l'action d'une flamme et en l'absence de confinement, une nanothermite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}$ se décompose par propagation d'incandescence (a), l'hexanitrostilbène (HNS) brûle lentement avec formation de résidus charbonneux (b), une nanothermite WO_3/Al déflagre (c), l'azoture de plomb $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ détone (d).

pyrotechnique (ESP). Cependant, comme l'ESP s'inscrit nécessairement dans le cadre de la réglementation et doit même aller au-delà de la simple conformité réglementaire [9], elle ne constitue pas en elle-même un moyen d'assouplir la réglementation.

La prévention du risque fondée sur le fait scientifique

L'analyse scientifique du risque expérimental découlant de la manipulation de substances pyrotechniques au laboratoire conduit à définir les règles suivantes :

1. Ne pas confiner une substance énergétique lorsqu'on la manipule et porter une attention toute particulière à ne jamais tenir à pleine main un récipient contenant de la matière énergétique.
2. Ne jamais rapprocher, manipuler ou conserver une substance énergétique sensible à proximité d'une autre substance énergétique.
3. Fractionner la matière énergétique, en veillant à toujours travailler sur la quantité minimum qu'exige la bonne qualité scientifique de l'expérience. Les quantités à utiliser dépendent de la caractérisation effectuée. Elles sont typiquement de quelques microgrammes pour une observation au microscope électronique, de quelques milligrammes pour une expérience de DSC, de quelques centaines de milligrammes pour une caractérisation par diffraction de rayons X, et peuvent atteindre plusieurs grammes pour une mesure d'aire spécifique par adsorption d'azote ou une détermination de densité par pycnométrie à l'hélium. Le principe du fractionnement s'applique également à la collecte d'un échantillon synthétisé dans un ballon.
4. Les substances sensibles au choc doivent être préférentiellement manipulées sous forme pulvérulente plutôt que sous forme d'objets massifs.
5. Les substances très sensibles à la friction ne doivent pas être grattées mécaniquement. Une substance adhérant aux parois d'un ballon de synthèse peut souvent en être décollée par l'effet mécanique d'ultrasons générés dans un bain d'eau. Elle est ensuite collectée au moyen d'un pinceau.
6. Les substances sensibles à la décharge électrostatique sont manipulées par un expérimentateur relié à la masse grâce à une tresse métallique munie d'un bracelet. Elles sont conservées dans des sébiles dont les parois sont en matière conductrice. L'opérateur doit éviter de porter des gants susceptibles d'accumuler des charges électrostatiques et s'assurer que tous les éléments qu'il manipule sont et demeurent au même potentiel.

De manière plus générale, le développement des connaissances par la recherche permet d'identifier les risques, puis de développer des stratégies appropriées pour s'en prémunir. L'ingénierie des nanomatériaux ouvre ainsi des perspectives insoupçonnées pour contrôler les niveaux de sensibilité des substances énergétiques [10-11]. Elle met à la disposition du pyrotechnicien une véritable « boîte à outils » lui permettant par exemple de transformer un explosif primaire en explosif secondaire ou de modifier le diamètre critique d'un explosif, et bouleverse du même coup bon nombre de notions sur lesquelles était construite la pyrotechnie traditionnelle.

La sécurité fondée sur le fait réglementaire

Le décret de sécurité pyrotechnique n° 79-846 du 28 septembre 1979 publié le 2 octobre 1979 au *Journal*

Officiel de la République Française [1] constitue le fondement de la réglementation actuelle en matière de pyrotechnie. Ce décret a été conçu dans l'intention explicite d'encadrer les activités industrielles de fabrication, transformation, conditionnement et d'utilisation des explosifs. En l'absence de législation plus spécifique, ce décret a également été appliqué à la recherche. Il paraît intéressant de remarquer que ce texte a été rédigé sous l'égide des ministres de la Défense et du Travail, mais sans le concours du secrétaire d'État à la Recherche. En outre, la Commission des substances explosives, qui avait été chargée de fournir l'avis technique sur lequel est principalement fondé le décret, était constituée très majoritairement de personnalités n'appartenant pas au milieu de la recherche scientifique. De la même manière, l'arrêté du 20 avril 2007, qui se propose de fixer « les règles relatives à l'évaluation des risques et à la prévention des accidents dans les établissements pyrotechniques » [1], a été élaboré sans l'implication d'un représentant du Ministère de la Recherche. C'est la raison pour laquelle le cadre réglementaire qu'imposent ces textes prend très peu en compte les besoins de la recherche fondamentale et ne semble pas compatible avec le développement durable de la connaissance en pyrotechnie.

Dans la pratique, l'objectif explicite des personnes actuellement chargées d'encadrer les recherches pyrotechniques n'est pas la découverte scientifique et son lot d'applications, mais la minimisation systématique du risque qui doit tendre vers zéro. Le danger n'est pas toujours connu, mais on le suppose systématiquement maximum, sécurité oblige. On édicte alors une règle fondée sur une hypothèse plutôt que sur le fait scientifique, règle que tous seront tenus d'accepter et d'appliquer. Dans ces conditions, le savoir de l'homme de l'art s'amenuise et finit par se perdre. La réduction de la connaissance qu'implique l'application systématique des contraintes réglementaires sera à l'origine de règles de plus en plus contraignantes et éloignées du réel.

Dans cette situation, **comment sauver la recherche en pyrotechnie ?** En premier lieu, il faut investir dans la formation des étudiants chimistes que cette matière intéresse, car il n'existe à ce jour en France aucun cours académique dans ce domaine. À plus court terme, il conviendrait de former les cadres – managers et décideurs – aux spécificités de la pyrotechnie afin d'exorciser leurs craintes, souvent exagérées et parfois même infondées.

De manière plus générale, la recherche pyrotechnique ne doit pas être bridée par des prescriptions dépourvues de sens. Le chercheur doit conserver sa liberté de penser, d'imaginer et de découvrir de nouveaux matériaux énergétiques – fussent-ils sensibles ! Le nivellement de la science par la norme n'est pas acceptable, parce que la réalité scientifique prévaudra toujours sur le fait réglementaire. La multiplication des règles est non seulement préjudiciable à la qualité de la recherche, mais peut aussi porter gravement atteinte à la véritable sécurité pyrotechnique. Celle-ci doit être fondée sur le savoir du pyrotechnicien et l'étude expérimentale du risque plutôt que sur l'application systématique de consignes, en considérant que **ne pas étudier un risque revient à prendre un risque encore plus important**.

Pour remédier à cette situation, il conviendrait que la réglementation actuelle soit modifiée, en établissant une **distinction claire entre les travaux industriels et les activités de recherche en laboratoire**. La liberté de rechercher sans entraves inutiles est la condition *sine qua non* du progrès scientifique et la garantie du développement d'applications innovantes qui permettront aux industries pyrotechniques

française et européenne de conserver leur compétitivité face à la concurrence de plus en plus rude des pays émergents. Il est à noter que les accidents pyrotechniques les plus graves survenant dans les pays précités sont décrits de manière circonstanciée dans les lettres de l'IPE et concernent presque toujours des installations industrielles de stockage, de manutention et de démantèlement d'engins pyrotechniques.

Afin de garantir aux pyrotechniciens la liberté dont jouissent tous les chercheurs dans les autres champs du savoir, il est nécessaire de développer une législation plus adaptée et plus souple qui tende à donner plus d'autonomie et de responsabilité aux pyrotechniciens dans leurs démarches expérimentales. L'ouverture d'un débat national au sein de la communauté des pyrotechniciens et la constitution d'une commission chargée de proposer au législateur une modernisation de la réglementation permettraient d'offrir un cadre adapté à la pyrotechnie en laboratoire de recherche.

L'extension de ce débat à l'échelle internationale permettrait de **créer une réglementation européenne** visant à encadrer les recherches fondamentales en pyrotechnie. Une telle réglementation offrirait l'espace de liberté nécessaire pour relever le défi de la compétition scientifique internationale dans ce secteur, notamment avec la Russie et la Chine. Afin d'être dès l'origine adaptée aux exigences spécifiques de ce domaine, une telle réglementation doit être développée par des pyrotechniciens des institutions civiles et militaires jouissant d'une reconnaissance académique indiscutable. Son développement pourrait s'inspirer du règlement européen REACH [12] qui prévoit d'exempter des obligations d'enregistrement, d'autorisation et de restrictions, les substances chimiques utilisées en quantités limitées (< 1 t/an) à des fins de recherches.

La future réglementation européenne en matière de pyrotechnie devra s'inspirer de ce modèle, afin d'aménager un espace spécifique aux recherches dans ce domaine. L'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) dispose du savoir-faire, des infrastructures et des moyens d'essai lui permettant de jouer un rôle constructif dans la modernisation de la législation. Une telle entreprise pourrait être menée à bien dans le cadre d'un consortium dans lequel l'ISL aurait un rôle d'expertise et s'appuierait sur l'Inspection de l'armement pour les poudres et explosifs (IPE) et la Direction générale du travail (DGT). Le financement des travaux correspondants pourrait être assuré conjointement par le programme européen de recherche Horizon 2020 et l'Agence européenne de la défense (AED).

Conclusion

L'une des causes de l'érosion du savoir en pyrotechnie réside dans l'application à la recherche dans ce domaine d'une réglementation conçue pour l'industrie. La dissociation de l'aspect réglementaire du fait scientifique représente une menace sérieuse pour l'avenir de la recherche en pyrotechnie et compromet la véritable sécurité expérimentale, dans la mesure où le risque est inversement proportionnel aux connaissances pratiques du pyrotechnicien. En outre, le frein à l'innovation que constitue une contrainte réglementaire inappropriée provoque le ralentissement et l'affaiblissement de l'industrie pyrotechnique en France et en Europe. Les recherches originales conduisant à des ruptures technologiques et à des applications industrielles innovantes [13-14] supposent la prise d'un risque minimisé, connu et assumé. Si en son temps, Alfred Nobel avait considéré que

la nitroglycérine était une substance trop sensible pour mériter d'être étudiée, les dynamites et les poudres propulsives à double base n'auraient jamais vu le jour [15]... Les pyrotechniciens sont actuellement confrontés à une tragique alternative : soit accepter la contrainte réglementaire souvent aveugle, et c'est la mort programmée de la pyrotechnie, soit relever les défis scientifiques qui s'offrent à eux et rendre ainsi à la pyrotechnie ses lettres de noblesse. Ce constat n'est pas anodin : en l'absence d'une évolution de la réglementation favorable à la recherche, l'avenir de l'industrie de la pyrotechnie en France et en Europe paraît fortement compromis. La disparition d'un pan de notre industrie aurait évidemment des conséquences économiques qui ne doivent pas être sous-estimées.

Notes et références

- (1) *PETN*: pentaérythritol tétranitrate, explosif de la famille des esters nitriques, connu sous le nom de pentrite.
- (2) *Diamètre critique* : diamètre minimum du tube contenant un explosif pour obtenir sa mise en détonation stable. Il dépend notamment de la nature, de la granulométrie et de la densité de l'explosif.
- [1] *Sécurité pyrotechnique*, Les éditions des Journaux Officiels, *Brochure 1196*, 2010.
- [2] *La Lettre de l'IPPE*, n° 24, janv. 2010 et n° 25, juill. 2010.
- [3] Comet M., Fuzellier H., Étude synoptique des explosifs, *L'Act. Chim.*, juil. 2000, 233, p. 4.
- [4] Comet M., Spitzer D., Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables, *L'Act. Chim.*, 2006, 299, p. 20.
- [5] Comet M., Pichot V., Siegert B., Schnell F., Cizek F., Spitzer D., Phosphorus based nanothermites: a new generation of energetic materials, *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71(2), p. 64.
- [6] Saillard J., Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique, *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 11.
- [7] Comet M., Siegert B., Schnell F., Pichot V., Cizek F., Spitzer D., Phosphorus-based nanothermites: A new generation of Pyrotechnics illustrated by the example of n-CuO/red P mixtures, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(3), p. 220.
- [8] Comet M., Pichot V., Siegert B., Fousson E., Mory J., Moitrier F., Spitzer D., Preparation of Cr₂O₃ nanoparticles for superthermites by the detonation of an explosive nanocomposite material, *J. Nanopart. Res.*, 2010, 13(5), p. 1961.
- [9] www.defense.gouv.fr/dga/liens/poudres-et-explosifs/activites-de-l-ipe-et-conseils/les-etudes-de-securite-pyrotechnique

- [10] Siegert B., Comet M., Spitzer D., Safer energetic materials by a nanotechnological approach, *Nanoscale*, 2011, 3(9), p. 3534.
- [11] Spitzer D., Comet M., Baras C., Pichot V., Piazzon N., Energetic nano-materials: Opportunities for enhanced performances, *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71(2), p. 100.
- [12] Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), *Journal Officiel*, 2006, 396, p. 1.
- [13] Christe K.O., Recent advances in the chemistry of N⁵⁺N⁵⁻ and high-oxygen compounds, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(3), p. 194.
- [14] Klapötke T.M., Sabate C.M., Stierstorfer J., Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution, *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1), p. 136.
- [15] Nobel A., Improved Explosive Compound, *US Letters Patent* 78,317, 1868.



M. Comet



V. Pichot



F. Schnell



B. Siegert



D. Spitzer

Marc Comet (auteur correspondant) et Vincent Pichot sont chercheurs, Fabien Schnell, assistant ingénieur CNRS, et Benny Siegert a été post-doctorant au CNRS, à l'UMR 3208 ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E)*, dont Denis Spitzer est le directeur.

* IUMR 3208 ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, BP 70034, F-68301 Saint-Louis Cedex.
Courriels : marc.comet@isl.eu, fabien.schnell@isl.eu, vincent.pichot@isl.eu, bsiegert@gmail.com, denis.spitzer@isl.eu



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

Nominations, distinctions

Les Médailles 2013 du CNRS

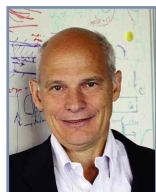
Médaille d'argent



• **Anne Imberty**, directrice de recherche au Centre de recherches sur les macromolécules végétales (UPR 5301, CERMAV Grenoble), pour ses recherches menées sur les glucides relevant du domaine de la glycobiologie structurale, un domaine à l'interface entre la chimie et la glycobiologie. Ses premiers travaux (1985-88) lui ont permis de résoudre la structure des parties cristallines des grains d'amidon et de proposer un arrangement tridimensionnel des constituants amylose et amylopectine. Ces résultats servent toujours de référence dans ce domaine (plus de 250 citations des articles fondateurs). Son intérêt s'est ensuite tourné vers l'analyse conformationnelle de glucides d'intérêt biologique portés par les glycoprotéines et les glycolipides (1988-96). Les outils moléculaires développés à ce propos (champ de force, bases de données) sont toujours très utilisés aux niveaux national et international.

Anne Imberty poursuit ses travaux sur la caractérisation des lectines, des protéines qui interagissent avec les glucides. Elle s'intéresse en particulier aux lectines de pathogènes opportunistes, à la compréhension de leur rôle dans les processus infectieux et à la conception de glycoconjugués pouvant inhiber leur action. Un autre axe original est basé sur une approche d'ingénierie moléculaire de lectines recombinantes pour la production de macromolécules protéiques de valence et de spécificité contrôlée et dirigée vers des oligosaccharides particuliers. Ces néolectines spécifiques pour la recherche trouvent leurs applications en histopathologie (détecteurs de marqueurs de surface, suivi du trafic intracellulaire), diagnostic sur puces et purification de glycoprotéines.

Médaille de l'innovation



• **Ludwig Leibler**, directeur de recherche de classe exceptionnelle au CNRS, directeur du laboratoire Matière Molle et Chimie et professeur associé à l'ESPCI ParisTech, pour ses travaux pionniers fondamentaux dans le domaine de la physique et chimie des polymères. Mondialement connu pour ses contributions essentielles

dans le domaine de la nano-structuration et dynamique des polymères, Ludwik Leibler a su nouer un dialogue permanent avec le monde industriel. Des collaborations étroites, allant jusqu'à la création d'un laboratoire mixte, avec des groupes tels qu'Arkema et Total ont contribué à des innovations de rupture. Il a su inventer des matériaux complètement originaux en combinant une réflexion théorique profonde et le souci d'une exploitation industrielle quasiment intégrée dès la conception. Une de ses dernières découvertes marquantes concerne les caoutchoucs supramoléculaires capables de s'auto-réparer par simple contact après une déchirure complète. Une autre découverte récente concerne une nouvelle classe de matériaux organiques, les vitrimères. Réparables et recyclables, ils sont, comme le verre, façonnables, de manière réversible et à volonté, tout en restant insolubles, légers et résistants. Ludwik Leibler a déposé 47 brevets et publié 177 articles scientifiques.

Médailles de bronze



• **Mathieu Allix**, chargé de recherche au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR 3079, Orléans), pour ses travaux sur la cristallisation dans les verres d'oxydes qui ont mené à l'élaboration et la caractérisation de nouvelles (vitro)céramiques transparentes développées pour leurs propriétés optiques. Ses recherches ont récemment abouti à la découverte des premières céramiques polycristallines transparentes obtenues par cristallisation complète du verre. Ses thématiques de recherche portent également sur la synthèse et la résolution structurale de nouveaux matériaux polycristallins possédant diverses propriétés électriques, optiques, magnétiques ou biologiques. Les structures cristallines sont déterminées en couplant les apports de la diffraction sur poudre et de la microscopie électronique en transmission avec des informations à l'échelle locale obtenues par RMN du solide par ses collègues du laboratoire.



• **Isabel Alves**, chargée de recherche au CBMN (Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets, UMR 5248, Université Bordeaux 1 Sciences et Technologies), pour ses travaux sur le mode d'action et interaction avec la membrane cellulaire des

peptides membranotropes (pénétrants (CPP), antimicrobiens, amyloïdes et viraux), pour lesquels elle utilise une approche biophysique et des systèmes lipidiques modèles afin de mimer la membrane cellulaire. En parallèle, elle développe la technique de résonance plasmonique aux ondes guidées (PWR : « plasmon waveguide resonance »), notamment pour pouvoir travailler dans la gamme IR, et le couplage du PWR avec des mesures d'impédance. Elle a bénéficié pour cela (entre autres) d'un financement régional.



• **Danielle Laurencin**, chargée de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253), pour ses travaux sur la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides avec des acides boroniques. Son programme de recherche porte également sur le développement et l'application de techniques RMN pour la caractérisation de biomatériaux inorganiques et hybrides, avec en particulier l'utilisation de la RMN de noyaux difficiles (Ca, Mg et Sr). Un autre point concerne l'étude de l'incorporation d'iodates dans les apatites, dans la perspective de développer de nouvelles voies de conditionnement de l'iode radioactif.

• **Géraldine Masson**, chargée de recherche à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (UPR 2301, ICSN Gif-sur-Yvette), pour le développement de nouvelles méthodologies de synthèse, concernant de nouvelles transformations photoredox et des réactions multicomposants, avec un intérêt particulier pour la mise au point de stratégies plus efficaces et plus sélectives de création de liaisons C-C, C-N et C-S entre différentes entités fonctionnalisées. Ses travaux concernent également les transformations catalytiques énantiosélectives (organocatalyse, catalyse métallique et développement de nouveaux catalyseurs chiraux organiques). Les méthodes développées au laboratoire trouvent leurs applications dans la synthèse de produits biologiquement actifs, naturels ou non.



• **Jean-Baptiste Salmon**, chargé de recherche au Laboratoire du Futur (UMR 5558, LOF, Rhodia, Pessac), pour ses travaux dans le domaine de l'instrumentation microfluidique. Il développe et utilise des outils microfluidiques spécifiques pour sonder divers phénomènes hors équilibre : séchage

de fluides complexes, nucléation et croissance en solution, diffusion et réaction chimique...



• **Michel Sliwa**, chargé de recherche à l'Université de Lille 1, Sciences et Technologies (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), UMR 8516), pour ses travaux dans le domaine de la spectroscopie femtoseconde (UV-visible-IR) où il se consacre à la compréhension de la dynamique des processus photoinduits élémentaires dans des systèmes moléculaires photoactifs et photocommutables, en particulier à l'échelle du matériau (polymères, cristaux, nanoparticules), pour diverses applications potentielles (bioimagerie, mémoires optiques, conversion de l'énergie solaire). Ses nouveaux projets consistent à développer de nouvelles microscopies de fluorescence femtoseconde super-résolues spatialement (sous la limite de la diffraction).

La Médaille d'argent distingue un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnus sur le plan national et international ; la Médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur, qui fait de lui un spécialiste de talent dans son domaine, et représente un encouragement du CNRS à poursuivre des recherches bien engagées et déjà fécondes.

Créée en 2011, la Médaille de l'innovation honore des recherches scientifiques exceptionnelles ayant conduit à une innovation marquante sur le plan technologique, thérapeutique ou sociétal et valorisant ainsi la recherche scientifique française. Chaque année, un jury décerne entre une et cinq médailles à des chercheurs et ingénieurs du CNRS, d'autres organismes de recherche, des universités et des grandes écoles, ou encore à des industriels très engagés dans des actions de recherche.

Jean M.J. Fréchet Japan Prize 2013



© The Japan Prize Foundation.

Le Japan Prize est attribué chaque année, dans deux domaines différents, à des scientifiques qui ont contribué de manière significative à l'avancement des sciences et de la technologie, pour le bien-être de l'humanité.

Cette année, dans le domaine « Materials and production », le prix a été décerné à **C. Grant Willson**, professeur de chimie et de génie chimique (University of Texas, Austin), et **Jean M.J. Fréchet**, vice-président de la Research King Abdullah University of Science and Technology (KAUST, Arabie Saoudite), pour leur contribution exceptionnelle dans l'amplification chimique des matériaux polymères appliquée à la fabrication de semi-conducteurs.

En repoussant la limite de finesse de gravure des semi-conducteurs, ce procédé permet de suivre la loi de Moore qui stipule que la densité des transistors sur les circuits intégrés double environ tous les deux ans. Utilisé pour presque tous les microprocesseurs et puces à mémoire électronique intégrés dans les ordinateurs, les téléphones mobiles ou les voitures, ce procédé contribue de manière significative au développement de notre société moderne dans le domaine de l'information.

Jean M.J. Fréchet, lyonnais d'origine – il est ingénieur chimiste de l'Institut de Chimie et Physique Industrielles de Lyon – a fait sa carrière au Canada (Ottawa) et aux États-Unis (Cornell, Berkeley). Rappelons qu'il fut l'un des conférenciers du congrès de la SCF en 2007 (SCF'07, Paris) et du 2^e Congrès EuCheMS de chimie (Turin, 2008).

• www.japanprize.jp/en/laureates_by_year.html

Recherche et développement

Explorer la structure d'un supercondensateur... et l'améliorer !

Les supercondensateurs sont des appareils de stockage de l'électricité différents des batteries. Contrairement à ces dernières, leur charge est beaucoup plus rapide (le plus souvent en quelques secondes) et ils ne subissent pas d'usures aussi rapides liées aux charges/décharges. En revanche, à taille égale et bien qu'offrant une plus grande puissance, ils ne peuvent pas stocker autant d'énergie électrique (les supercondensateurs à base de carbone fournissent une densité d'énergie d'environ 5 Wh/kg et les batteries lithium-ion de l'ordre de 100 Wh/kg). On retrouve les supercondensateurs dans la récupération de l'énergie de freinage de nombreux véhicules (voitures, bus, trains), ou encore pour assurer l'ouverture d'urgence de l'Airbus A380. En freinant, le

bus le recharge, et à l'arrêt, il peut fournir l'électricité permettant d'ouvrir les portes du bus : voilà une des utilisations du supercondensateur !

Un supercondensateur stocke l'électricité grâce à l'interaction entre des électrodes en carbone nanoporeux et des ions qui se déplacent dans un liquide appelé électrolyte. Lors de la charge, les anions sont remplacés par des cations dans l'électrode négative et inversement. Plus cet échange est important et plus la surface de carbone disponible est élevée, plus la capacité du supercondensateur grandit.

Bien qu'utilisé dans la vie courante, cet appareil de stockage de l'électricité à une organisation et un fonctionnement moléculaires qui n'avaient jamais été observés jusqu'à présent. Grâce à la RMN, des chercheurs ont exploré pour la première fois les réarrangements moléculaires à l'œuvre dans des supercondensateurs commerciaux en fonctionnement. Ils sont allés plus loin dans cette description et, chose unique, ils ont pu quantifier dans quelle proportion se font les échanges de charges sur deux supercondensateurs utilisant des carbones commerciaux. En comparant deux carbones nanoporeux, ils ont pu ainsi mettre en avant que le supercondensateur comportant le carbone avec une structure la plus désordonnée offrait une meilleure capacité et une meilleure tolérance aux tensions les plus élevées. Ceci serait dû à une meilleure répartition des charges électroniques au contact des molécules de l'électrolyte.

Ces résultats sont le fruit de la collaboration de deux équipes orléanaises : l'une au CEMHTI* du CNRS, spécialiste de la RMN et membre du Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E)**, l'autre au Centre de recherche sur la matière divisée (CNRS/Université d'Orléans), qui est centrée sur l'étude de nouveaux matériaux carbonés pour les supercondensateurs. Cette complémentarité permet aujourd'hui la mise au point d'une technique qui offre, tant aux laboratoires de recherche qu'aux entreprises, un véritable outil pour l'optimisation des matériaux des supercondensateurs du futur [1].

* Source : CNRS, 17/02/13.

[1] Deschamps M., Gilbert E., Azais P., Raymundo-Piñero E., Ammar M.R., Simon P., Massiot D., Béguin F., Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR, *Nature Materials*, 2013, 12, p. 351.

* Laboratoire « Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation ».

** www.energie-rs2e.com

Le double rôle des bactéries dans la chimie des nuages



© magann/Fotolia.

Des chercheurs de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (CNRS/ Université Blaise Pascal), en collaboration avec le Laboratoire de Météorologie physique (CNRS/ Université Blaise Pascal), viennent pour la première fois de montrer que la composante biologique devra dorénavant être prise en compte dans les modèles de chimie atmosphérique [1]. Comprendre les nuages et la chimie dont ils sont le siège est un enjeu majeur car, outre un aspect fondamental, la description des processus chimiques et physiques sont à la base de modèles numériques qui permettent d'alimenter des modèles globaux de la prévision du climat. Or actuellement, ces prévisions comportent de nombreuses incertitudes, dont la plus grande est liée aux nuages. La chimie des nuages est encore mal connue car elle est multiphasique (phases aqueuse, gazeuse et solide), donc extrêmement complexe. Si l'on regarde uniquement la phase aqueuse du nuage (gouttelette d'eau), on observe des processus de dissolution des aérosols (composés chimiques solides), des échanges de composés volatils entre l'air et l'eau et une réactivité très intense au sein de la gouttelette. Depuis plus de trente ans, les scientifiques de l'atmosphère n'ont considéré que des réactions purement abiotiques (sans intervention biologique) de type radicalaire qui aboutissent à la dégradation de la matière organique carbonée. Un des radicaux majeurs impliqué dans cette chimie est le radical hydroxyle °OH. Les radicaux °OH produits à partir d'eau oxygénée (H₂O₂) par voie photochimique ou par réaction avec des métaux comme le fer oxydant et dégradent la matière organique.

L'histoire remonte aux années 2005 lorsque les chercheurs ont pour la première fois montré que des micro-organismes vivants métaboliquement actifs étaient présents dans les nuages et pouvaient potentiellement transformer



Erratum

Les lecteurs attentifs auront probablement localisé quelques erreurs dans l'article « La valorisation chimique du CO₂ : les conditions du sens » paru dans le numéro 371-372 (p. 35-39). Ces erreurs se situent au tableau I et page 38, bas de la 2^e colonne, au paragraphe concernant le réformage sec du méthane. Il convient tout d'abord

de rectifier le coefficient de l'hydrogène dans l'équation de bilan de la synthèse Fisher-Tropsch au tableau I et page 38, pour arriver au rapport H/C = 2,3 en moyenne pour la distribution d'alcane produite par la synthèse :



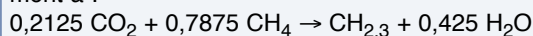
Ensuite, le bilan global de l'enchaînement du réformage sec, de la conversion du gaz à l'eau pour une fraction du CO produit, puis de la synthèse Fischer-Tropsch, doit respecter la conservation de chaque élément. Une écriture générale comme :



impose les contraintes :

$$y = 2x ; x + z = 1 ; 4z = 2,3 + 2y$$

La solution de ce système de trois équations à trois inconnues conduit finalement à :



Si CO₂ est émis par combustion de gaz naturel, ΔG_C vaut à présent 238,6 kJ.mol⁻¹, et le critère zy s'établit à 1,39. La conclusion n'est pas modifiée.

Les auteurs prient les lecteurs de bien vouloir excuser ces fautes d'inattention commises il est vrai dans un contexte un peu bousculé.

des composés organiques contenus dans les gouttes d'eau *via* leur métabolisme. L'accès à l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC) sur le puy de Dôme (1 465 m), site exceptionnel et labellisé au niveau européen pour l'étude des nuages, a permis de prélever des échantillons d'eau nuageuse et d'identifier près de 700 souches microbiennes. Grâce à ces souches, les chercheurs ont pu élaborer des expériences en laboratoire pour tester le rôle des micro-organismes dans la chimie atmosphérique.

En réalisant des échantillons d'eau nuageuse contenant l'ensemble de la biodiversité microbienne et des composés chimiques, l'équipe clermontoise a pu montrer que l'activité des micro-organismes dans la dégradation de la matière organique était du même ordre de grandeur que les réactions photochimiques et les réactions radicalaires non photochimiques. De plus, les micro-organismes métabolisent H₂O₂ (pour la transformer en H₂O et O₂), qui est la source de formation des radicaux °OH. Ils diminuent donc le potentiel de formation de ces radicaux et de manière indirecte, l'efficacité des réactions radicalaires. Les résultats montrent pour la première fois que des bactéries contenues dans les nuages sont capables de dégrader l'eau oxygénée. Les mesures ont enfin montré que la présence de radicaux ne changeait pas l'état énergétique des cellules qui restent pleinement actives.

• Source : CNRS, 11/02/13.

[1] Vaïtilingom M., Deguillaume L., Vinatier V., Sancelme M., Amato P., Chaumerliac N., Delort A.-M., Potential impact of microbial activity on the oxidant capacity and organic carbon budget in clouds, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, 2013, 110, p. 559.

Température et pression négatives : le monde à l'envers ?

La température « absolue » peut-elle être négative ?

Les théories de la physique nous font voir un monde différent de celui que nous avons appris à connaître avec nos cinq sens. Notre « bon sens » est quelquefois bouleversé par des résultats issus de ces théories. Bien entendu, les physiciens sont toujours prêts à remettre en cause leurs modèles pour tenir compte d'une donnée nouvelle. Einstein et Maxwell nous ont convaincus que la vitesse de la lumière ne peut être dépassée. Grand émoi fut alors causé lorsque des chercheurs du CERN ont annoncé avoir détecté des neutrinos plus rapides. Mais une erreur dans le dispositif de mesure a vite été détectée et la vitesse de la lumière reste jusqu'à nouvel ordre infranchissable.

En sera-t-il de même du zéro absolu de l'échelle des températures ?

Dans la vie quotidienne, la température est associée à la sensation de chaleur et à des phénomènes observables comme la fonte de la glace et l'ébullition de l'eau, bases de l'échelle de Celsius. Après l'observation directe, la compréhension : avec le premier principe de

la thermodynamique, qui relie l'énergie aux échanges de chaleur, la température traduit un phénomène physique, l'agitation des particules, et plus précisément leur énergie cinétique. Une nouvelle échelle, dite de Kelvin, a alors défini le zéro absolu comme la température de la matière lorsque les particules ont une énergie cinétique nulle et ne peuvent plus être refroidies.

Sadi Carnot a généralisé l'idée que la chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps chaud à un corps froid, à l'origine du deuxième principe de la thermodynamique, envoyant aux oubliettes le rêve du moteur perpétuel. Pour décrire ces phénomènes, Clausius inventa une nouvelle grandeur physique, l'entropie. Assimilée à une mesure du « désordre » d'un système puis d'un nombre d'états microscopiques, elle fut associée à l'irréversibilité des transformations, voire même à la flèche du temps. La température d'un système correspond alors au rapport entre la quantité d'énergie infinitésimale apportée et l'augmentation de l'entropie qui en résulte. Une augmentation de l'énergie sous forme de chaleur (autrement dit d'énergie cinétique des particules) conduit toujours à une augmentation de l'entropie, et la température est donc toujours positive.

Alors comment imaginer qu'une température puisse être négative ? Il nous faut pour cela écouter la mécanique quantique.

Une des grandeurs familières au chimiste est le spin nucléaire, un vecteur qui s'oriente dans un champ magnétique. Cette propriété, découverte dans les années 1950, est à la base de la RMN, de l'IRM et des innombrables progrès qui en ont résultés dans la connaissance de la matière, comme des sciences du vivant. Imaginons un système constitué d'une assemblée de spins orientés tous dans le même sens et dont l'énergie est minimale, et supposons que cette assemblée se comporte comme un système isolé, c'est-à-dire que les atomes n'échangent pas d'énergie sous une autre forme, notamment d'énergie cinétique. Un apport d'énergie par un champ magnétique fera changer les particules de sens. Le désordre passe par un maximum lorsque la moitié des particules sont dans un sens et l'autre moitié dans l'autre sens, puis il diminue, alors que l'énergie continue d'augmenter, jusqu'à ce que toutes les particules soient alignées dans l'autre sens : c'est alors que la « température de spin » devient négative, puisque l'entropie du système diminue tandis que son énergie augmente.

Des physiciens de l'Université Louis Maximilien de Munich et de l'Institut d'optique quantique Max Planck, travaillant sur des températures proches du zéro absolu, ont créé en laboratoire un gaz d'atomes de potassium 39 qu'ils ont pu amener à des températures négatives [1], et à des pressions négatives, c'est-à-dire que les atomes s'attirent. Ce phénomène est local et transitoire puisque les atomes sont maintenus dans une « grille » par un faisceau laser limitant leurs énergies cinétiques et potentielles.

Simple jeu intellectuel ? Paradoxe mathématique résultant d'une transposition à des systèmes de gaz quantiques d'une théorie thermodynamique conçue à partir du modèle des gaz parfaits ? Ou approche expérimentale d'un phénomène physique de portée cosmologique qui sous-tend un Univers dont la nature échappe de plus en plus au sens commun ? Les pressions négatives observées en laboratoire ont-elles une relation avec les pressions négatives utilisées dans la description de la matière noire de l'Univers ?

Dans les années 1950 fut découverte la correspondance entre l'entropie mathématique de Shannon et l'entropie de Clausius. Dans les années 1970, Stephen Hawking et ses collaborateurs purent élaborer des analogies entre les lois mathématiques régissant l'évolution des trous noirs et celles de la thermodynamique. Rappelons-nous également que l'invention, au XVI^e siècle, de la racine carrée de nombres négatifs, qui a pu paraître un jeu intellectuel séduisant mais stérile, a permis de créer les nombres complexes, outils mathématiques puissants pour l'électrodynamique et la connaissance des phénomènes ondulatoires.

Alors, des températures négatives, voire des grandeurs thermodynamiques complexes n'ouvriront-elles pas des espaces nouveaux pour les nanotechnologies ?



Bernard Commère,
Ingénieur général
des Ponts, des Eaux
et des Forêts

[1] Braun S. *et al.*, Negative absolute temperature for motional degrees of freedom, *Science*, 2013, 339(6115), p. 52.

Science Award Electrochemistry 2013

Appel à candidatures

Lancé par BASF et Volkswagen l'an dernier, ce prix international d'un montant de 50 000 € récompense des travaux dans le domaine du stockage

électrochimique (batteries haute performance).

Le prix 2012 avait été attribué à Naoaki Yabuuchi (Tokyo University of Science, Institute for Science and Technology) pour ses recherches sur de nouveaux matériaux permettant d'améliorer l'efficacité des batteries lithium-ion et sodium-ion.

• **Date limite de réception des candidatures : 15 juin 2013.**

www.science-award.com

Recommandations IUPAC

Trois nouvelles recommandations de l'Union de chimie pure et appliquée attendent vos commentaires :

- « Glossary of terms used in computational drug design, Part II »

www.iupac.org/fileadmin/user_upload/publications/recommendations/2013/martin_prs.pdf

Date limite : 31 mai 2013.

- « Abbreviations of polymer names and guidelines for abbreviating polymer names »

www.iupac.org/fileadmin/user_upload/publications/recommendations/2013/he_prs.pdf

Date limite : 31 mai 2013.

- « Definitions of terms relating to individual macromolecules, macromolecular assemblies, polymer solutions and amorphous bulk polymers »

http://media.iupac.org/reports/provisional/abstract13/stepto_prs.pdf

Date limite : 30 juin 2013.

Industrie

Bonne résistance de la chimie en 2012

Le 21 mars dernier, jour de bouclage de ce numéro, l'Union des Industries Chimiques (UIC) tenait sa conférence de presse annuelle pour présenter le bilan 2012 de l'industrie chimique française et les perspectives pour l'année à venir.

Après une année de stabilisation, le secteur devrait connaître une croissance modérée en 2013, avec un redressement attendu en fin d'année. Pour Philippe Goebel, président de l'UIC, pour une évolution positive à long terme, il est néanmoins crucial que dans le débat sur la **transition énergétique** impliquant les acteurs et le grand public qui se déroule actuellement (de mars à juin), on laisse les moyens à l'industrie de réussir cette transition, et notamment à la chimie, incontournable dans ce domaine. Il est « *nécessaire que le gouvernement saisisse l'urgence d'une politique de baisse des prix de l'énergie afin de ne pas placer durablement l'industrie chimique en France en situation de désavantage compétitif par*

rapport à ses principaux concurrents. » Nous reviendrons plus en détail sur ce bilan dans le prochain numéro.

Un plan opérationnel pour la filière « Chimie et Matériaux »

Arnaud Montebourg, ministre du Redressement productif, a présidé le 4 février dernier à Lyon le Comité stratégique de la filière « Chimie et Matériaux »*, en présence de Philippe Goebel, président de l'UIC et vice-président du Comité stratégique de filière. Le contrat validé lors de cette réunion comporte dix engagements portant sur **six facteurs déterminants pour le maintien et le développement des activités de la filière** :

- **Maîtriser le coût de l'énergie** : un facteur essentiel pour la filière qui est le premier consommateur industriel de gaz et d'électricité. Le contrat de filière prévoit un soutien aux cogénérations industrielles ainsi que l'amélioration de l'efficacité énergétique de la filière.

- **Développer l'accès aux matières premières à un coût compétitif** : un élément nécessaire pour la filière qui est une industrie de transformation de la matière. Le contrat fixe l'objectif de permettre le développement en France d'une filière de recyclage des matières plastiques.

- **Attirer et former les compétences nécessaires** : un facteur fondamental pour les entreprises de la filière. Les actions décidées visent à favoriser le développement de l'apprentissage.

- **Moderniser les outils industriels et favoriser le développement des plates-formes** qui rassemblent sur un même site plusieurs entreprises, permettant de partager ressources et moyens : deux actions nécessaires pour renforcer les entreprises de la filière dans la compétition mondiale.

- **Renforcer l'innovation** : un facteur primordial pour la filière, afin d'être en mesure de développer les produits répondant aux nouveaux besoins des entreprises clientes. Un comité de l'innovation sera mis en place pour que les besoins en produits innovants soient mieux identifiés par les industries de la filière chimique. Par ailleurs, la création d'un centre technique dans le domaine de la plasturgie est à l'étude.

- **Aider les PME et ETI à se financer en fonds propres** : un des moyens pour favoriser leur développement ; à cette fin, la création d'un fonds d'investissement sectoriel « chimie et matériaux » va faire l'objet d'une étude de faisabilité en vue d'une mise en place à la fin de l'année 2013.

Lors de la réunion, les acteurs de la

filiale ont mis un accent particulier sur **l'importance d'un accès fiable à une énergie compétitive** pour la pérennité et le développement des entreprises, les prix du gaz étant plus de trois fois inférieurs aux États-Unis (en Europe, d'autres pays ont pris d'importantes mesures pour soutenir leurs industriels forts consommateurs d'électricité) – des éléments qui doivent pleinement s'inscrire dans le débat sur la transition énergétique.

Par ailleurs, Arnaud Montebourg a indiqué souhaiter qu'à l'instar de l'Italie, la France favorise l'utilisation de sacs plastiques biodégradables pour tous les sacs à usage unique. Les industriels pourront ainsi développer une base de production française de ces sacs biodégradables, générant de nouveaux investissements et de nouveaux emplois. Un chantier est engagé dans ce sens, dans le cadre de la politique de relocalisation voulue par le ministre du Redressement productif.

* Source : Ministère du Redressement productif, 04/02/13.

* La filière « Chimie et Matériaux » réunit près de 8 000 entreprises qui emploient plus de 400 000 personnes et embauchent 15 000 personnes chaque année. En 2011, elle a réalisé un chiffre d'affaires de 140 milliards d'euros (dont 67 Md€ à l'export). La recherche et le développement représentent un investissement de 3 Md€ chaque année.

Arkema : toujours en progression

Malgré des conditions de marché plus difficiles qu'en 2011, liées aux difficultés économiques en Europe, à une croissance plus faible qu'attendue en Asie et au prix des matières premières élevé, Arkema a annoncé de bons résultats 2012 : un chiffre d'affaires en hausse de 8,4 % (6,4 Md€), avec une marge d'EBITDA qui reste parmi les plus élevées de l'industrie (15,6 %), et un résultat net de 441 M€ – des « résultats en ligne avec nos perspectives » a annoncé Thierry Le Hénaff, PDG du groupe, lors de la conférence de presse annuelle.

Le groupe a bénéficié en 2012 de l'environnement économique solide des États-Unis dû aux faibles coûts d'accès à l'énergie, de l'impact positif des taux de change, de son implantation dans les pays émergents, et surtout de son bon positionnement sur les marchés en pleine croissance – produits écodurables (allègement des matériaux, produits biosourcés, traitement de l'eau...) – et sur les marchés liés à l'évolution démographique et à la hausse du niveau de vie (super absorbants pour couches culottes, arts graphiques, nutrition animale...).

Avec 33 % de ses ventes (et des marges à un niveau historiquement haut) dans les matériaux de performance (polymères techniques, peroxydes organiques, filtration et adsorption), 33 % dans les spécialités industrielles (PMMA, gaz fluorés, thiochimie, peroxyde d'hydrogène), et 34 % dans le secteur des revêtements (monomères acryliques, résines et additifs de rhéologie), le groupe affiche un bon équilibre : 40 % des ventes en Europe, 34 % en Amérique du Nord, 26 % en Asie et le reste du monde – les contributions attendues des acquisitions (Hipro et Casda en Chine pour les polyamides 10 biosourcés et les alcoxylats) et le démarrage du projet thiochimie en Malaisie prévu pour 2014 devraient contribuer à une amélioration des ventes dans ce secteur géographique.

Arkema bénéficie aussi de la diversité de ses marchés : biens de consommation (22 % : santé, hygiène et beauté, bien-être, sports et loisirs, emballage, textile...), industries chimique et plastique (16 %), revêtements industriels (13 %), peintures décoratives (12 %), transport, énergies (6 %, grâce aux nouvelles énergies : photovoltaïque, batteries...), construction, nutrition, électronique, traitement de l'eau...

Pour l'année 2013, le groupe prévoit des conditions de marché toujours contrastées : environnement solide en Amérique du Nord, contexte toujours difficile en Europe (demande faible dans le photovoltaïque et dans l'automobile au 1^{er} semestre), amélioration progressive de la croissance en Asie où les premiers signes sont déjà perceptibles en Chine.



Unité d'acide acrylique sur le site de Carling Saint-Avold. © Arkema.



Zone de stockage et d'extraction du soufre sur le site de Lacq. © Isy Schwart C./Arkema.

Les priorités se portent sur les investissements pour soutenir la croissance (500 M€ : « un chiffre record ») : aux États-Unis, un plan de 110 M\$ dans les acryliques ; en Chine, augmentation des capacités (PVDF Kynar® et gaz fluorés HFC-125, PA 10), une nouvelle unité d'émulsions, de nouvelles synergies dans les résines de revêtement ; poursuite de la construction de la plateforme de thiochimie en Malaisie.

En France, et malgré le contexte fragile, 150 à 200 M€ sont investis pour renforcer la présence industrielle du groupe : démarrage d'une nouvelle unité d'acryliques à Carling, finalisation du développement de l'électrolyse à membrane sur le site de Jarrie, mise en œuvre du plan pour sécuriser l'approvisionnement en soufre du site de Lacq (thiochimie) pour les trente prochaines années. Des réflexions sont toujours en cours sur le site de Pierre Bénite (polymères fluorés).

Malgré le contexte, « 2012 aura été une belle année », et la stratégie du groupe lui permet de rester confiant pour suivre sa feuille de route 2016.

Thierry Le Hénaff a en outre rappelé que la R & D, toujours très présente en France (75 %) est au cœur de la stratégie de croissance d'Arkema, dans de nombreux domaines : produits biosourcés (procédé métathèse), allègement des matériaux (thermopolymères, composites PEKK), traitement de l'eau (membranes hydrophiles), électronique organique (capteurs piézoélectriques), nouvelles énergies (batteries soufre). De nombreux projets de rupture avec effets au-delà de 2016 devraient être annoncés dans les prochains mois.

Roselyne Messal

• Source : conférence et dossier de presse, 28/02/13.

Air Liquide : croissance soutenue en 2012

Malgré le ralentissement économique mondial en 2012, Air Liquide, le leader mondial des gaz pour l'industrie, la santé et l'environnement⁽¹⁾, continue d'afficher un bilan solide et une performance régulière : chiffre d'affaires de 15,3 Md€ – en hausse de 6 %, conforme à leur moyenne depuis trente ans –, de bonnes marges, pour un résultat net de + 4,9 % – un chiffre légèrement en baisse dû aux acquisitions et aux investissements (+ 14 %). Comparé à 2008, année de crise, le groupe a augmenté son niveau d'activité de 20 %. Une belle performance, due en particulier à la hausse démographique et à la baisse du prix du gaz aux États-Unis,

deux tendances de fond dont Air Liquide a tiré profit.

L'année 2012 a été marquée par une poursuite de l'expansion dans les économies en développement, par les nouveaux projets (en Russie, Chine, Pologne, Brésil, Qatar, Mexique, Afrique du Sud), par une croissance soutenue dans le secteur de la grande industrie (demande d'hydrogène en Asie et aux États-Unis pour le raffinage et la chimie), la progression du pôle santé (acquisitions en Europe), et par des avancées technologiques (cryogénie extrême et spatial : lanceur Ariane, ITER). Le secteur de la santé – l'un des plus vieux métiers du groupe, avec aujourd'hui 1 million de patients à domicile et + 34 % de locations de bouteilles de nouvelle génération – a bénéficié en Europe de 1 850 M€ d'investissements.

L'activité « gaz et services » – la première du groupe, qui englobe les gaz pour la grande industrie, l'industriel marchand, la santé et l'électronique – a



Depuis des échantillons de quelques grammes pour la R & D avancée jusqu'aux tonnes de précurseurs pour les oxydes à basse constante diélectrique, la ligne de produits ALOHA™ comprend l'ensemble des précurseurs avancés de CVD (dépôt en phase vapeur) et d'ALD (dépôt de couche atomique) utilisés pour les technologies sub-130 nm. Air Liquide Japan Advanced Material Center. © Laurent Tesseire/Air Liquide.



Station de distribution d'hydrogène Air Liquide à Düsseldorf. © Air Liquide Deutschland.

progressé de + 6,5 % (13,9 Md€ de CA, dont 50 % en Europe), avec un signe positif au 4^e trimestre dû aux économies en développement (+ 14 %). Le pôle « ingénierie et construction » (CA de 78 M€, + 11,3 %) a bénéficié d'une prise de commandes record dans le secteur de l'ingénierie (+ 69 %), de bonne augure pour les perspectives à long terme.

Le groupe a prévu des investissements qui s'élèvent à 2,9 Md€, au plus haut niveau depuis 2007 (démarrage de dix-sept nouvelles unités et mise en service de cinquante autres attendue dans les deux prochaines années). L'innovation fait aussi partie des choix stratégiques d'Air Liquide qui consacre par an près de 2 % de son chiffre d'affaires à la recherche et à la technologie pour assurer la croissance sur le long terme dans les domaines de la santé, de l'environnement, de l'énergie et des hautes technologies. Environ 300 brevets sont déposés par an (presque un par jour !) et 70 % de sa force de recherche restent positionnés en France (60 % des projets menés le sont en collaboration avec des partenaires public-privé).

Dans le marché de l'électronique – un domaine en constante évolution, avec un marché en très forte croissance –, on s'attend à la vente de 300 millions de tablettes en 2015 ; Air Liquide est ici très bien positionné, en particulier en Asie, avec des précurseurs avancés pour semi-conducteurs⁽²⁾. Dans le marché de la mobilité, l'hydrogène reste une alternative intéressante (plus grande autonomie). Si les Français restent plus timides de ce côté, des programmes se développent avec succès en Allemagne, au Japon... On estime à 1,6 millions de véhicules « H2 » sur les routes britanniques en 2030.

À court terme – sauf dégradation de l'environnement économique –, le groupe est confiant dans sa capacité à réaliser une nouvelle année de croissance, qui devrait être modérée dans les marchés historiques (Europe et Japon), mais plus dynamique dans les nouveaux marchés à forte croissance. Investissements, innovation et compétitivité devraient continuer à porter leurs fruits et le groupe n'est pas inquiet à moyen terme (4-5 ans). Lors de la présentation des résultats annuels, le PDG d'Air Liquide, Benoît Potier, a annoncé ainsi le relèvement des objectifs du plan stratégique (+ 30 % d'ici 2015). Par ailleurs, une réflexion est menée sur une réorganisation progressive du groupe avec quatre bases géographiques centrées sur ses marchés : Houston (énergie et Amériques), Paris

La loi ESR : le projet du gouvernement

Un communiqué de presse émanant du cabinet de la ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche annonce, le 25 février dernier, le vote du projet de loi par le CNESER (Conseil national de l'enseignement supérieur et de la recherche). La prochaine étape sera sa présentation et son examen en Conseil des ministres, le 20 mars.

L'exposé détaillé des motifs est accessible sur Internet depuis le 13 février. Il souligne que notre avenir, dans un monde en pleine mutation, dépend de nos savoirs et la loi (la septième en cinquante ans, mais la première qui lierait l'enseignement supérieur à la recherche) doit répondre aux attentes des Français, à propos de leurs universités, écoles et centres de recherche. Ce « nouveau modèle français » s'appuie sur quatre axes :

- offrir de meilleures chances de réussite à tous les étudiants, miser sur les innovations pédagogiques pour assurer la transmission et améliorer leur orientation comme leur insertion professionnelle ;
- donner un nouvel élan et une meilleure visibilité à la recherche française, avec un agenda stratégique de la recherche permettant de répondre aux défis sociétaux et économiques ;
- renforcer la coopération entre tous les acteurs et réduire la complexité institutionnelle, concilier collégialité et efficacité ;
- amplifier la présence de la recherche française dans les programmes européens et le rayonnement international de nos universités, écoles et laboratoires.

La culture scientifique et technique dès le plus jeune âge, essentielle pour familiariser les enfants avec la science et les attirer dans ses filières, sera abordée en 2013 dans d'autres projets de loi.

L'agenda stratégique de la recherche devrait être inscrit dans la loi et ses priorités définies en harmonie avec celles du programme européen Horizon 2020 qui cible dans cette période : la santé, le changement démographique et le bien-être ; la sécurité alimentaire et la bioéconomie ; une énergie propre, sûre et efficace ; la mobilité et les systèmes urbains durables ; la gestion sobre des ressources et le changement climatique ; des sociétés innovantes, intégrantes et adaptatives ; la sécurité en Europe ; ainsi que les thèmes transversaux comme les sciences humaines et sociales et le numérique ; et les technologies associées (biotechnologies, micro- et nanoélectronique, matériaux...).

Cette stratégie de recherche sera coordonnée par le Ministère, sous la responsabilité d'un Conseil stratégique de la recherche placé auprès du Premier ministre. Ce Conseil s'appuiera sur les compétences des Alliances thématiques, sur une mission transversale confiée au Centre national de la recherche scientifique (CNRS), organisme de recherche présent dans toutes les Alliances, et sur l'expertise de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques, associé en amont et en aval.

Il est prévu une simplification globale des structures et de leurs modalités de financement et d'évaluation, avec l'objectif de couvrir l'ensemble du territoire national par une trentaine de fédérations d'universités et d'écoles. Les fondations pour la recherche seront encouragées à se rassembler sur une base territoriale. Les établissements publics de coopération scientifique (EPCS) seront transformés en communautés scientifiques, nouvelle catégorie d'établissements publics à caractère scientifique, culturel et professionnel (EPSCP). En pratique, les pôles de recherche et d'enseignement supérieur (PRES) et les réseaux thématiques de recherche avancée (RTRA) seront supprimés, le CNESER et le Conseil supérieur de la recherche et de la technologie fusionnés, et le nouveau doté de compétences beaucoup plus effectives vis-à-vis de la recherche et de l'enseignement supérieur.

L'allègement des charges administratives qui encombrant l'agenda des chercheurs a pour objectif d'assurer à la recherche fondamentale la sérénité et la confiance nécessaires à son travail de moyen et long terme ; les financements de la recherche seront rééquilibrés au bénéfice du financement récurrent des laboratoires, tandis que la durée des contrats opérés par l'Agence nationale de la recherche (ANR) sera allongée.

Enfin, afin de résorber la précarité qui s'est développée dans les laboratoires, 2 100 postes de fonctionnaires par an devraient être ouverts dans les quatre ans à venir pour les chercheurs déjà présents sous statut précaire et un dispositif réglementaire, déjà approuvé par l'ANR, devrait limiter le recrutement en CDD.

Rose Agnès Jacquesy

• www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid70897/une-loi-pour-l-enseignement-superieur-et-la-recherche.html

(siège historique : santé, environnement, Europe, Moyen-Orient et Afrique), Francfort (ingénierie, grands projets, Europe), Shanghai (électronique, Asie-Pacifique).

Roselyne Messal

• Source : conférence et dossier de presse, 14/02/13.

(1) Oxygène, azote, hydrogène, gaz rares... sont au cœur du métier d'Air Liquide depuis sa création en 1902. Le groupe est présent dans 80 pays, avec près de 50 000 collaborateurs, dont un millier de chercheurs.

(2) Air Liquide vient de signer deux importants contrats avec le plus grand fabricant d'écrans plats en Chine, BOE Technology, pour l'approvisionnement en gaz vecteurs ultra purs (communiqué du 28 février).

Total : une bonne performance en 2012

Les résultats annoncés lors de la conférence de presse annuelle confirment la pertinence des choix stratégiques du groupe, sa solidité financière et une croissance rentable malgré l'année difficile : 2,3 Mbep/j de production,

quatre découvertes importantes (Norvège, Nigéria, Argentine et États-Unis), 93 % de renouvellement des réserves, 17 Md€ d'investissements nets, un chiffre d'affaires de 200 Md€ (+ 8 %) pour un résultat net ajusté de 12,4 Md€ (+ 8 %).

Malgré les événements exceptionnels (fermeture du site d'Elgin⁽¹⁾, événements géopolitiques...), l'amont est resté compétitif.

Grâce à l'amélioration des marges, à la bonne performance de la chimie de spécialités, et malgré une demande faible dans la pétrochimie et de nombreux arrêts pour maintenance, la branche Raffinage-Chimie affiche de bons résultats : 1,8 Md\$ de résultat net, soit + 38 % (versus 2010). En France, où la pétrochimie est déficitaire, de grands programmes d'investissements ont été lancés (1 Md€ pour les projets de la raffinerie de Normandie et de l'usine de Total Petrochemicals de Gonfreville l'Orcher).



La raffinerie de Jubail (Arabie saoudite). © Total.



Relais des Iris au Plessis Belleville. © Bernard Blaise/Total.

La branche Marketing et Services affiche de bons chiffres (résultat net : 1,1 Md\$) dus au renforcement en Afrique et Moyen-Orient, à la croissance dans les lubrifiants et autres spécialités, et à la fourniture de solutions énergétiques diversifiées (SunPower). En France, le groupe a investi 100 M€ dans ses nouvelles stations Total access, lancées en octobre dernier, qui proposent des carburants à prix bas ; 600 stations Total et Elf passeront à l'enseigne Total access d'ici à 2014⁽²⁾.

La feuille de route 2013 montre le renforcement de la compétitivité par la restructuration de l'aval et du raffinage-chimie où les projets en cours devraient dégager des gains de productivité (+ 13 % d'ici 2015). Cette année sera aussi marquée par le démarrage de la plate-forme de Jubail en Arabie Saoudite : cette raffinerie intégrée à des unités de pétrochimie traitera 400 000 barils par jour de brut lourd et approvisionnera en produits raffinés les marchés en croissance du Moyen-Orient et d'Asie.

Même si les énergies fossiles restent toujours en tête et représenteront d'ici 2035 encore près de 75 % du bouquet énergétique, le groupe est conscient qu'une évolution progressive de l'offre énergétique est nécessaire pour satisfaire la demande. Le gaz, aujourd'hui deuxième ressource après le pétrole, prendra la tête – gaz naturel, mais aussi non conventionnel, pour lequel Total continue le développement de son savoir-faire dans le monde (États-Unis, Pologne, négociations avec la Chine). On s'attend à une forte progression des énergies renouvelables, en particulier du solaire et de la biomasse, qui nécessiteront des efforts de recherche et des investissements financiers importants. À plus long terme, le groupe souhaite continuer à progresser sur ce mix énergies fossiles/énergies renouvelables⁽³⁾.

Christophe de Margerie, le PDG de Total, a déclaré que le groupe était « fier de contribuer à un avenir énergétique responsable », en répondant aux besoins de l'essor démographique, en prenant soin de minimiser l'impact environnemental, dans un cadre global de sécurité amélioré⁽⁴⁾.

Roselyne Messal

• Source : conférence et dossier de presse, 13/02/13.

(1) Arrêtée le 25 mars 2012 suite à une fuite de gaz survenue sur le puits G4, la production de la zone d'Elgin/Franklin en mer du Nord britannique a redémarré le 9 mars après approbation du dossier de sécurité par l'autorité de régulation britannique.

(2) Avec environ 3 800 stations-service, Total représente 18,5 % de part de marché dans la distribution de carburants en France.

(3) Masdar et ses partenaires Total et Abengoa Solar ont démarré Shams 1, la plus grande centrale solaire concentrée au monde (capacité 100 MW), qui alimentera des milliers de foyers aux Émirats Arabes Unis et permettra d'éviter l'émission d'environ 175 000 t de CO₂ par an (communiqué du 17 mars).

(4) Malgré ses activités en hausse, Total a encore baissé son taux de fréquence des accidents déclarés (TRIR) – qui mesure le nombre d'accidents avec arrêt par million d'heures travaillées –, passant de 5,1 en 2006 à 1,8 en 2012.

REACH : dernière ligne droite !

Il ne reste que quelques semaines avant la date limite du 31 mai aux fabricants ou importateurs de substances fabriquées ou importées à plus de 100 t par an pour soumettre leurs dossiers d'enregistrement auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA).

Dans le cadre de la convention signée en 2012 avec le MEDDE (Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie), l'UIC continue à organiser des conférences en ligne pour accompagner les futurs déclarants à préparer leurs dossiers. Il est possible de visionner les conférences passées et de s'inscrire* pour celles à venir (25 avril et 23 mai 2013).

*www.uic.fr/REACH-webinars.asp

« Les métiers de la chimie : venez refaire le monde ! »



S. Bléneau-Serdel et M.-C. Vitorge au Village de la chimie, sur le stand du nouveau site.

Des métiers où chacun se sent acteur du monde de demain, se réalise dans un univers innovant, crée un monde de progrès dans lequel on a envie de vivre, tel est le message des industriels de la chimie qui ont lancé un nouveau site le 15 février dernier au Village de la chimie.

Le site Internet créé par l'UIC en 2006 est rapidement devenu une référence sur les formations et métiers de la chimie. Mais face à la multiplication des sites d'orientation, l'UIC a souhaité mettre à la disposition des jeunes des informations plus spécifiques au monde de la chimie. C'est donc un véritable voyage au cœur des innovations et à la rencontre des chimistes que

propose le site actualisé. Parmi les nouveautés, notons l'existence d'un forum où l'on peut venir échanger. Voir aussi la page Facebook dédiée où les internautes peuvent venir partager des informations.

• www.lesmetiersdelachimie.com
<http://forum.lesmetiersdelachimie.com>
www.facebook.com/lesmetiersdelachimie

Chimie et société

Un nouveau dossier CNRS/Sagascience

Au moment où la transition énergétique est au cœur d'un grand débat national, la collection multimédias CNRS/Sagascience s'enrichit d'un nouveau dossier : « **L'énergie nucléaire, de la recherche fondamentale à la société** ». Consacré à l'état des lieux de l'énergie nucléaire en France, ce dossier a été réalisé en collaboration avec les chercheurs de l'Institut national de physique nucléaire et de physique des particules (IN2P3) du CNRS.

• www.cnrs.fr/nucleaire



« Futurotextiles »

La Cité des sciences et de l'industrie vous invite à découvrir le monde de la textile scientifique et technologique au cours

d'un voyage artistique, ludique et poétique. Fibres insolites, tissus révolutionnaires... tous les objets exposés et les contenus proposés mettent en lumière le travail de recherche et développement de nombreuses entreprises tant françaises qu'étrangères, dans des applications diversifiées : médecine, bien-être, mode, sport, protection, architecture, habitat... Futurotextiles est la troisième et dernière exposition de la thématique « Science en culture » qu'Universcience a choisi de proposer cette année pour mettre en lumière les liens étroits entre art et science.

En complément, la bibliothèque virtuelle de la Cité publie un dossier détaillé⁽¹⁾, et *L'Actualité Chimique* vous rappelle la publication de son numéro spécial⁽²⁾.

• Jusqu'au 14 juillet, à la Cité des sciences et de l'industrie, Paris.
www.cite-sciences.fr

(1) www.cite-sciences.fr/fr/bibliotheque-bsi/contenu/c/1248136508934/des-textiles-etonnants-a-la-fibre-innovante
 (2) Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle, 2012, 360-361.

Livres

**La recherche malade du management**

V. de Gaulejac

93 p., 8,60 €

Éditions Quæ, Sciences en questions, 2012

Cet ouvrage dans l'intéressante collection « Sciences en questions » est le quasi verbatim de conférences-débats organisées fin 2011. Après une préface de présentation de l'auteur, est rappelée l'expérience de ce dernier chez IBM dans les années 1970, qui innovait alors dans les méthodes managériales. Est posée ensuite la question de savoir pourquoi ce modèle managérial est source de mal-être dans le monde du travail. C'est à la fois la pression, l'intensification du travail et la culture de l'urgence où les salariés considérés comme des pions naviguent entre la performance individuelle, les conflits engendrés, le décalage entre le travail réel et celui prescrit. Les conséquences boostées par la crise, l'insécurité, la peur, le turn over, conduisent à la dépression.

La nouvelle gestion publique, qui a pris sa source dans les grandes entreprises anglo-saxonnes, a gagné les institutions gouvernementales suivant la croyance qu'il convient de moderniser des administrations jugées bureaucratiques, archaïques, coûteuses et inefficaces. C'est donc la culture du résultat, le management par objectifs, la culture entrepreneuriale qui s'invitent dans le service public. D'où l'organisation par projets dans une fausse autonomie individuelle. L'auteur pointe quelques dégâts de la course à l'excellence et du modèle managérial appliqués au monde universitaire et de la recherche. Un mal-être qui peut être destructeur pour les individus et les institutions où l'autonomie et la responsabilité des salariés assorties d'objectifs peu réalistes entraînent une souffrance au travail. L'auteur met en évidence plusieurs paradoxes : celui de l'urgence, de l'excellence, de la liberté dirigée, de l'instrumentalisation, de l'individualisme, d'où la tension entre l'organisation sur le terrain et l'institution.

La dernière partie reprend les effets nocifs de l'évaluation prescriptive. Sont

passés en revue le « benchmarking » appliqué aux institutions publiques, la critique de l'hégémonie de SCI (« science citation index ») et SSCI (« social science citation index »). Suit la volée de bois vert que recueillent l'AERES (Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur), le facteur d'impact et l'anglais imposé des publications. D'après l'auteur, les dispositifs d'évaluation permanente bafouent la production de la connaissance scientifique et discrimination de façon caricaturale les chercheurs et laboratoires « publiant » et « non publiant ». Dans ses conclusions « Que faire ? », l'auteur prône le refus des normes d'évaluation anglo-saxonnes et des sciences exactes et l'entrée en résistance pour que l'enseignement et la recherche reprennent le pas sur les tâches de management dans l'université.

Viennent enfin une vingtaine de pages résumant les discussions qui suivaient les exposés où sont évoqués l'avenir de la recherche publique, l'amour du métier, la thèse et le classement de Shanghai... Parfois avec des arguments spécieux, mais qui incitent à la réflexion.

Ce livre reflète les opinions entendues dans une large communauté des sciences humaines et sociales et bien moins partagées dans notre discipline, la chimie, mais il est assez intéressant dans la mesure où il peut nous inciter à réfléchir aux sources et au cœur de l'organisation du métier de chercheur.

Jean-Claude Bernier**Techniques expérimentales en chimie Réussir les TP aux concours**

A.-S. Bernard, S. Clède, M. Émond, H. Monin-Soyer, J. Quérard

168 p., 17,90 €

Dunod, 2012

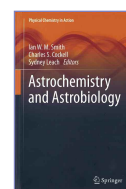
Ce petit livre est le bienvenu. Malgré son sous-titre accrocheur – « Réussir les TP aux concours » – qui laisse davantage penser à une publicité pour Acadomia qu'à une première de couverture d'un ouvrage sérieux, ce manuel, riche et compact, manquait. Rassembler les techniques de base de chimie, les illustrer par des exemples, les compléter d'un léger cadrage théorique répond à une demande de la

plupart des chimistes de paille. En effet, la diminution du temps passé au laboratoire au lycée et la quasi-disparition de séances dédiées à l'apprentissage des techniques de base sont comblées par les contenus de ce livre. Un mot sur les incertitudes (fiche 3). Cet aspect fondamental des activités de laboratoire prend une place de plus en plus importante dans l'enseignement des sciences, au collège comme au lycée (il existe même dans la filière STL un module « Mesure et instrumentation »). Dans le nouveau programme de terminale S ainsi que dans les nouveaux programmes de CPGE, apparaît désormais une rubrique « Mesures et incertitudes ». L'approche choisie ici est plutôt bien faite, même si certains points sont discutables... mais il y a encore tant d'incertitudes sur les incertitudes... Passons aux critiques. Dans un premier temps, les aspects risques et sécurité : le livre décrit une expérience avec du chloroforme – fortement déconseillé – et les montages avec systématiquement des bains d'huile, ce qui est souvent délicat à manipuler. À propos du vocabulaire employé, on y trouve encore quelques habitudes de langage, comme l'utilisation de « titrage colorimétrique » au lieu de « utilisation d'un indicateur – d'estimation – de fin de réaction », « volume équivalent » au lieu de « volume à l'équivalence », le terme « protique » au lieu de protophile et/ou protogène. Ceci n'enlève en rien les qualités de ce livre.

Rappelons qu'il existe en complément des fiches gratuites sur le site de Ressources Nationales de Chimie* (RNChimie, Eduscol), ainsi que sur le site CultureSciences Chimie de l'ENS*.

Xavier Bataille

* <http://eduscol.education.fr/rnchimie>
<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

**Astrochemistry and astrobiology**

I.W.M. Smith, C.S. Cockell, S. Leach (eds)

349 p., 137 € (ebook : 107 €)

Springer, 2013

Cet ouvrage est le premier d'une nouvelle collection publiée par Springer : « Physical chemistry in action ». Il présente les nouveaux domaines en plein développement que sont l'astrochimie et l'astrobiologie sous un éclairage

physico-chimique et s'adresse autant aux chercheurs non familiarisés dans ces jeunes disciplines qu'à ceux qui les connaissent déjà, mais désirent approfondir leurs connaissances.

Ce volume comprend dix chapitres écrits par quinze spécialistes, dont les coordinateurs de l'ouvrage, qui ont su utiliser un langage accessible à tout scientifique. Il commence par une introduction générale sur l'implication de la chimie physique (« Aspects of physical chemistry », par Ian Smith) intervenant dans les deux domaines considérés.

Les trois chapitres suivants concernent l'astrochimie et le milieu interstellaire. Une partie importante est consacrée à l'observation et aux modèles. Dans « The molecular universe », Maryvone Gérin décrit en détail le milieu interstellaire, en mettant l'accent sur les nuages moléculaires et la nature et l'évolution de la matière dans ces environnements. Puis Michael Pilling dans « Chemical processes in the interstellar medium » passe en revue les outils physico-chimiques utilisés dans les modèles, et Valentine Wakelam *et coll.* (« Astrochemistry: synthesis and modeling ») présentent certains de ces modèles confortés par les données de l'observation.

Les cinq autres chapitres couvrent plusieurs aspects de l'astrobiologie. Dans le chapitre intitulé « Planetary atmospheres and chemical markers for extra terrestrial life », Lisa Kaltenegger présente les dernières découvertes relatives aux planètes extrasolaires « non-géantes » et les moyens utilisés pour les caractériser en termes de composition chimique et de zone habitable. Le chapitre suivant (« The importance of water » par Philip Ball) est consacré, comme son titre l'indique, à une revue originale du cas de l'eau comme solvant de la vie. Il débouche naturellement sur « The boundaries of life », où Charles Cockell et Sophie Nixon décrivent les limites de la vie, liées au carbone et à l'eau. Viennent deux chapitres – « Life, metabolism and energy » par Robert Pascal, et « Life: the physical underpinnings of replication » par Rebecca Tuk-MacLeod *et coll.* – qui décrivent les aspects énergétiques de la vie et ses impacts sur notre compréhension de la chimie prébiotique et de l'origine et des propriétés des acides nucléiques et de la protocellule. Dans le dernier chapitre (« Physical chemistry: extending the boundaries »), Sydney Leach présente une synthèse de cette approche physico-chimique.

Globalement, cet ouvrage donne une

vision originale de ces jeunes domaines, en fournissant une revue bien actualisée de plusieurs avancées obtenues en astrochimie et astrobiologie et des éléments de prospective intéressants. On peut toutefois regretter que ce type d'ouvrage soit aussi onéreux.

En conclusion, malgré son prix, je recommande ce livre qui s'adresse à une large communauté de chercheurs, allant des séniors, spécialistes de l'astrochimie ou de l'astrobiologie, aux jeunes, intéressés par ces domaines pluridisciplinaires.

François Raulin



Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique

Aspects théoriques et pratiques (2^e ed.)

H. Fauduet

769 p., 89 €

Éditions Tec & Doc, Lavoisier, 2012

L'ouvrage du professeur Henri Fauduet, qui exerce à l'IUT d'Orléans, s'adresse principalement aux futurs techniciens supérieurs des IUT, mais aussi aux professionnels des industries chimiques désireux d'approfondir ou rafraîchir leurs connaissances. Son objectif essentiel est de fournir les données de base du génie des procédés en décrivant les opérations unitaires, tout en mettant l'accent sur les notions de base.

En préambule, l'auteur revoit les notions de génie chimique, de génie des procédés défini comme une extension du génie chimique à toutes les industries de transformation de la matière (industries chimiques, pharmaceutiques, métallurgiques, cimenteries...).

Ses conceptions de chimie industrielle, et tout particulièrement de chimiste industriel, peuvent soulever des critiques car quelque peu obsolètes. La notion d'ingénieur de procédé, plaque tournante entre le chimiste, en général découvreur de la voie chimique, et l'ingénierie de réalisation, n'est pas bien explicitée. Le processus d'industrialisation n'utilise pas les termes consacrés par la mondialisation de l'ingénierie de réalisation qui met en œuvre une

vingtaine de métiers différents, tels que projets préliminaires, avant projets, ingénierie de base, ingénierie de détail. Les notions de projet, de maître d'œuvre et de maître d'ouvrage font défaut. Et la traduction de certains mots en anglais laisse à désirer.

Le classement des opérations unitaires et leur description (chap. 1) constituent une très bonne introduction au reste de l'ouvrage. Le chapitre 2 détaille très utilement les principales grandeurs physico-chimiques avec des exercices d'application. Les deux suivants donnent les méthodes d'établissement des bilans matière et énergie, sous des formes simples. Les notions de base de la thermodynamique sont en tous points remarquables par leur clarté. Ces notions sont largement développées dans le chapitre qui suit, consacré aux équilibres physiques et chimiques et à la cinétique ; l'ensemble est remarquable par sa qualité pédagogique.

Le chapitre consacré à la production couvre la technologie des réacteurs et les aspects qualité, sécurité environnement que l'ingénieur de conception et surtout de production ne saurait ignorer. De très nombreuses méthodes, notions et normes sont citées ; on peut regretter un « survol », mais l'approfondissement de ces notions aurait demandé un travail considérable.

Des exercices avec leur corrigé constituent la deuxième partie de l'ouvrage (185 p.) : le lecteur a toute latitude pour vérifier les connaissances acquises dans les chapitres précédents.

La troisième et dernière partie, pour le moins originale, présente des travaux pratiques effectués en installations pilotes à l'IUT d'Orléans. Elle s'adresse principalement au corps professoral. L'appareillage est décrit en détail, avec référence aux fournisseurs. Chaque expérimentation, décrite minutieusement, est précédée des notions théoriques qui s'y rapportent ; une attention particulière est portée aux bilans matière et énergie et aux résultats réellement obtenus.

Les TP couverts sont de deux sortes : opérations unitaires (distillation continue et discontinue, évaporation, cristallisation, extractions, échanges thermiques) et synthèse chimique de différents composés (glycine, potasse, sulfate de potassium, borate de tributyle). De nombreuses annexes concernant la symbolique utilisée en « flow-sheeting », les facteurs de conversion, les caractéristiques de certains composés... font presque de l'ouvrage un « handbook ». Pour conclure, cet ouvrage a une très grande valeur pédagogique. Il couvre

de très nombreux domaines du génie des procédés, et sa concision et sa clarté sont remarquables. Il ne fait aucun doute qu'il rendra de nombreux services aux étudiants, aux professionnels des industries de procédés, qu'ils soient en recherche ou en exploitation, et aux enseignants ; c'est pourquoi nous le recommandons vivement.

Jean-Pierre Dal Pont

À signaler

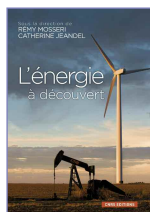


Énergies : comment les stocker ?

CNRS Le journal
Mars-avril 2013, n° 271

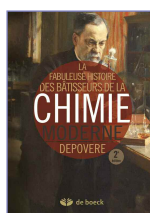
Pour réaliser la transition énergétique, les chercheurs du CNRS s'efforcent de lever les verrous techniques et scientifiques liés au stockage de l'électricité, de la chaleur, de l'hydrogène. Pour ces trois vecteurs d'avenir, quelles sont les techniques maîtrisées aujourd'hui ? Quelles sont leurs limites ? Quelles pistes explore-t-on ?

• À découvrir en ligne :
www2.cnrs.fr/journal/4797.htm



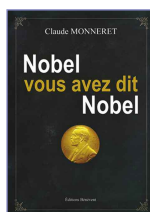
L'énergie à découvrir

R. Mosseri, C. Jeandel (coord.)
Préface d'Alain Fuchs
352 p., 39 €
CNRS Éditions, 2013



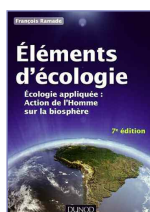
La fabuleuse histoire des bâtisseurs de la chimie moderne

P. Depovere
176 p., 14 €
De Boeck, 2013



Nobel, vous avez dit Nobel

C. Monneret
138 p., 14,90 €
Éditions Bénévent, 2013



Éléments d'écologie (7^e ed.)

Écologie appliquée : action de l'homme sur la biosphère
F. Ramade
824 p., 69 €
Dunod, 2012

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° 951 (février 2013)

- Physique-chimie au lycée : il est urgent de changer de cap !, par le Bureau national.
- Détermination du type d'une réaction en chimie organique, par J. Calafell, F. Milon, A. Gilles.
- Représentations sur la discipline, son apprentissage, les démarches d'investigation et quelques concepts-clés – Quelles spécificités pour les enseignants de sciences physiques ? (2^e partie), par J. Vince, R. Monod-Ansaldi, M. Prieur, V. Fontanieu.
- Exemple de TP d'investigation de chimie organique : synthèse de la dibenzalacétone, par L. Heinrich.
- Programme de terminale S : nos constants, nos difficultés, nos inquiétudes (Libre opinion), par H. Bastard, A. Martinache, A.-M. Miguet, S. Perrey, V. Piel, T. Rondepierre, J. Vince (Groupe Sésames-Physique).

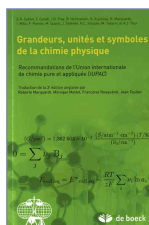


N° 952 (mars 2013)

- Résultats de l'enquête sur le programme de première S, par le Bureau national.
- L'éthylotest, comment ça marche ?, par L. Valade, J.-L. Pellegatta, P. Fau.
- Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or, par J. Piard, F. Maisonneuve, C. Allain, D. Schaming.

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

Cet ouvrage expose les différents facteurs de dégradation de la biosphère que sont les pollutions (atmosphériques, des sols, des eaux continentales et océaniques, nucléaire), l'appauvrissement des écosystèmes par l'action de l'homme et l'éradication de la biodiversité. Dans cette 7^e édition, entièrement mise à jour, toutes les problématiques et données quantitatives ont été actualisées, en prenant notamment en compte l'évolution de la population mondiale. Les catastrophes écologiques récentes (accident de Fukushima, disparition des abeilles et autres insectes pollinisateurs, pollution océanique par le pétrole) sont traitées et leurs causes et conséquences analysées.



Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique Recommandations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)

3^e édition anglaise traduite par R. Marquardt, M. Mottet, F. Rouquérol, J. Toullec
240 p., 49 €
De Boeck, 2012

Le présent ouvrage est la traduction intégrale et fidèle de la 3^e édition du manuel publié par l'IUPAC sous le titre

Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry qui est la seule référence internationale dans toutes les branches de la chimie physique : chimie quantique, mécanique classique, électricité et magnétisme, atomes et molécules, spectroscopie, rayonnement électromagnétique, état solide, thermodynamique statistique, thermodynamique chimie, cinétique chimie, photochimie, électrochimie, chimie des surfaces et des colloïdes, propriétés de transport.



La chimie des huiles essentielles Tradition et innovation

X. Fernandez, F. Chemat (eds)
288 p., 25 €
Vuibert, 2012

Les huiles essentielles sont aujourd'hui omniprésentes dans des domaines aussi divers que la parfumerie, les cosmétiques, l'agroalimentaire ou la recherche pharmaceutique. Chimistes, biologistes et biochimistes nous livrent dans cet ouvrage un panorama de la recherche dans ce secteur et analysent en détail ses différents aspects scientifiques : biologie et chimie, techniques d'extraction, analyse chimique et applications des huiles essentielles.

5-7 mai 2013

SCF

Journées scientifiques de la section Bretagne-Pays-de-Loire

Landéda

• www.univ-brest.fr/SCF-BPL2013

7-9 mai 2013

ACSD 2013

2nd Symposium on analytical chemistry for sustainable development and 4th FASC congress

Marrakech (Maroc)

• <http://amcadd.org/acsd13>

15-17 mai 2013

GFP-SFGP Ouest 2013

Nantes

Colloque commun Groupe Français des Polymères et Société Française de Génie des Procédés.

• www.gfp-sfgpouest2013.univ-nantes.fr

21-24 mai 2013

SCF

JIREC 2013

Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie

Marne-la-Vallée

Thème : Enseigner une chimie économe et créatrice (voir p. 50).

• www.jirec.fr

26-31 mai 2013

SCF

Gecom-Concoord 2013

Congrès de chimie de coordination, chimie organométallique et catalyse

Cap d'Agde

• www.gecom2013.fr

26 mai-2 juin 2013

SCF

SECO 50

Semaine d'études de chimie organique

Saint-Trojan-les-Bains

• www.seco50.tk/fr/bienvenue.html

27-30 mai 2013

SCF

GECat 2013

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Agde

Thèmes : Synthèses innovantes de catalyseurs ; Du catalyseur au réacteur ; Oxydation sélective.

• www.gecat.fr

28-29 mai 2013

FFC

Colloque AdebioTech

Impacts de la réglementation sur l'innovation et la mise sur le marché des produits de santé

Romainville

• <http://adebiotech.org/reginnov>

30-31 mai 2013

SCF

Journées de printemps du GFP2P

(Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences)

Grenoble

• jerome.chauvin@ujf-grenoble.fr

30-31 mai 2013

SCF

SFST3

3^e Symposium francophone de synthèse totale

Grenoble

• <http://sfst3.sciencesconf.org>

30 mai-1^{er} juin 2013

SCF

Chimie et terroir 2013

Lens

• www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

5 juin 2013

SCF

17^e Journée de chimie organique et chimie organique biologique de la Montagne Sainte-Geneviève

Paris

• <http://curie.fr/fr/recherche/17e-journee-chimie-organique-chimie-organique-biologique-montagne-sainte-genevieve>

6-7 juin 2013

Polyphenols 2013

7th World congress on polyphenols applications

Bonn (Allemagne)

• www.polyphenols-site.com/programme-2012.html

7 juin 2013

5^e Journée arômes et parfums

Nice

• www.unice.fr/icn/journee_ap

13 juin 2013

SCF

Journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes

Grenoble

• scf.ra2013@ujf-grenoble.fr

26-28 juin 2013

ECGP 11

11^e Symposium international « Environnement, catalyse et génie des procédés »

Villeneuve d'Ascq

• www.amcemorocco.ma/ECGP11/FR

29 juin-4 juillet 2013

Shechtman international symposium

Cancun (Mexique)

• www.flogen.org/ShechtmanSymposium/?gid=14

30 juin-4 juillet 2013

EuCOMC XX

20th EuCheMS conference on organometallic chemistry

St Andrews (Royaume-Uni)

• www.st-andrews.ac.uk/euchems

1-5 juillet 2013

SFP 2013

22^e Congrès de la Société Française de Physique

Marseille

• www.sfp2013.fr

3-5 juillet 2013

FFC

RICT 2013

Rencontres internationales de chimie thérapeutique

Nice

• www.sct-asso.fr/articles.php?lng=fr&pg=106

7-11 juillet 2013

2nd EuCheMS inorganic chemistry conference

Jérusalem (Israël)

• <http://events.ortra.com/eicc>

8-11 juillet 2013

SCF

JE 2013

Journées Electrochimie

Paris

• www.je2013.fr

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



La Médaille Lavoisier décernée à Gérard Férey

Le Conseil d'administration vient de décerner la plus prestigieuse distinction de la SCF à Gérard Férey, « architecte de la matière qui a su créer rationnellement une nouvelle classe de matériaux poreux multifonctionnels en jouant avec les atomes », mais également « l'homme qui s'est investi dans la Société et aussi dans la formation et l'éducation des plus jeunes. »

La Médaille Lavoisier lui a été remise le 26 mars par le président Olivier Homolle, à l'issue d'une mémorable journée scientifique qui a réuni ses collègues et amis à la Maison de la Chimie.



Remise des Grands Prix et Prix binationaux SCF 2012

La remise solennelle des prix se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse le **lundi 27 mai** (de 09 h 30 à 17 h).

Les lauréats :

- Santiago Alvarez Reverter (Universitat de Barcelona/Barcelone, Prix franco-espagnol M. Catalan-P. Sabatier),
- Klaus Müllen (Max-Planck-Institut für Polymerforschung/Mayence, Prix franco-allemand G. Wittig-V. Grignard),
- Lahcène Ouahab (Université Rennes 1, Prix Pierre Süe, partagé avec Philippe Sautet),
- Philippe Sautet (École Normale Supérieure-Lyon, Prix Pierre Süe, partagé avec Lahcène Ouahab),
- Samir Zard (École Polytechnique, Prix Achille-Joseph Le Bel),

présenteront quelques aspects des travaux qui leur ont valu cette distinction. La journée sera introduite par une conférence de Michel Rohmer, membre de l'Académie des sciences et professeur à l'Université de Strasbourg, spécialiste de la chimie et de la biochimie des micro-organismes.

Colloque « De la recherche à l'enseignement »

La troisième édition de ce colloque, co-organisé par la Société Chimique de France, l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie et l'Union des Professeurs de Spéciales et animé par Jean-Pierre Foulon, se tiendra le **samedi 7 septembre** à l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris-ParisTech (de 9 h 30 à 17 h 30).

Les intervenants, lauréats de prix et médailles de l'Académie des sciences, du CNRS et de la SCF, présenteront les conférences suivantes :

- *Les spins nucléaires : des espions pour explorer la structure des matériaux* (Florence Babonneau, Collège de France, Paris, Prix Paul Pascal de l'Académie des sciences 2012).
- *Ions métalliques, cascade amyloïde et maladie d'Alzheimer* (Christelle Hureau, LCC du CNRS, Toulouse, Médaille de bronze du CNRS 2012).
- *Approches chimiques et biologiques du contrôle et de l'analyse des procédés biologiques* (Ludovic Jullien, ENS Paris, Prix Dr et Mme Henri Labbé de l'Académie des sciences 2012).
- *Comprendre la catalyse hétérogène par la simulation* (Philippe Sautet, ENS Lyon, Prix Pierre Süe de la SCF 2012).
- *Catalyse et nanostructures carbonées* (Philippe Serp, ENSIACET, Toulouse, Prix de la division Chimie industrielle de la SCF 2012).
- *Une quête de nouvelles réactions pour la synthèse organique* (Samir Zard, École Polytechnique, Palaiseau, Prix Joseph-Achille Le Bel de la SCF 2012).

Le Bureau de la SCF

Prix des divisions et des sections

Chimie du solide

Prix 2012

• Florent Boucher



Directeur de recherche au CNRS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN, Nantes), Florent Boucher est un spécialiste de la modélisation des matériaux par les outils de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Après une thèse de doctorat (1990-93) à l'Université de Nantes portant principalement sur le développement d'approches cristallographiques anharmoniques appliquées à l'étude de la mobilité des cations d¹⁰ dans des composés de la famille argyrodite, il a été recruté au CNRS en 1994 et a développé au côté du professeur Michel Evain l'utilisation des groupes de super-espace

(quatre dimensions) dans le but d'améliorer la description de composés modulés incommensurables.

Intéressé par les relations qui relient la structure électronique des matériaux à leurs propriétés, il s'est ensuite formé à l'utilisation d'outils de calculs basés sur la DFT dans le cadre d'une mise à disposition d'une année au MPI de Stuttgart (1996-97 dans le groupe du professeur O.K. Andersen). Suite à ce séjour, il a mis en place à l'IMN les outils et méthodes nécessaires au développement des calculs DFT et s'est spécialisé dans la modélisation de diverses spectroscopies : XAS, EELS, RMN. En 2007, il rejoint l'équipe ST2E (Stockage et transformation électrochimique de l'énergie) animée par Dominique Guyomard pour s'intéresser principalement aux propriétés des matériaux pour le stockage de l'énergie.

Habilité à diriger des recherches depuis 2007, il accède en 2011 au

grade de directeur de recherche au CNRS. Florent Boucher est également directeur du Centre de calcul intensif des Pays de la Loire. Il est co-auteur de 72 publications.

Chimie industrielle

Prix Félix Trombe

Appel à candidatures

Créé en 2004 et attribué annuellement par la SCF pour un montant de 1 500 €, ce prix s'adresse à tout candidat ayant fourni une contribution remarquable dans la mise au point d'une innovation technologique, concrétisée par une réalisation industrielle dans le domaine de la chimie.

Une attention toute particulière sera accordée aux candidats ayant commencé leur carrière à un niveau bac + 2.

Date limite de réception des dossiers : 30 juin 2013.

- Adresser les dossiers de candidature à Bernard Sillion (b.sillion@sca.cnrs.fr).

Languedoc-Roussillon

Prix de thèse 2013

Appel à candidatures

La section régionale Languedoc-Roussillon souhaite récompenser par un prix d'un montant de 500 € un jeune chercheur ayant présenté un travail de thèse exceptionnel dans le domaine de la chimie.

Le candidat devra avoir soutenu sa thèse entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre 2012 et les travaux de thèse devront avoir été réalisés en Languedoc-Roussillon. En outre, lui et son directeur de thèse devront être membres de la SCF.

Le lauréat se verra remettre son prix lors des journées jeunes chercheurs SCF Languedoc-Roussillon (17-18 octobre 2013) où il pourra présenter ses travaux.

Date limite de réception des dossiers : 30 mai 2013.

- Pour en savoir plus : camille.oger@univ-montp1.fr
www.societechimiquedefrance.fr/fr/languedoc-roussillon-126.html



**N'oubliez pas :
la SCF en vidéo,
un film à découvrir
tous les 15 jours !**

Depuis la mi-janvier, la Société Chimique de France vous donne rendez-vous avec des membres de notre société tous les 15 jours : ils sont chimistes, hommes, femmes, de tous âges, de toutes disciplines, tous passionnés et tous... membres de la SCF !

À voir, à revoir, à partager et diffuser à volonté (à partir de la chaîne YouTube de la SCF et de la page Facebook de la SCF).

- www.societechimiquedefrance.fr/fr/breve/la-scf-en-video.html
- www.youtube.com/user/SocChimFrance/videos?view=0
- www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance?fref=ts

21-24 mai 2013

JIREC 2013

Marne-la-Vallée

Les prochaines Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie (29^e JIREC) porteront sur le thème « **Enseigner une chimie économe et créatrice** ».

Ces journées sont une occasion unique de partager des expériences pédagogiques et professionnelles et de favoriser l'innovation dans l'éducation en chimie. Ce séminaire rassemble des enseignants-chercheurs des universités et écoles d'ingénieurs, des enseignants du secondaire, des classes préparatoires et des BTS. Des industriels et exposants sont également conviés pour faire part de leurs attentes et échanger avec les enseignants.

Les participants bénéficieront de lieux conviviaux pour échanger et prendre part à des conférences et communications orales et par affiches, des démonstrations, des ateliers d'échanges et de partages d'expériences sur le thème, ou liés de façon plus générale à l'enseignement de la chimie.

Cette année, le colloque est inscrit au Plan national de formation pour la première fois. Des conditions particulières d'inscription sont donc offertes aux enseignants du secondaire, dans la limite des places disponibles (se renseigner auprès du Rectorat), pour assister à la journée du mercredi ou à l'ensemble du colloque.

Ndlr : notre prochain numéro sera consacré aux JIREC 2012 dont le thème était « **Matériaux et quotidien** ».

- Contact : marie.guitou@univ-mlv.fr - Informations, inscriptions et appel à contributions : www.jirec.fr

17 avril 2013

Grignard et Sabatier

Leur approche scientifique vue 100 ans après leur prix Nobel

Paris

La réunion du club Histoire de la chimie se tiendra à 14 h 30 à la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e) avec au programme :

- *Victor Grignard et les organomagnésiens : cent douze ans d'une belle histoire*, par Maurice Chastrette (professeur honoraire, Université Claude Bernard Lyon 1).
- *Paul Sabatier, prix Nobel de chimie 1912 : origine et importance de son œuvre*, par Michel Che (professeur émérite, Université Pierre et Marie Curie, Paris).

- Pour en savoir plus : danielle.fauque@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 certains d'être publiés à temps, **pensez à adresser directement vos informations à la Rédaction.**

Nos colonnes vous sont ouvertes !

- redaction@lactualitechimique.org

Gilberte Chabaud
professeur des universités
(Université de Marne-la-Vallée)
vice-présidente de la SCF



Je suis membre de
la Société Chimique de France,
et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes :
votre association !

www.societechimiquedefrance.fr



Société Chimique de France

Les bétons décarbonés

Chaque année, environ dix milliards de tonnes de béton sont utilisés dans le monde [1] et ce marché croît d'environ 2 % par an. Sous le nom de béton, on désigne généralement un matériau obtenu à partir de sable, de cailloux et d'un adhésif : du ciment Portland [2]. Ce dernier est fabriqué en chauffant à 1 450 °C un mélange d'argile (silico-aluminate) et de calcaire (carbonate de calcium). La réaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ se produit, ce qui signifie un rejet dans l'atmosphère d'une molécule de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, par molécule d'oxyde de calcium produite. Au contact de la silice a lieu la réaction que l'on peut représenter par l'équation $3 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{CaO})_3\text{SiO}_2$.

La silice tricalcique ainsi formée compose environ 70 % du ciment Portland brut. La fabrication d'une tonne de ciment Portland, sans ajouts, s'accompagne ainsi de 600 à 900 kg de rejets de CO_2 dans l'atmosphère et serait la cause de 5 % des rejets globaux.

L'intérêt qui se manifeste pour les bétons décarbonés sodiques a plusieurs causes. D'abord des préoccupations économiques : l'Union européenne envisage en effet une « taxe CO_2 » sur les rejets, ce qui conduirait à une augmentation du coût du ciment Portland et une baisse certaine de sa compétitivité. Ensuite, des préoccupations de développement durable et techniques : les utilisateurs de béton souhaiteraient disposer d'un matériau protégeant plus longtemps ses « armatures » en acier et présentant une meilleure tenue à la température.

Des silico-aluminates et des mélanges de silice et calcaire, lorsqu'ils sont activés par de l'hydroxyde de sodium et/ou un précurseur (silicate de sodium), semblent répondre à ces besoins, comme nous allons le voir.

L'hydroxyde de sodium est fabriqué par électrolyse de chlorure de sodium. Le courant électrique nécessaire varie, selon le procédé, de 2 350 à 3 100 kWh/t par tonne de NaOH à 100 %. Il peut être d'origine hydraulique, éolienne ou nucléaire, ce qui n'implique pas de rejet direct de CO_2 .

Pour des raisons économiques et environnementales, on a utilisé particulièrement comme sources d'aluminosilicates des coproduits d'activités industrielles telles que la fabrication de l'acier, la production d'électricité au moyen de charbon, l'extraction minière [3]. Il s'agit des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes et des mâchefers de charbon et des déchets miniers, dont les compositions moyennes et les productions annuelles sont données à titre indicatif dans le tableau ci-dessous.

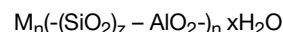
Laitiers de haut fourneau

Depuis 1972 en URSS, des bétons ont été fabriqués en utilisant comme liant du laitier de haut fourneau. Ce silico-aluminate ne réagit pas sensiblement au contact de l'eau, mais si on l'additionne d'hydroxyde de sodium, de la silice et de l'alumine passent en solution sursaturée, puis a finalement lieu une polymérisation dont découle une solidification du mélange

initial (figure 1). Les composés ainsi obtenus – par exemple la néphaline $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ que les géologues connaissent bien car on en trouve dans des roches volcaniques – sont différents de ceux que l'on obtient lors de l'hydratation du ciment Portland [1], tels les silicates de calcium hydratés (CSH) $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ou l'ettringite $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$. La résistance à la compression est comprise entre 40 et 120 MPa.

Sur le plan économique et environnemental, ces produits sont intéressants car le laitier n'est pas produit pour lui-même : c'est un coproduit de la fabrication de la fonte qu'il est souhaitable de valoriser.

L'étude des mécanismes réactionnels a été effectuée en particulier au moyen de la RMN [4]. La structure est tridimensionnelle, composée d'un réseau formé de tétraèdres de silicates (SiO_4^{4-}) et d'aluminates (AlO_4^{5-}) liés en leurs sommets par des atomes d'oxygène. Les « géopolymères », ainsi appelés par Joseph Davidovits, peuvent être représentés par la formule :



où M est en général du sodium et n, le degré de polycondensation.

On connaît le sialate $-\text{Si-O-Al-O-}$ ($z = 1$), le sialate-silaxo $-\text{Si-O-Al-O-Si-O-}$ ($z = 2$) et le sialate-disilaxo $-\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-}$ ($z = 3$).

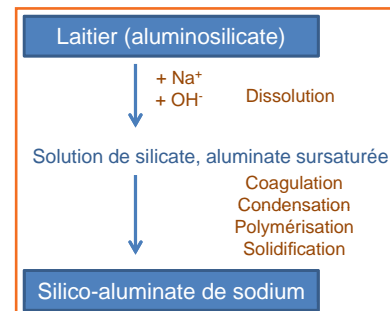
Cendres volantes silico-alumineuses de charbon

Le charbon est couramment broyé avant d'être brûlé. La fraction minérale non combustible (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O) se retrouve alors sous forme de particules très fines que l'on récupère de façon à éviter qu'elles soient rejetées dans notre environnement et polluent l'air. Dans certains cas, compte tenu qu'elles ne sont qu'un coproduit de la production de thermies, leur coût peut être nul, voire négatif. Leur production annuelle à l'échelle mondiale est estimée à 500 millions de tonnes et ne devrait pas décroître du fait des importantes réserves de charbon.

Il a été montré que des cendres volantes silico-alumineuses activées par de l'hydroxyde de sodium permettent d'obtenir un matériau dont la résistance à la compression atteint 40 MPa.

Mâchefer de charbon

Une partie non négligeable du charbon est utilisée non broyée, en l'état. Dans ces conditions, la fraction minérale du charbon se retrouve sous la forme d'un magma appelé mâchefer qui contient une forte proportion d'alumine et de silice. Il n'est



Composition et production annuelle d'aluminosilicates.

Composition	Laitier de haut fourneau	Cendres volantes, silico-alumineuses de charbon	Mâchefer de charbon	Déchets miniers, silico-alumineux
SiO_2	33	51	50	-
Al_2O_3	13	29	21	-
Fe_2O_3	2	10	9	-
CaO	42	4	6	-
Production annuelle	240 millions de tonnes	> 0,4 milliard de tonnes	> 0,5 milliard de tonnes	> 1,5 milliards de tonnes

donc pas étonnant que les mâchefers de charbon puissent eux aussi servir de matière première à des « bétons ». La matière étant dans le cas des mâchefers sous un état moins divisé que dans le cas des cendres volantes, les temps de réaction sont relativement longs (168 heures) et les températures nécessaires relativement élevées (65 °C).

Déchets miniers silico-alumineux

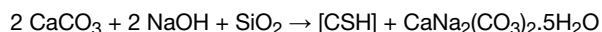
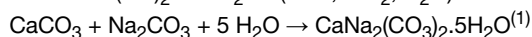
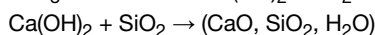
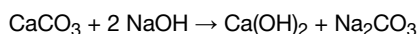
Des quantités considérables supérieures à 15 milliards de tonnes par an de ces déchets sont produites et peu valorisées [5] ; elles pourraient servir de matière première sur place pour construire des routes, des pistes, des digues...

Le groupe australien Zeobond a commencé à commercialiser un béton Geopolymer® nommé E-Crete™ [6].

Les silico-calcaires activés par de l'hydroxyde de sodium

Il existe des régions de notre planète où ne sont pas disponibles à proximité des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes, des mâchefers de charbon et autres silico-aluminates tels que les déchets miniers. Il y a par contre deux familles de minéraux particulièrement abondants : les minéraux siliceux et les calcaires.

Nous avons été amenés à développer le procédé PHILMAT® qui consiste à mélanger un granulats siliceux, un granulats calcaire et une solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Les réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



À notre connaissance, cette réaction n'avait pas été encore observée [4].

Exemple

On mélange 900 g de sable siliceux normalisé conforme ISO 679 avec 225 g de poudre de carbonate de calcium, 105 g de poudre de silice sous forme de cristobalite ainsi que 175 cm³ d'une solution aqueuse de NaOH 10 mol.L⁻¹.

La solubilité est inférieure à 10 g/L selon le test de lixiviation $\times 30417^{(2)}$.

À 28 jours, la résistance à la compression atteint 19,8 MPa.



Figure 2 - Élément (4 x 16 x 16 cm) de béton décarboné.

Propriétés spécifiques (aspect, protection des armatures métalliques, protection contre le feu)

Les propriétés esthétiques des granulats ne sont pas détériorées puisque l'hydroxyde de sodium est incolore (figure 2).

L'une des principales causes de la détérioration du béton est la corrosion des armatures. Rappelons que celles-ci augmentent de volume en rouillant et créent une pression considérable dans le béton qui se fissure puis se désagrège [1].

Sur la partie inférieure de la figure 3, on observe la passivation du fer dans la zone proche du béton (PHILMAT®).

Les bétons de ciment Portland et ceux de ciments alumineux bénéficient d'une cohésion provenant de liants hydrauliques, à savoir des silicates et des aluminates hydratés tels que (CaO, SiO₂, H₂O).

Sous l'effet d'une température élevée, ces liants peuvent se désagréger, en rejetant des molécules d'eau. Les silico-aluminates activés par de la soude conduisent à la formation, rappelez-le, de minéraux tels que la néphalite (Na₂O. Al₂O₃. 2SiO₂) non hydratée, moins sensibles à l'effet du feu.



Figure 3 - Comportement aux intempéries.

Mise en œuvre

Ce dernier procédé ne requiert pas de chauffage du mélange réactionnel. Les équipements actuels employés pour fabriquer du béton de ciment Portland sont utilisables en s'équipant d'un réservoir pour stocker une solution d'hydroxyde de sodium et d'une pompe doseuse pour alimenter le mélangeur (calcaire + minéral siliceux).

Conclusion

L'utilisation d'hydroxyde de sodium conduit à la fabrication de nouveaux types de béton qui devraient pouvoir répondre aux besoins émergents de la société civile, par exemple de moindres rejets de gaz à effet de serre, béton dans lequel les propriétés esthétiques des granulats sont bien mises en valeur, béton davantage pérenne qui permettra de minimiser les frais d'entretien et de prolonger la vie des ouvrages, béton ayant une meilleure résistance au feu [7]. Le sujet a donné lieu au dépôt de dizaines de demandes de brevets consultables sur Internet.

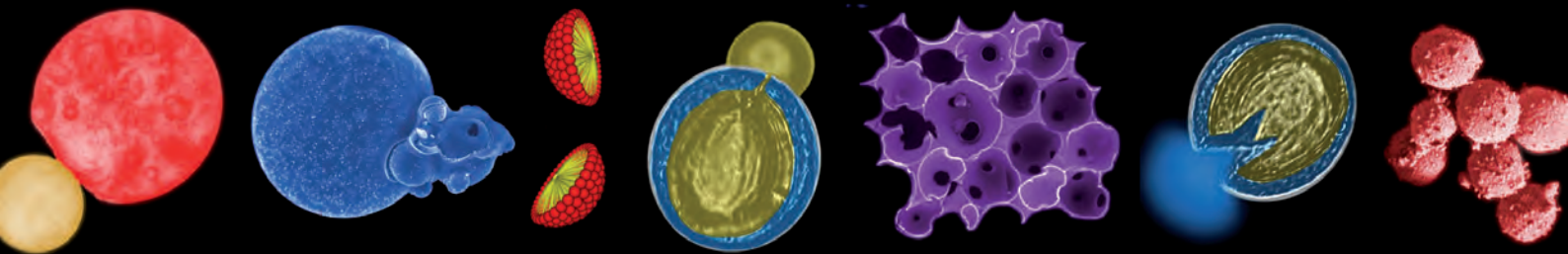
Notes et références

- (1) Formule de la gaylussite, que l'on trouve à l'état naturel.
- (2) Ce test consiste à placer un cylindre de 100 g dans un litre d'eau déminéralisée agitée pendant 24 h.
- [1] Pichat P., Dix milliards de tonnes par an de béton : de la chimie à l'ouvrage, *L'Act. Chim.*, **2008**, 315, p. 12 ; Phair J.W., Green chemistry for sustainable cement production and use, *Green Chem.*, **2006**, 8, p. 763.
- [2] Pichat P., Le béton, un produit chimique composite (Un point sur n° 8), *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 127.
- [3] Pichat P., *La gestion des déchets*, Flammarion, **1995** ; Glukhovskiy V.D., Rostovskaja G.S., Rumyna G.V., High strength slag-alkaline cements, 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, **1980**, Theme 5, p. 164.
- [4] Davidovits J., *Proceedings of Geopolymer'88, First European conference on soft mineralogy*, J. Davidovits, J. Orlinski (eds), Université de Technologie de Compiègne, France, **1988**, p. 149-166 ; Duxson P., Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mat. Sci.*, **2007**, 42, p. 2917.
- [5] Lottermoser B., *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Springer, **2007**.
- [6] www.zeobond.com/products-e-crete.html
- [7] Pichat P., Bétons décarbonés au moyen d'hydroxyde et/ou de silicate alcalin, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, réf. IN144.

Cette fiche a été préparée par **Philippe Pichat**, ingénieur, docteur ès sciences et directeur technique de l'ADT®, qui participe à la mise en place de procédés industriels de fabrication de bétons, y compris au moyen de résidus (philippe.pichat@gmail.com). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

le dossier

Chimie intégrative :
structurer chimiquement l'espace pour la synthèse rationnelle de matériaux avancés
par Rénal Backov



**l'actualité
chimique**

publié avec le n° 373 de L'Actualité Chimique, avril 2013

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

Chimie intégrative

Structurer chimiquement l'espace pour la synthèse rationnelle de matériaux avancés

Rénal Backov

- Résumé** Les sciences chimiques sont en perpétuelle évolution avec des stratégies de synthèse de plus en plus complexes à vocation émergente inter- et transdisciplinaire. Dans cette configuration, cet article démontre comment la chimie intégrative parvient à positionner les réacteurs chimiques dans l'espace géométrique au travers de réactions chimiques déclenchées aux interfaces huile/eau d'émulsions diluées (réacteurs chimiques discrets) et concentrées (réacteurs chimiques percolés). En illustration, quelques exemples non exhaustifs de morphosynthèse de matériaux fonctionnels avancés sont donnés dans les domaines de la biocatalyse hétérogène, de la conversion d'énergie et du relargage thermostimulé de substances d'intérêt encapsulées.
- Mots-clés** **Chimie douce, chimie supramoléculaire, chimie intégrative, fluides complexes, matériaux hybrides, émulsions.**
- Abstract** **Integrative chemistry: structuring space toward the rational synthesis of advanced materials**
Chemical sciences are on continuous evolution offering more and more complex synthetic strategies that rely on emerging inter- and transdisciplinary vocation. In this context, this article demonstrates how the integrative chemistry allows positioning chemical reactors within the geometric space, by taking the basic examples of biliquid foam oil/water interfaces acting as discrete chemical reactors (when diluted) and percolated ones (when concentrated). As illustrations, non-exhaustive morphosyntheses of advanced functional materials are proposed when dedicated either to heterogeneous biocatalysts, energy conversion system or thermo-stimulated delivery of encapsulated substance.
- Keywords** **Soft chemistry, supramolecular chemistry, integrative chemistry, complex fluids, hybrid materials, biliquid foams.**

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à un certain nombre de problématiques vitales qui se déclinent autour d'une demande énergétique croissante, d'un tarissement des énergies fossiles, d'une demande alimentaire corrélée à une pression démographique. Cette divergence entre « nécessité vitale » et « possibilité de ressources » semble incontournable, et des solutions devront être trouvées et mises en place rapidement. À son niveau, la chimie a toujours pris en compte, ou bien même anticipé les maux et besoins sociétaux, tout en souffrant d'un déficit d'image pour le moins immérité. De ce fait, au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue elle aussi vers des modes opératoires de plus en plus complexes à vocations de plus en plus inter- et transdisciplinaires, se traduisant par des démarches conceptuelles en perpétuelle évolution. En ce sens, elle réalise au quotidien sa « révolution permanente » [1].

Ainsi, en science de la matière, nous avons proposé le concept de « chimie intégrative » [2] comme une évolution naturelle [3] des concepts de chimie douce [4] et de chimie supramoléculaire [5]. Toutes les définitions conceptuelle, philosophique et didactique caractérisant la chimie intégrative données dans le dossier de *L'Actualité Chimique* publié en 2009 [3] restent vraies. Il est sans doute un point qui mérite démonstration et éclaircissement. En effet, si la chimie intégrative se différencie et extrapole les compétences associées

à la chimie douce et à la chimie supramoléculaire, c'est qu'en intégrant la physico-chimie des fluides complexes, elle permet de positionner les réacteurs chimiques dans l'espace géométrique. Quelle est l'essence de la phrase précédente et comment se traduit-elle au quotidien expérimentalement ? C'est à cette question que nous allons essayer de répondre simplement dans cet article, à l'aide de quelques applications concrètes. Ainsi, exploitant cette capacité à définir une répartition macroscopique des sites réactionnels, nous montrons comment la chimie intégrative cisèle à façon des matériaux fonctionnels avancés. Nous focaliserons nos exemples sur des matériaux essayant de répondre à certaines demandes socio-économiques, comme la production enzymatique de biodiesel (biocatalyse hétérogène), la bioconversion d'énergie (biopiles), ou encore la délivrance thermostimulée de principes actifs (capsules thermosensibles).

Définition et postulats

Prenons l'exemple de réactions chimiques (polymérisation ou polycondensation) combinées à un des aspects physico-chimiques les plus documentés des fluides complexes : les émulsions. Avant de préciser le postulat permettant de spatialiser une réaction chimique par le biais des émulsions, revenons brièvement sur ce qu'est une **émulsion** (de très bons ouvrages traitant des émulsions de

manière spécifique et approfondie sont disponibles par ailleurs [6]). Une émulsion est une dispersion de deux fluides immiscibles, typiquement de l'huile et de l'eau. Lorsque le système a été émulsionné, de l'énergie mécanique a été utilisée pour créer des interfaces huile/eau associées. Typiquement, on estime que l'énergie interfaciale d'une émulsion de $1\ 000\ \text{cm}^3$ (développant une surface huile/eau de $160\ \text{m}^2$) est de l'ordre de 4 joules, soit l'énergie nécessaire pour faire fonctionner une ampoule de 40 W pendant un dixième de seconde. Le système émulsionné est dit thermodynamiquement « métastable » par abus de langage, le terme « instable » est plus approprié. Avec le temps, des processus physico-chimiques (mûrissement d'Ostwald, coalescence, drainage) vont induire une séparation macroscopique entre l'huile et l'eau. Pour retarder cette séparation, des molécules tensioactives (le terme surfactant est maintenant autorisé) vont venir à l'interface huile/eau (ancrage réversible) et réduire l'énergie interfaciale. On notera qu'au-delà d'une concentration micellaire critique (CMC), ces molécules tensioactives sont susceptibles de s'auto-organiser, *via* des liaisons faibles, pour former des assemblages supramoléculaires que sont les micelles (figure 1). Si la concentration des micelles augmente encore, elles structurent le système en mésophase ou cristal liquide lyotrope. En mettant en jeu de la chimie sol-gel dans ces milieux confinés, on crée, après traitement thermique, des mésopores, qui ont donné leur nom aux fameux matériaux mésoporeux, importants *a priori* pour la catalyse supportée [7].

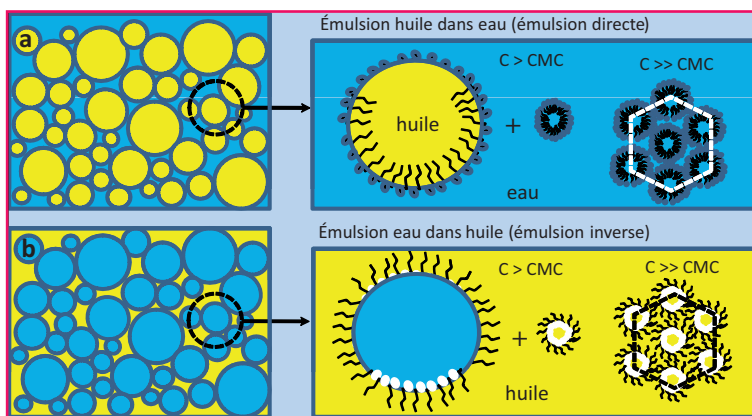


Figure 1 - a) Émulsion huile dans eau où les gouttes d'huile sont dispersées dans la phase continue aqueuse ; b) émulsion eau dans huile où des gouttelettes d'eau sont dispersées au sein de la phase continue huileuse. Dans ces deux cas, la phase continue hydrophile ou hydrophobe contient respectivement des micelles directes ou inverses. Une micelle est un assemblage supramoléculaire de molécules tensioactives. Pour les fortes concentrations micellaires, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), des mésophases organisées apparaissent (mésophases lyotropes ou cristaux liquides lyotropes) ; ces systèmes micellaires sont des phases stables thermodynamiquement, contrairement aux émulsions.

Revenons aux émulsions. Elles sont classées en deux grandes familles : les émulsions huile dans eau (émulsions directes) et les émulsions eau dans huile (émulsions inverses). C'est la propension du tensioactif – quantifiée par

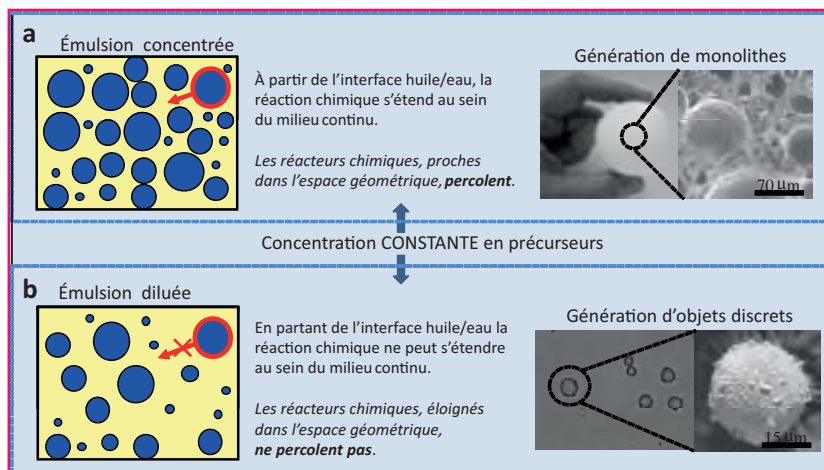


Figure 2 - Représentation des deux voies de morphosynthèse où les interfaces huile/eau d'une émulsion quelconque sont considérées comme des réacteurs chimiques. a) L'émulsion est concentrée, les réacteurs chimiques sont mitoyens au sein de l'espace géométrique (percolation), la réaction chimique se déploie dans tout le milieu continu, la morphosynthèse donne lieu à un monolithe ; b) l'émulsion de départ est diluée, les réacteurs chimiques sont éloignés spatialement, la réaction chimique reste confinée à l'interface huile/eau, la morphosynthèse donne lieu ici à un objet discret non monolithique.

l'équilibre (balance) hydrophobe-hydrophile (ou HLB) [8] – à se solubiliser dans l'une des deux phases qui va induire la nature de l'émulsion : la plus grande solubilité du tensioactif dans une phase comparée à l'autre fera de celle-ci la phase continue (règle de Bancroft) [9]. En apportant maintenant le point de vue du chimiste, nous proposons une autre subdivision, fondée sur deux *postulats empiriques*, en faisant le distinguo entre émulsions diluées et émulsions concentrées (figure 2) :

- **Postulat premier.** En réalisant une réaction chimique dans une émulsion, celle-ci sera toujours initiée à l'interface huile/eau. Nous justifions cette affirmation par deux raisons essentielles. Premièrement, l'interface huile/eau possède une haute densité de charge ionique propre à compenser les gradients de charges locales créés lors d'une réaction chimique. Deuxièmement, cette interface huile/eau joue le rôle de défaut macroscopique où l'enthalpie libre de nucléation sera minimisée car considérée alors comme une nucléation hétérogène. En résumé, nous considérons l'interface huile/eau comme un véritable réacteur chimique où la réaction chimique s'exercera de manière privilégiée. Comme indiqué sur la figure 2, nous établissons un second postulat.

- **Postulat second.** Dans une émulsion concentrée, les interfaces huile/eau, et donc les réacteurs chimiques, sont spatialement proches les uns des autres. De ce fait, une réaction chimique pourra se propager d'un réacteur chimique à l'autre, générant ainsi *in fine* un matériau monolithique (un objet dont la plus petite des dimensions est supérieure à quelques millimètres) (figure 2a). À concentration en précurseurs constante, une émulsion diluée est telle que l'espacement entre les réacteurs confine la réaction aux interfaces huile/eau. Dans cette configuration, nous obtiendrons *in fine* des objets discrets (au sens mathématique du terme) c'est-à-dire ici des coques ou capsules de quelques micromètres de diamètre (figure 2b).

Nous montrons dans les lignes suivantes que ces postulats reposent sur des faits expérimentaux et qu'ils sont d'une application pratique pour la morphosynthèse rationnelle de matériaux fonctionnels avancés.

Applications

Première application : monolithes biohybrides macrocellulaires et bioproduction de biodiesel

La production d'agrocarburants offre une alternative intéressante aux carburants d'origine fossile. Les biodiesels sont des produits transformés à base d'huiles de plantes oléagineuses comme le colza, le palmier à huile, le tournesol ou le soja. Ils résultent généralement d'une réaction chimique, catalysée en milieu acide ou préférentiellement en milieu basique, entre de l'huile végétale (90 %) et de l'alcool (10 %). Cette réaction dite de transestérification convertit le mélange en ester méthylique (principal constituant du biodiesel) et en glycérol. Une réaction de saponification parasite (transformation de l'ester méthylique en sel de l'acide correspondant) limite le rendement réactionnel en ester méthylique. Pour améliorer le taux de conversion, il est donc nécessaire de développer d'autres catalyseurs qui se conforment à la conjoncture de « chimie verte » des modes opératoires en limitant la consommation d'atomes et de solvant et l'utilisation de métaux [10-11].

Ainsi, certains catalyseurs enzymatiques comme ceux appartenant à la famille des lipases (hydrolases triglycériques) sont particulièrement efficaces et sélectifs envers ces réactions de transestérification. Cependant, leur coût élevé et leur faible stabilité conformationnelle limitent leur utilisation industrielle. Il est donc important de parvenir à les confiner, de manière irréversible et en optimisant leur activité catalytique, au sein de matrices poreuses, assurant à la fois une bonne accessibilité et un transport de masse efficace, conditions indispensables à une catalyse hétérogène performante.

La synthèse de matériaux purement inorganiques macro-mésocellulaires a été reportée par F. Carn *et coll.* Ces matériaux ont été nommés Si(HIPE), HIPE étant l'acronyme anglais de « high internal phase emulsion » [12] que nous avons adopté. Cette synthèse utilise une émulsion directe (huile dans eau) concentrée, stabilisée par des molécules

tensioactives dissoutes au sein de la phase aqueuse qui de plus vont la structurer *via* la formation de micelles géantes. L'émulsion est versée dans un tube en téflon confiné dans une colonne chromatographique en acier inoxydable (*figure 3*), puis laissée vieillir une semaine afin de permettre la polycondensation du squelette inorganique. La colonne est alors connectée au circuit de la pompe *via* des canules métalliques. Le monolithe est ensuite rincé et fonctionnalisé par du 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane (Glymo) et rendu actif par infiltration de solutions aqueuses enzymatiques [13-14].

Des réactions d'estérification et d'hydrolyse ont été testées avec succès pour ces catalyseurs biohybrides. Afin d'élargir le domaine d'application de ces matériaux hybrides poreux en biocatalyse hétérogène, la transestérification d'un triglycéride pour la production d'un biodiesel, le linoléate d'éthyle, a également été étudiée (*figure 4*). Ici, la lipase utilisée pour générer la colonne Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) biocatalytique est extraite d'une souche de *Thermomyces lanuginosus* (TL) (*figure 5*), largement documentée dans la littérature pour la production de biodiesel [15].

La réaction décrite concerne donc la transestérification d'une huile végétale brute, l'huile de carthame. Il est important de préciser que, compte tenu des conditions utilisées en chromatographie en phase liquide, seule la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryle a pu être suivie. Néanmoins, ce triglycéride représente 71 % massique de l'ensemble de l'huile végétale brute. En outre, afin de limiter les effets néfastes induits par l'éthanol en excès (dénaturation des enzymes), le rapport molaire triglycéride/éthanol a été fixé à 1/6. Les résultats sont reportés dans la *figure 6*.

Dans un premier temps, près de sept jours sont nécessaires à la mise en équilibre du système. Cependant, une stabilité du taux de conversion autour de 28 % est progressivement atteinte. L'activité enzymatique diminue ensuite de 22 % entre le dixième et le trentième jour. Par ailleurs, une stabilisation de la conformation active macromoléculaire, générée par la formation d'agrégats *via* des ponts glutaraldéhydes, peut également expliquer le bon équilibre de l'activité

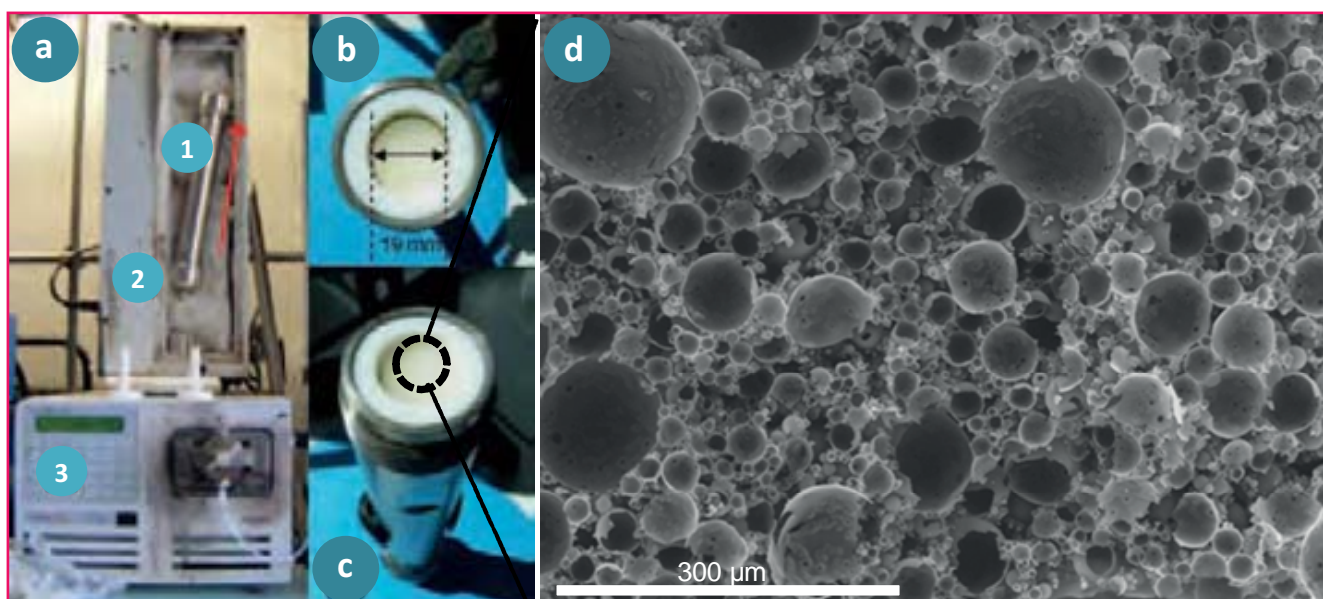


Figure 3 - (a) Photographies du montage expérimental – (1) colonne, (2) enceinte du four, (3) pompe – et (b-c) du matériau macrocellulaire biohybride à base de silice, confiné au sein d'un tube en téflon d'une colonne de chromatographie en acier inoxydable. La flèche rouge représente le sens de l'écoulement au sein de la colonne siliceuse. (d) Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de l'échantillon après lyophilisation, Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) [14].

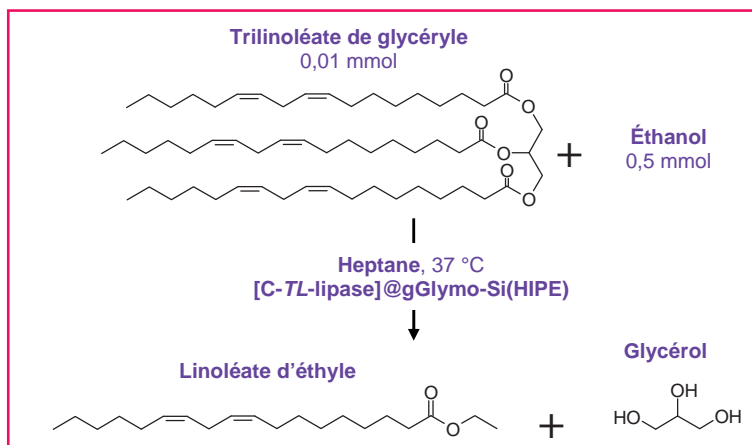


Figure 4 - Réaction de transestérification d'un triglycéride, le trilinoléate de glycérile, par l'éthanol à 37 °C dans l'heptane en présence d'un matériau macrocellulaire [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE).

Les produits intermédiaires (i.e. mono- et diglycérides d'acide linoléique) ne sont pas représentés [14]. © RSC.

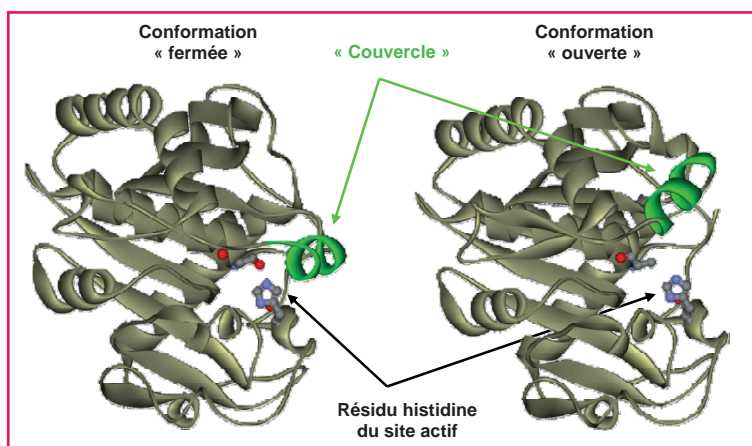


Figure 5 - Représentations de la structure de la lipase extraite de *Thermomyces lanuginosus* (TL) en conformation « fermée » (pdb-1dt3) et « ouverte » (pdb-1gt6). Le « couvercle » est une hélice α mobile, indiquée en vert sur le schéma. La conformation fermée est inactive.

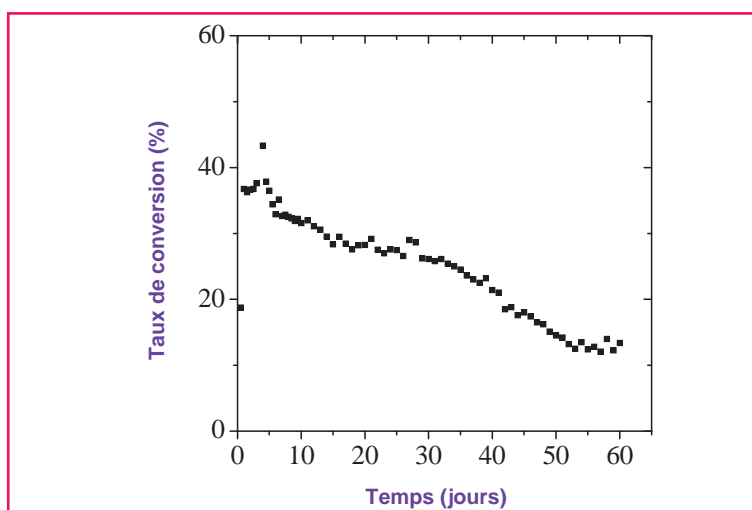


Figure 6 - Propriétés catalytiques en flux continu de la colonne Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), relevées pour la réaction de transestérification du trilinoléate de glycérile par l'éthanol, à 40 °C dans de l'heptane.

La courbe représente l'évolution du taux de conversion du trilinoléate d'éthyle en fonction du temps, à un débit de 0,1 mL.min⁻¹ [14].

enzymatique. Néanmoins, la dénaturation des biocatalyseurs, induite notamment par la présence d'éthanol en excès, semble toujours être effective. L'hypothèse d'un lessivage des enzymes peut également être envisagée. De plus, à partir du trentième jour, l'activité enzymatique décroît plus rapidement. Ainsi, une baisse de 50 % est enregistrée entre le trentième et le soixantième jour de catalyse en flux continu.

Dans ces systèmes biocatalytiques, les enzymes se déploient seulement en surface des macropores (4 à 100 μ m). Ceci offre un quadruple avantage :

- toutes les enzymes en surface des macropores sont facilement accessibles sans effet bouchon, tout en étant stabilisées ;
- leur greffage assure une conformation active des enzymes – nous avons montré que l'activité enzymatique était vingt fois supérieure à celle d'enzymes non confinées ;
- l'hydrodynamique des fluides au sein des macropores est basée sur de la convection (écoulement de Poiseuille pour des fluides newtonien), la diffusion et les faibles cinétiques de migration associées devenant négligeables ;
- à l'interface solvant/macropores, la réactivité moléculaire est assurée par un transport de masse dispersif (convection lente associée à de la diffusion) de type Taylor-Aris.

À ces avantages se rajoutent en outre les caractéristiques inhérentes au réseau hôte siliceux et aux enzymes. En effet, la silice possède une hydratation naturelle qui joue un rôle lubrifiant envers l'enzyme, ce qui aide au maintien de son activité. De plus, les enzymes utilisées ici ne sont pas purifiées, ce qui offre le double avantage de minimiser le coût tout en optimisant leur stabilité.

Néanmoins, de nombreuses optimisations de ces systèmes biocatalytiques restent à atteindre, en dépit de propriétés catalytiques séduisantes. Sur un plan technique, une optimisation des conditions expérimentales, en particulier pour les systèmes en flux continu, sont nécessaires. L'utilisation d'un solvant plus judicieux, notamment pour la réaction de transestérification, pourrait garantir une élimination aisée des sous-produits (le glycérol), tout en assurant la solubilisation des réactifs et du produit désiré. Sur un plan sociétal, il serait intéressant de transférer les réactions de transestérification vers des huiles usagées (huiles de fritures ou graisses animales d'équarrissage par exemple), tout en limitant tant que faire se peut l'utilisation de solvant.

Deuxième application : des monolithes macrocellulaires siliceux aux architectures carbonées et bioélectrodes

Précédemment, nous avons souligné le rôle important des macropores pour la catalyse hétérogène, en soi une petite révolution, car nous n'avons pas affaire ici aux classiques supports mésoporeux. Le rôle de la convection au sein des macropores nous semble important, sans négliger le comportement du fluide qui, en surface des macropores, est associé à de la dispersion, configuration propre aux mésopores. Si ceci est vrai pour des architectures macroporeuses siliceuses, ce comportement doit être vrai pour d'autres natures de matrices d'accueil. C'est ce que nous allons voir ici avec la morphosynthèse de biopiles carbonées.

Comme signifié en introduction, le tarissement des énergies fossiles nous oblige à concevoir des systèmes innovants dédiés à la conversion de l'énergie. Une alternative, parmi d'autres, est proposée par les biopiles microbiennes

ou enzymatiques qui présentent les avantages d'une utilisation de substrats d'origine biologique dans des conditions « douces » (20-40 °C et pH neutre) [16] et d'une spécificité réactionnelle indéniable. Ces biopiles offrent ainsi la possibilité d'une ingénierie et d'une miniaturisation simple et peu coûteuse, laissant entrevoir des applications *in vivo* prometteuses, comme stimulateurs cardiaques ou capteurs de glucose pour diabétiques. Néanmoins, les biopiles souffrent d'une densité de courant – et donc d'une densité de puissance – faible [17]. Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes poreuses tridimensionnelles, combinant une surface réactive développée et un transport de masse optimisé, se présente comme une solution attractive.

Tout d'abord s'agissant d'électrodes, il faut que la matrice poreuse soit conductrice. La silice étant un isolant, nous avons développé des modes de synthèse de matrices carbonées alvéolaires en utilisant les matrices siliceuses comme empreintes dures. La méthodologie globale est décrite à la figure 7.

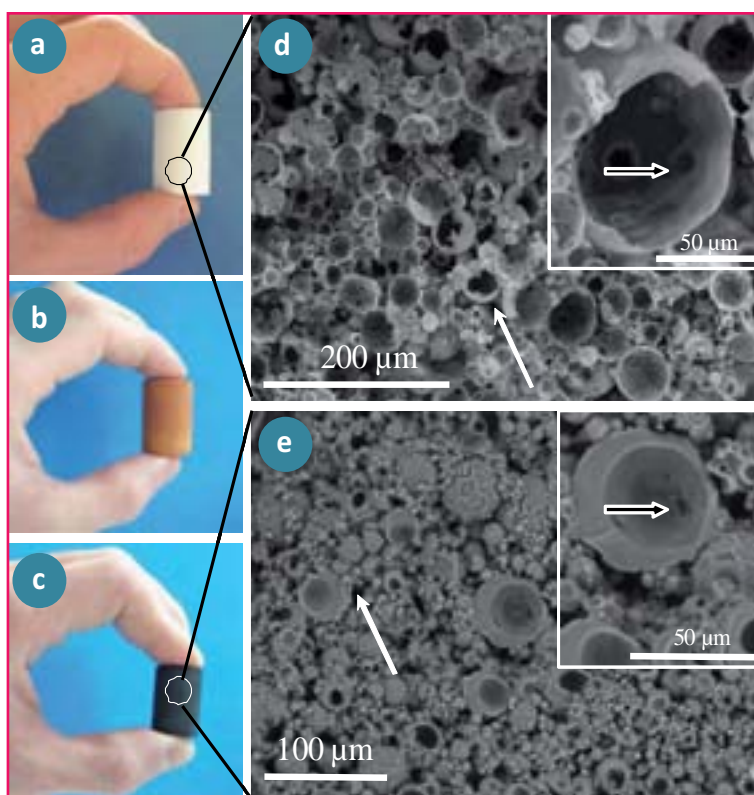


Figure 7 - Morphosynthèse globale décrivant la synthèse de mousses de carbone partiellement graphitées présentant des conductivités de l'ordre de 2 S.cm^{-1} . a) Mousse siliceuse servant d'empreinte dure ; b) mousse siliceuse imprégnée de résine phénolique pré-polymérisée ; c) mousse de carbone obtenue *in fine* après pyrolyse et lavage à l'acide fluorhydrique ; d) macropores de la mousse siliceuse de départ ; e) macropores de la mousse de carbone obtenue en fin de synthèse [18a]. © Wiley-VCH.

Ces systèmes alvéolaires monolithiques carbonés ont été utilisés comme matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion et comme capacitance électrochimiques [18]. En outre, par modification chimique (nucléation hétérogène de $\text{Li}(\text{BH}_4)$), nous nous sommes servis de ces matériaux pour le stockage de l'hydrogène où les températures de déshydrogénation dépendent de la balance nucléation/croissance du $\text{Li}(\text{BH}_4)$, elle-même contrôlée par le taux de micropores présents au sein des murs de carbone [19]. Nous ne nous étendrons pas sur ces travaux dans cet article. En revenant

aux enzymes, il est possible de les confiner au sein de ces architectures macrocellulaires carbonées. Les enzymes de tailles colloïdales (quelques nanomètres) seront présentes exclusivement en surface des macropores. Par exemple pour la formation d'une bioanode, nous avons utilisé la glucose oxydase (GOx) extraite d'*Aspergillus niger*, qui est une glycoprotéine fongique contenant un centre redox d'oxydo-réduction, la flavine adénine dinucléotide (FAD) [20]. La GOx catalyse donc spécifiquement l'oxydation du β -D-glucose en glucono- δ -lactone. Les transferts électroniques entre l'enzyme et l'électrode sont encore mal compris et sont exaltés par l'utilisation d'un médiateur, en général un hydrogel polyélectrolyte d'osmium ($\text{Os}^{2+/3+}$).

Les tests d'efficacité électrochimique ont été effectués parallèlement sur des électrodes de carbone commerciales non poreuses (carbone vitreux, Pine Instruments, E.-U.) et sur des monolithes de carbone macroporeux. Les électrodes non poreuses, de 5 mm de diamètre, ont été utilisées à la fois comme électrodes de contrôle et comme supports pour les carbones macroporeux. Typiquement, un disque de monolithe de carbone poreux de 1 mm d'épaisseur et de 5 mm de diamètre est collé à une électrode commerciale, le tout séché à l'air pendant deux semaines. Les électrodes poreuses ont alors été rendues superficiellement hydrophiles par un traitement plasma oxygène (1 torr, 15 min) avant fonctionnalisation enzymatique. Le comportement électrocatalytique de la GOx au sein de ces systèmes bioanodiques a ainsi été évalué par voltampérométrie cyclique en présence de β -D-glucose, à différentes vitesses de rotation (figure 8).

La première observation concerne la sensible augmentation du courant catalytique pour l'électrode macrocellulaire par rapport à son analogue non poreuse. Au-delà des améliorations d'accessibilité et de connectivité des enzymes redox, liées à une couche d'hydrogel plus mince, il semblerait que la structure poreuse des carbones macrocellulaires induise une conformation enzymatique et polymère plus favorable et plus flexible. En effet, à vitesse de balayage similaire (5 mV.s^{-1}), l'électrode poreuse dévoile près de sept fois plus de centres redox actifs que son analogue non poreuse, tandis que le courant catalytique enregistré en présence de glucose peut être jusqu'à treize fois supérieur (figure 8). Une optimisation de la connexion électronique semble être obtenue à tous les niveaux de la couche mince d'hydrogel adsorbée, à savoir entre l'enzyme et les sites Os, entre les sites Os adjacents, et entre les sites Os et

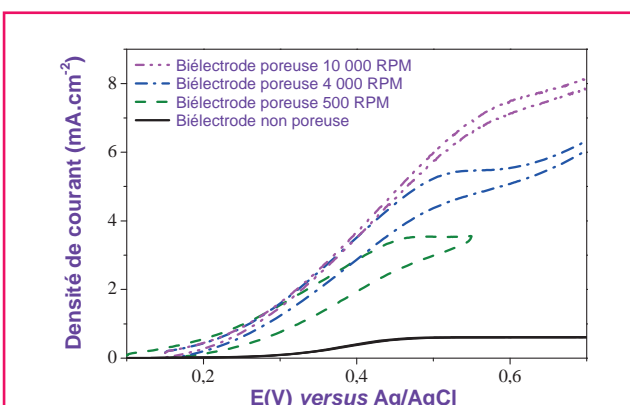


Figure 8 - Électro-oxydation du glucose (100 mM) pour une charge en mélange catalytique de $2\,190 \mu\text{g.cm}^{-2}$ et à une vitesse de balayage en potentiel de 5 mV.s^{-1} [20]. RPM : rotations par minute. © RSC.

l'électrode. Par ailleurs, le courant catalytique relevé pour la bioanode poreuse augmente progressivement avec la vitesse de rotation de l'électrode. Ainsi, alors qu'il est environ six fois plus important que l'électrode non poreuse à 500 RPM (rotations par minute), il devient près de treize fois plus intense à 10 000 RPM [20]. Ce comportement est intrinsèquement lié au transport de masse (convection) ayant lieu au sein de systèmes macroporeux.

Au-delà de cette étude, nous avons également constitué une biocathode mettant en jeu une autre enzyme, la bilirubine oxydase (BOD), cette fois sans médiateur et avec succès [21]. La biopile est en cours de confection. Nous retrouvons ici le rôle de la convection où le courant électrocatalytique augmente avec le nombre de rotations par minute de l'électrode tournante utilisée. Des améliorations sont en cours, car il faudrait en fait obtenir les mêmes fortes densités de courant à faibles RPM que celles obtenues à hautes RPM. Dans cette optique, la première idée est d'augmenter la taille des macropores pour exalter la convection à faibles RPM, avec la problématique émergente de la tenue mécanique d'un tel monolithe.

Troisième application : objets discrets et capsules cœur-écorce à délivrance thermostimulée

Avec ce troisième cas, nous passons des émulsions concentrées aux émulsions diluées comme systèmes de mise en forme aux grandes échelles, et donc nous traitons de la morphosynthèse d'objets discrets, de capsules cœur-écorce, capables en l'occurrence de réagir à une élévation de température.

Nos premières études sur ce sujet mettaient en jeu des émulsions inverses diluées où nous formions des coques de

silice à parois mésoporeuses et au cœur aqueux [22]. Nous avons montré une relation linéaire entre le diamètre des coques obtenues et l'épaisseur de leur paroi. Nous pensions contrôler ainsi la diffusion de substances actives mais, même avec les parois les plus fines, le relargage, contrôlé par la diffusion au sein des mésopores, restait long et mal régulé. Nous avons donc changé notre stratégie de morphosynthèse en réalisant des objets cœur(cire)-écorces(silice) (cire@SiO₂) [23]. L'idée était simple : en augmentant la température au-dessus du point de fusion du cœur de cire, l'expansion de volume associée à la fusion allait mécaniquement rompre l'enveloppe en silice, traduisant ainsi un relargage thermostimulé de la cire fondue et de l'éventuel principe actif préalablement adjoind. La première étape était d'émulsionner à chaud la cire fondue. Pour stabiliser l'interface cire fondue/eau de cette émulsion directe, nous avons utilisé des colloïdes tensioactifs, typiquement des nanoparticules de silice modifiées. Ce type d'émulsion est connu sous le nom d'émulsion « de Pickering » [24]. Pour ces émulsions, l'ancrage des nanoparticules à l'interface huile/eau est irréversible ; de ce fait, la coalescence se poursuit jusqu'au recouvrement optimal des interfaces huile/eau par les nanoparticules tensioactives. À ce stade, la coalescence est stoppée ; on parle alors de coalescence limitée [25]. L'avantage est double : premièrement la coalescence limitée induit un caractère très monodisperse du diamètre des gouttes d'huile de l'émulsion qui est conservé lorsque la cire est cristallisée et les capsules cœur-écorce minéralisées par chimie sol-gel (figure 9). Deuxièmement, la quantité de nanoparticules utilisée contrôle le diamètre final des gouttes (figure 9a-b). Typiquement, plus la quantité de nanoparticules utilisées sera grande, plus nous pourrons recouvrir d'interface, et donc plus le diamètre des objets obtenus sera petit.

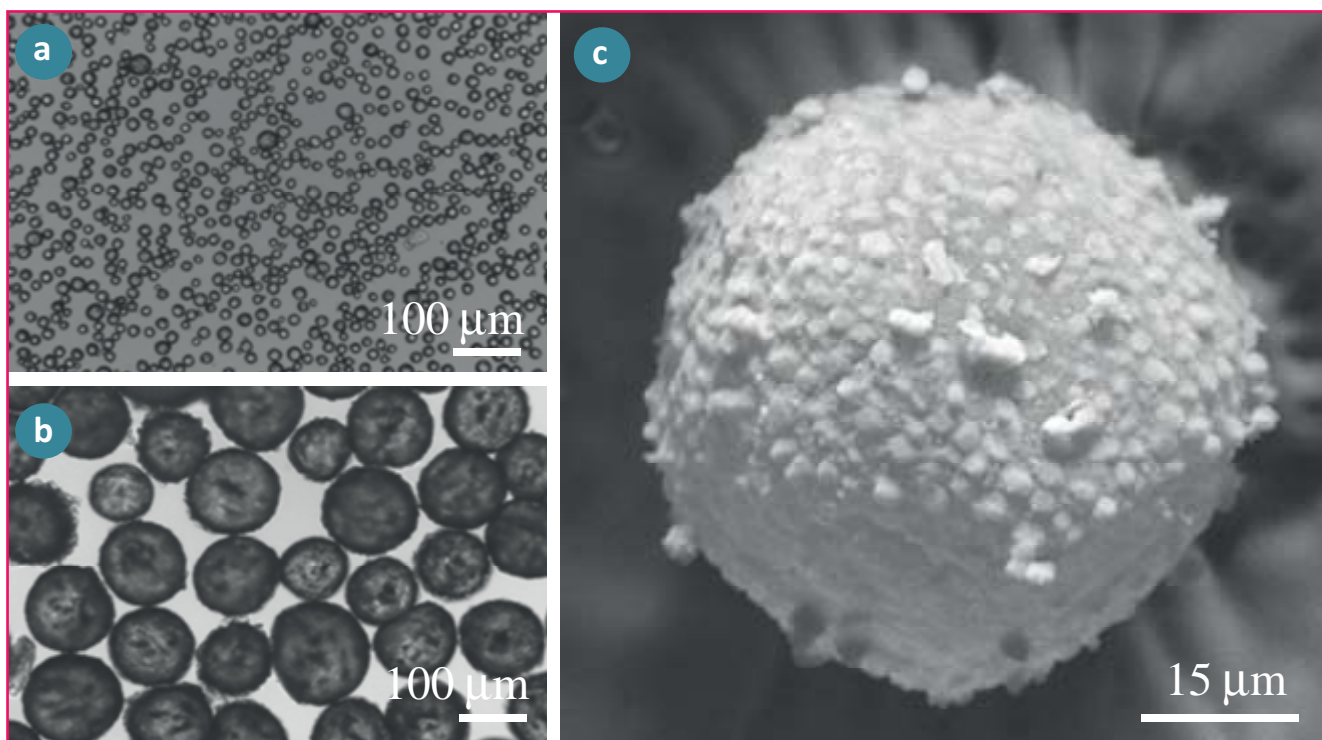
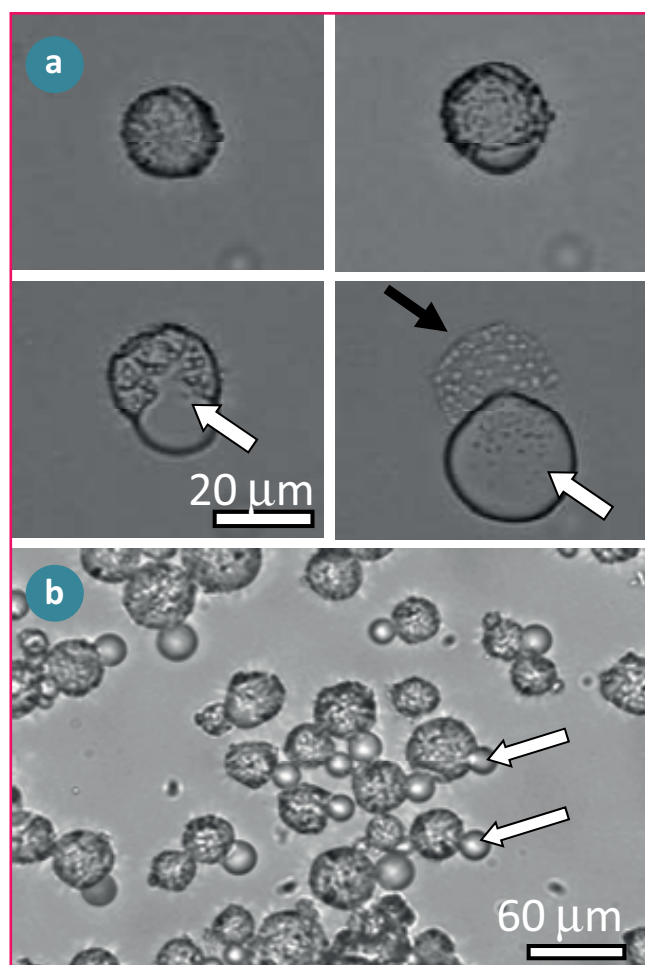


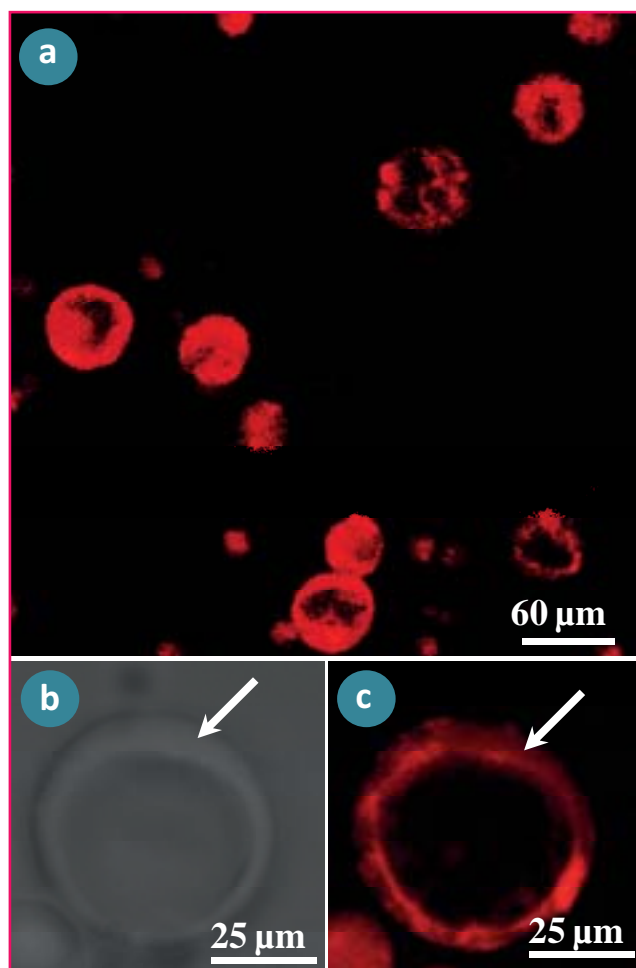
Figure 9 - Images en microscopie optique de capsules cœur-écorces éicosane@SiO₂ obtenues par émulsification de la cire fondue avec un pourcentage massique en nanoparticules (par rapport à la cire fondue) de SiO₂ de 0,14 % (a) et 1,17 % (b). Image en microscopie électronique à balayage montrant la texture externe d'une capsule après séchage (c).

Le relargage thermostimulé du cœur est proposé à la figure 10a, la température de relargage dépendant du type de cire utilisé par sa température de fusion. La figure 10b met en évidence des gouttes d'huile post-fusion ayant démoillié à l'extérieur des coques siliceuses. Nous avons également incorporé des adjuvants au sein de la cire, comme de la rhodamine, pour appréhender le relargage par imagerie en microscopie confocale. Le cœur solide en cire permet *a priori* d'atteindre des concentrations en adjuvant élevées (sans que celui-ci ne cristallise dans le cas de protéines), ce que ne pourraient supporter des vésicules lipidiques soumises à une trop forte pression osmotique. En outre, le démoillage de la cire fondue en dehors de la coque siliceuse peut être contrôlé. La figure 10 décrit des relargages en une seule étape ; une goutte unique est expulsée de la capsule. En modifiant la composition du milieu continu, nous pouvons obtenir un démoillage séquentiel en train de goutte [23].



Quatrième application : objets discrets et capsules cœur-écorces multi-cargos à délivrance thermostimulée

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la possibilité d'induire un relargage thermostimulé avec des capsules simples de type cœur-écorces cire@SiO₂. Dans le but d'encapsuler et de relarguer à la fois une phase hydrophobe (cire fondue) et hydrophile (phase aqueuse), nous avons utilisé une méthode de synthèse un peu plus complexe avec des émulsions doubles eau/cire/eau et cire/eau/huile. La minéralisation de la surface externe par chimie sol-gel donne naissance à des cargos multi-compartmentés de types eau@cire@SiO₂ [26] ou cire@eau@SiO₂ [27]. Par exemple, dans le cas des capsules multicœurs cire@eau@SiO₂, il fallait bien déterminer la position de la phase aqueuse entre la cire de cœur et la paroi siliceuse externe. Pour ceci, nous avons utilisé l'imagerie confocale à fluorescence (figure 11) avec comme chromophore fluorescent la rhodamine-6G solubilisée en phase aqueuse à 0,02 % massique. La figure 11a montre une vue large de l'échantillonnage, qui ne peut être de géométrie confocale (la



plupart des objets sont hors plans confocaux), et met en avant l'homogénéité de la dispersion en adjuvant (la rhodamine-6G ici) d'une capsule à l'autre. Les figures 11b et 11c sont prises en géométrie confocale, sans et avec détection de la fluorescence.

Il est important de noter que le cœur cire (environ 50 μm de diamètre) est en un seul bloc, alors que l'émulsion directe de départ était constituée de particules monodisperses de cire d'un diamètre moyen d'une vingtaine de 20 μm . Lors de la seconde émulsification, il y a donc coalescence interne à froid des petites particules de cire. Sur la figure 11b en plan confocal sans détecteur de fluorescence, on remarque bien une différence de réfractivité entre le bord en silice, le cœur en cire et une zone mitoyenne correspondant *a priori* à la phase aqueuse. La présence de fluorescence, exclusivement dans cette zone (figure 11c), démontre qu'elle correspond à la phase aqueuse où avait été dissoute préalablement la rhodamine-6G. Globalement, nous avons bien une architecture hiérarchisée où un cœur de cire est englobé dans une phase aqueuse, le tout encapsulé dans une coque siliceuse, ce qui justifie la nomenclature proposée cire@eau@SiO_2 (figure 12). Dans cette étude, nous avons modulé les épaisseurs des coques siliceuses en jouant sur le pourcentage massique de TEOS (tétraéthoxyorthosilane)

introduit lors de la minéralisation. Pour certaines concentrations massiques en TEOS par rapport à la phase huileuse, le relargage de la cire fondue est séquentiel, ceci sans ajout de tensioactif dans la phase huileuse externe. Nous avons remarqué que lorsque la coque de silice est assez épaisse, l'éjection d'une première goutte de cire fondue (figure 12c) ne suffit pas à rompre la coque de silice. À ce stade, la pression de Laplace diminue et la coque de silice s'autorépare (figure 12d), et ainsi de suite jusqu'à ce que la fissure de la coque se propage de manière irréversible, provoquant alors la rupture définitive de la coque (figure 12f).

Toutes les capsules mono-compartmentées, cire@SiO_2 , et multi-cargos, eau@cire@SiO_2 ou cire@eau@SiO_2 , sont stables plusieurs mois à température ambiante et au-delà si elles sont conservées à une température de 4 °C. Elles peuvent être extraites de leur phase externe (huileuse ou aqueuse) et redispersées à souhait. En particulier, une étude par spectroscopie infrarouge réalisée sur des coques multi-cargos cire@eau@SiO_2 montre que, filtrées sur Büchner et lavées avec de l'éthanol, elles peuvent être redispersées dans de l'eau à pH 7 et même dans de l'éthanol absolu pendant une semaine sans perdre leurs propriétés physico-chimiques. Cette étude met en avant l'imperméabilité de la coque siliceuse à certains solvants comme l'eau ou l'éthanol absolu. Par contre, une dispersion dans le tétrahydrofurane (THF) altère leur contenu ; le THF diffuse à travers la coque siliceuse et dissout complètement la cire confinée. Ceci est en fait attendu car le THF est le solvant de choix que l'on emploie pour laver les monolithes macrocellulaires utilisant comme macro-empreintes des émulsions directes concentrées huile dans eau (dodécane ou PDMS).

En outre, et en utilisant des émulsions concentrées de Pickering directes (huile dans eau), le postulat d'un positionnement spatial des réacteurs chimiques reste vrai et révèle ainsi sa réciprocity. C'est-à-dire que les réacteurs chimiques redeviennent mitoyens dans l'espace géométrique et percolent. Nous obtenons alors des monolithes siliceux inorganiques macrocellulaires Si-PHIPE (« Pickering-based high internal phase emulsion »), avec l'avantage de la coalescence limitée qui confère à ces matériaux des diamètres de cellules extrêmement monodisperses où les diamètres des jonctions inter-cellules peuvent être également contrôlés à façon, et ceci indépendamment des dimensions des cellules elles-mêmes [28].

Conclusion et perspectives

Nous avons explicité, à travers quelques exemples, comment la chimie intégrative parvient à positionner les réacteurs chimiques au sein de l'espace géométrique, comme extension des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, et, au-delà, à instaurer un design rationnel de matériaux fonctionnels avancés. Nous avons focalisé le propos sur les émulsions comme système de mise en forme aux grandes échelles, mais d'autres outils sont disponibles comme les extrusions en fluides coaxiaux, l'extrusion sous champ électrique, le dip coating, le spin coating, les décompositions spinodales, les inversions de phases, etc. S'agissant des objets cœur-écorce décrits ici, qui répondent à une élévation de température, nous y voyons une manifestation de dynamique colloïdale induite par un champ externe. Nous allons chercher à minimiser leur taille tout en augmentant leur complexité avec les outils milli- et microfluidiques. Par ailleurs, nous cherchons à localiser la chauffe sur les capsules elles-mêmes et non plus sur tout le

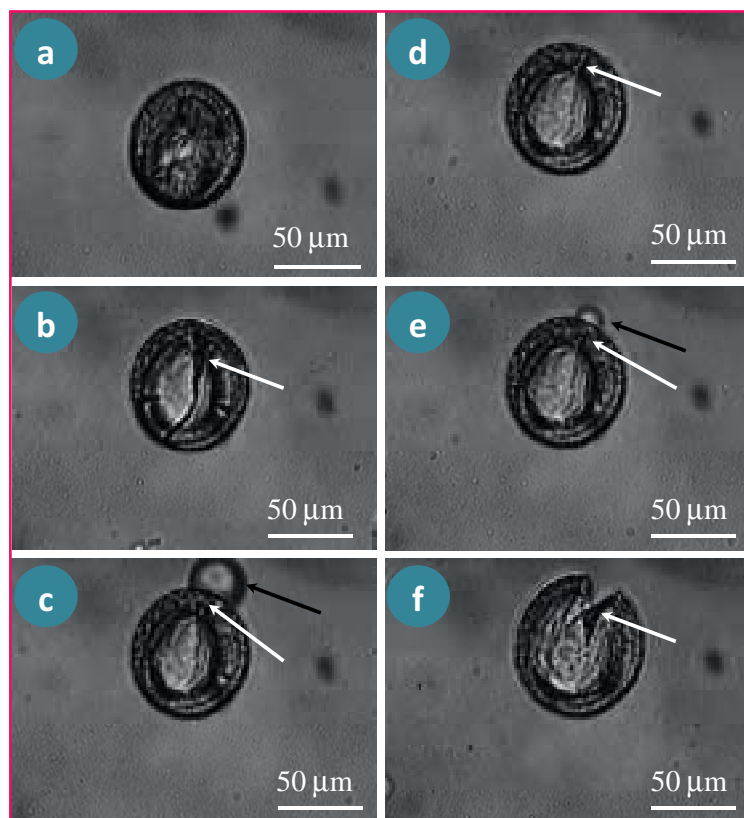


Figure 12 - Image en microscopie optique du système $\text{cire@eau@huile@SiO}_2$. Capsules obtenues pour une concentration massique en TEOS de 5 % par rapport à la phase continue huileuse (polydiméthylsiloxane : PDMS) de l'émulsion double cire/eau/huile (PDMS). a-f) Images séquentielles en chauffe jusqu'à une température de 44 °C (température de fusion de la cire utilisée ici). La cire fondue éjectée se dissout au fur et à mesure dans la phase externe de PDMS. Les flèches noires indiquent la cire fondue qui démouille la coque siliceuse, les flèches blanches indiquent la cassure de la coque siliceuse provoquée par une première expansion de volume de la cire fondue (b, c), qui se répare (d) et à partir de laquelle une seconde goutte de cire fondue est expulsée (e), ainsi de suite jusqu'à rupture définitive de la coque inorganique (f) [27]. © Wiley-VCH.

milieu environnant en incluant des nanoparticules d'oxyde de fer, espérant dès lors un relargage magnéto-thermostimulé (hyperthermie). En ce qui concerne les matériaux monolithiques, nous commençons à tirer profit du confinement et de l'activité de systèmes protéiniques spécifiques, les enzymes, avec leur extension vers des réactions polyenzymatiques (en cascade). En outre, nous travaillons actuellement sur l'intégration d'entités biologiques plus complexes, comme des procaryotes (bactéries) et autres eucaryotes (ostéoblastes) au sein d'édifices à porosités hiérarchisées. Mais d'autres applications liées à la photonique sont en cours comme la synthèse à façon de lasers aléatoires, de cellules photovoltaïques hybrides ou bien encore de réacteurs photocatalytiques.

Comme à notre habitude, nous abordons ces recherches avec une certaine naïveté (tout au moins au départ) et surtout avec la plus grande curiosité, en partant du principe que nous ne savons pas grand-chose et que, par conséquent, nous avons tout à apprendre. Ceci est sans doute la source d'une certaine innovation avec une dizaine de brevets déposés lors des quatre dernières années sur les quelques applications décrites dans cet article [12-14, 19-20, 23, 26-28]. En revenant sur la chimie intégrative, elle est associée à la notion forte de « design rationnel », mais nous aimerions souligner qu'elle n'exclut pas pour autant l'étonnement et le plaisir du résultat inattendu. Globalement, nous ressentons à travers ce document l'interdisciplinarité qu'elle implique et dont elle se nourrit au quotidien. Elle propose de nouvelles pratiques de synthèse orientées vers la confection de matériaux fonctionnels avancés, ceci avec une efficacité de mieux en mieux maîtrisée. Cette chimie intégrative a donc, *a priori*, le mérite d'exister en s'affirmant jour après jour au sein de notre communauté des sciences chimiques [29], tout en créant des ponts avec des disciplines mitoyennes comme la physique et la biologie.

Remerciements

Les travaux décrits ici sont réalisés au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) tout en bénéficiant de collaborations extérieures. Au sein du CRPP, Nicolas Mano (chargé de recherche CNRS-CRPP) et Véronique Schmitt (directrice de recherche CNRS-CRPP) ont contribué à ce travail. Nos collaborations extérieures se font essentiellement avec Hervé Deleuze (maître de conférences, ISM Université de Bordeaux), Clément Sanchez (professeur, Collège de France, LCMC UPMC). En outre, au cours de nos études sur les matériaux dédiés aux électrodes Li-ions et au stockage de l'hydrogène, nous bénéficions de collaborations avec Mathieu Morcrette (ingénieur de recherche CNRS, LRCS Université d'Amiens) et de Raphaël Janot (chargé de recherche CNRS, LRCS Université d'Amiens) avec l'avantage de la plateforme de prototypage du LRCS mise à la disposition des laboratoires du CNRS. Je remercie également Gilles Sigaud (professeur, CRPP-Université de Bordeaux) qui par sa relecture attentive a certainement amélioré la qualité didactique de cet article.

Références

- [1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, *Les Échos*, 30 novembre 2007.
- [2] a) Backov R., Combining soft matter and soft chemistry: "Integrative Chemistry" toward designing novel and complex architectures, *Soft Matter*, 2006, 2, p. 452 ; b) Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C., Backov R., Bio-inspired synthetic pathways and beyond: Integrative Chemistry, *New J. Chem.*, 2008, 32, p. 1284.
- [3] Backov R., La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, *L'Act. Chim.*, 2009, 329, p. III.
- [4] a) Livage J., *Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry*, *New J. Chem.*, 2001, 25, p. 1 ; b) Corriu R., *Chimie douce: wide perspectives for molecular chemistry. A challenge for chemists: control of the organisation of matter*, *New J. Chem.*, 2001, 25, p. 2 ; c) Rouxel J., Tournoux M., *Chimie douce with solid precursors, past and present*, *Solid State Ionics*, 1996, 84, p. 141.
- [5] a) Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley VCH, 1995 ; b) Sauvage J.-P., Rotaxanes and catenanes in motion: towards molecular machines and motors, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 1998, 46, p. 289.
- [6] a) Leal-Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science. Basic Principles*, 2nd ed., Springer, 2007 ; b) *Modern Aspects of Emulsion Science*, B.P. Binks (ed.), RSC, 1998.
- [7] Kleitz F., Ordered mesoporous materials, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, 2008, 1, p. 168.
- [8] Griffin W.J., Classification of surface active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1949, 1, p. 311.
- [9] Bancroft W.D., Theory of emulsification, *J. Phys. Chem.*, 1913, 17, p. 501.
- [10] Livage J., Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole, *Le Monde*, 26 oct. 1977.
- [11] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [12] a) Cameron N.R., Sherrington D.C., High internal phase emulsions (HIPEs)-structure, properties and use in polymer preparation, *Adv. Polym. Sci.*, 1996, 126, p. 163 ; b) Barby D., Haq Z., Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation, *Eur. Patent Appl.* 60138, 1982 ; c) Carn F., Colin A., Achard M.-F., Birot M., Deleuze H., Backov R., Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *J. Mat. Chem.*, 2004, 14, p. 1370 ; d) Procédé de préparation de monolithes silico-aluminiques macroporeux, monolithes silico-aluminiques macroporeux obtenus selon ce procédé, et leur utilisation à titre de catalyseur acide, C. Boissière, D. Debecker, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR12-57233, 2012 ; e) Monolithes macrocellulaires de dioxyde de titane, procédé de préparation, utilisation à titre de photocatalyseur et procédé de décontamination, S. Lacombe, R. Mouawiyah, T. Pigot, R. Backov, Brevet français FR11-54375, 2011.
- [13] a) Brun N., Babeau-Garcia A., Deleuze H., Duran F., Sanchez C., Ostreicher V., Backov R., Enzyme-based hybrid macroporous foams as highly efficient biocatalysts obtained through integrative chemistry, *Chem. Mater.*, 2010, 22, p. 4555 ; b) Catalyseurs supportés enzymatiques hybrides macrocellulaires et applications, N. Brun, A. Babeau-Garcia, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR09-54634, 2009, Extension internationale PCT/FR10/051413, 2010.
- [14] a) Brun N., Babeau-Garcia A., Achard M.-F., Sanchez C., Durand F., Guillaume L., Birot M., Deleuze H., Backov R., Enzyme-based biohybrid foams designed for continuous flow heterogeneous catalysis and biodiesel production, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, p. 2840 ; b) Catalyseur enzymatique hétérogène, procédé de préparation et utilisation pour la catalyse enzymatique en flux continu, N. Brun, H. Deleuze, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR10-56099, 2010, Extension internationale PCT/FR11/051785, 2011.
- [15] Shah S., Sharma S., Gupta M.N., Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil, *Energy & Fuels*, 2004, 18, p. 154.
- [16] Mano N., Mao F., Heller A., Characteristics of a miniature compartmentless glucose-O₂ biofuel cell and its operation in a living plant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 6588.
- [17] Cooney M.J., Lau C., Windmeisser M., Liaw B.Y., Klotzbach T., Shelley D., Design of chitosan gel pore structure: towards enzyme catalyzed flow-through electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, p. 667.
- [18] a) Brun N., Prabahan S.R.S., Birot M., Sanchez C., Morcrette M., Pécastaing G., Soum A., Deleuze H., Backov R., Hard silica macrocellular foams "Si(HIPE)" templating micro-macroporous carbonaceous monoliths: Applications as lithium-ion battery negative electrodes and electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(3), p. 136 ; b) Brun N., Prabahan S.R.S., Sanchez C., Morcrette M., Deleuze H., Birot M., Babet O., Achard M.-F., Surcin C., Backov R., Design of hierarchically porous carbonaceous foams from a dual template approach and their use as electrochemical capacitor and Li-ion battery negative electrodes, *J. Chem. Phys. C*, 2012, 116, p. 1408.
- [19] a) Brun N., Janot R., Gervais C., Morcrette M., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., Generation of LiBH₄@Carbon-HIPE micro-macrocellular foams: Tuning hydrogen release through varying microporosity, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, p. 824 ; b) Procédé de stockage de l'hydrogène dans un matériau monolithique poreux, matériau composite obtenu et applications, N. Brun, R. Janot, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR09-55224, 2009, Extension internationale PCT/FR09/052084, 2009.
- [20] a) Flexer V., Brun N., Backov R., Mano N., Designing enzyme-based carbonaceous foam electrodes for unprecedented glucose electrooxidation, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, p. 1302 ; b) Modifications enzymatiques d'un carbone monolithique alvéolaire et applications, N. Mano, V. Flexer, N. Brun, R. Backov, Brevet français FR10-50361, 2010, Extension internationale PCT/FR11/050093, 2011.
- [21] Flexer V., Brun N., Courgean O., Backov R., Mano N., Porous mediator-free enzyme carbonaceous electrodes obtained through integrative chemistry for biofuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, p. 2097.
- [22] Fornasieri G., Badaire S., Backov R., Mondain-Monval O., Zakri C., Poulin P., Mesoporous and homotetic capsules in reverse emulsion micro-reactors, *Adv. Mat.*, 2004, 16, p. 1094.

- [23] a) Destribats M., Schmitt V., Backov R., Thermo-stimulable wax@SiO₂ core shell particles, *Langmuir*, **2010**, *26*, p. 1734 ; b) Matériau cœur-écorce, son procédé de préparation et utilisation pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, Brevet français FR09-55417, **2009**, Extension internationale PCT/FR10/051604, **2010**.
- [24] a) Pickering S.U., Emulsions, *J. Chem. Soc.*, **1907**, *91*, p. 2001 ; b) Binks B.P., Particles as surfactants-similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid; Interface Sci.*, **2002**, *7*, p. 21.
- [25] Arditty S., Whitby C., Schmitt V., Binks B.P., Leal-Calderon F., Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions? *Eur. Phys. J. E (Soft Matter)*, **2003**, *11*, p. 273.
- [26] a) Benoît M., Depardieu M., Destribats M., Backov R., Schmitt V., Thermo-responsive multi-cargo core shell particles, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2013**, *30*, p. 62 ; b) Matériau multicompartimenté pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, procédé de préparation, applications, V. Schmitt, M. Nollet, M. Depardieu, R. Backov, Brevet français FR12-55844, **2012**.
- [27] a) Depardieu M., Nollet M., Destribats M., Schmitt V., Backov R., Multicore capsules : Thermo-stimulable wax@water@SiO₂ multicore-shell capsules, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2013**, *30*, p. 185 ; b) Matériau multicompartimenté pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, procédé de préparation, applications, V. Schmitt, M. Depardieu, M. Nollet, R. Backov, Brevet français FR12-55846, **2012**.
- [28] a) Destribats M., Faure B., Birot M., Babot O., Schmitt V., Backov R., Rational design of silica macrocellular foams through combining Pickering emulsion and sol-gel chemistry, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, p. 2642 ; b) Procédé de préparation de matériaux monolithiques alvéolaires et utilisations de ces matériaux, V. Schmitt, M. Destribats,

R. Backov, Brevet français FR10-58247, **2010**, Extension internationale PCT/FR11/052359, **2011**.

- [29] Stratégies national de recherches et d'innovation, Rapport du groupe de travail Sciences et technologies innovantes autour de la matière et des matériaux (SNRI), Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, **2009**.



Rénal Backov

est professeur des universités à l'Université de Bordeaux*. Il effectue ses recherches au Centre de Recherche Paul Pascal (Unité Propre de Recherche CNRS, UPR-8641) où fluides complexes et chimie sont couplés pour proposer de nouvelles synthèses rationnelles de matériaux fonctionnels avancés. Sur ce principe, il formalisa le concept de « chimie intégrative » en 2006 [2a].

* Université de Bordeaux, CRPP-UPR CNRS 8641, F-33600 Pessac.
Courriel : backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

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

redaction@lactualitechimie.org

www.lactualitechimie.org

Abonnement 2013 (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	France / Étranger	(pour les lycées et les institutions)	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	<input type="checkbox"/> 400 €		
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	<input type="checkbox"/> 400 €		
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	<input type="checkbox"/> 400 €		

* 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 www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (déc. 2009) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- 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 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(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 la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- 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
www.edition-sciences.com



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 - www.lactualitechimique.org

*Nous sommes membres de
la Société Chimique de France,
et vous ?*

**Rejoignez
le réseau
des chimistes :
votre association !**

www.societechimiquedefrance.fr



Société Chimique de France