

# L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France  
Novembre 2014 - N° 390

## La chimie et la ville de demain

Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac, Paris, 4-6 décembre 2013



Société Chimique de France

Fédération  
Gay-Lussac



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE  
Fondation de la Maison de la Chimie

*L'Actualité Chimique* est un périodique mensuel qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. La revue publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un (voire deux) experts du Comité de lecture.

L'acceptation finale d'un manuscrit pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de réécriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

### I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement de la composition ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne). Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

#### Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Le nom, prénom et fonction (professeur, directeur de recherche...) de tous les auteurs ainsi que leurs coordonnées respectives (adresse postale, téléphone et courriel) – préciser l'auteur correspondant. Joindre à l'article pour l'encadré auteurs, le fichier jpg de la photographie de chaque auteur (type identité, de préférence en couleur et de bonne définition).
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés environ en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur

Internet, doit faciliter la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégagant ses points essentiels. Éviter les détails ainsi que les formes personnelles (privilégier plutôt « Dans cet article, les auteurs... »).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures, encadrés...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, celles-ci doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format tiff, jpg, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Les encadrés sont utilisés pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier. Enfin, éviter les termes anglais figurant dans les illustrations et les traduire si possible.



**Attention : l'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction** et s'acquitter des droits éventuels.

#### • Notes et références :

Limitier la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et **respecter le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (titre de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3(5) (volumes en ital), p. 5.
- [2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
- [3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- [4] [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (rubrique « Qui sommes-nous ? »).
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785, **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir<sup>[1]</sup>).



**Attention, ne pas faire de liens** : les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

### II – Envoi des manuscrits

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique (ou sur CD-Rom).

### III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant la publication.

## Risque zéro : faire confiance à l'Homme ?

### 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

**Conseiller de la Rédaction** : Jean-Pierre Foulon

**Secrétariat** : Martine Maman

**Webmestre** : Pierre Miquel

### Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy,

Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et

formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille,

Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Un

point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments

et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-

Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF

et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias :

Yves Dubosc

### Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, C. Cartier

dit Moulin, G. Chatel, C. de Novion, J. Fournier,

R. Lescouezec, P. Massiani, M.-T. Ménager,

C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat,

A. Picot, J. Rangapanaiken, F. Rocquet,

H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter

### 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. 8

© SCF 2014 - Tous droits réservés

Dépôt légal : novembre 2014

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<sup>er</sup> de l'ar-

ticle 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 2014 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

**Particuliers** : France 100 € - Étranger 105 €

**Institutions** : France 200 € - Étranger 210 €

**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

abonnement@lactualitechimique.org

Prix de vente au numéro : 24 € (port inclus)

**N**ous avons le pain, donnez-nous les jeux : vivons connectés, c'est ce que prône à chaque instant la publicité. Notre environnement est désormais automatisé, régulé, voire réglementé par des systèmes de contrôle et de rétrocontrôle.

L'aviation civile, avec un taux annuel d'accidents mortels par million de départs inférieur à 0,1 %, a de longue date réduit l'implication du pilote, c'est-à-dire du facteur humain. Le crash du Lyon-Strasbourg sur le mont Sainte-Odile en 1992 (dans lequel notre collègue Claude Benezra disparut prématurément) est, à cet égard, un cas d'école : l'erreur de pilotage à l'origine du drame n'a pas conduit au renforcement de la formation de l'équipage et de sa capacité à affronter des situations inhabituelles, mais à la « fiabilisation » des vols avec des instruments de navigation de plus en plus élaborés.

Même lorsque la prise de risques fait partie de l'essence du métier (urgences hospitalières par exemple), la tolérance au risque de l'opinion publique tend vers zéro et la judiciarisation s'impose comme une compensation au malheur, voire à la simple incompréhension. Or, sécuriser un système revient uniquement à limiter ou supprimer un risque déjà connu, analysé et donc par nature contrôlable. Mais que fera l'Homme (devenu moins attentif, moins critique, désarmé) face à un risque rare (donc plus grave car inattendu) si le transfert de responsabilité à la machine ne cesse d'augmenter ?

La chimie n'est pas exempte de ce genre de risques : la confiance absolue, exclusive, dans les systèmes de contrôle ne peut-elle, en cas de défaillance, entraîner des accidents industriels ? Le recours systématique à des instruments de plus en plus complexes et dont les limites d'utilisation sont insuffisamment maîtrisées par les chercheurs ne risque-t-il pas de conduire à des erreurs d'interprétation ?

La réaction populaire à la « crainte du jour » est également un phénomène préoccupant. Il faut alors répondre dans l'urgence par des mesures parfois inappropriées et presque toujours dangereusement simplificatrices (interdictions, accumulation de réglementations...). Les études menées par l'IRSN\* sont éclairantes sur la « dose risque » (quel est le problème actuel le plus préoccupant ?) : en 2001, le risque chimique est élevé – indice 73 selon le baromètre établi par l'IRSN – et le risque économique (dont les problèmes sociétaux, le chômage, le niveau de vie...) plafonne à 50, alors qu'en 2008, le premier tombe à 17 pendant que le second grimpe à 100 du fait de la crise économique.

Comme le résultat statistique global n'a désormais plus d'influence sur le ressenti individuel, tout risque est alors jugé intolérable car injuste. L'exigence absolue de santé et de sécurité entraîne l'explosion d'une indignation sociale, un scepticisme scientifique croissant, et donc une véritable crise de la science dans nos pays. Le côté diffus, l'invisibilité de la plupart des risques ressentis encouragent cette attitude :

l'accident du travail observé sur place a été remplacé par la mise en perspective d'effets à long terme sur la santé, puis sur l'espérance de vie, et plus récemment par les effets sur les générations futures (perturbateurs endocriniens et autres « poisons chimiques »).

La variabilité de la dose de risque admissible par une population donnée à un instant donné ne laisse pas d'être inquiétante. Elle affecte notablement la chimie car les attaques dont elle fait l'objet relèvent souvent davantage non des effets réels, chiffrables, mais des effets collatéraux : atteinte, manipulée ou non, à l'image d'un groupe social (experts, décideurs) ou national (politiques), d'une société industrielle (agroalimentaire, pharmaceutique, pétroliers). Ces effets collatéraux n'épargnent pas la recherche elle-même : perte de crédibilité, coût induit de la demande de multiples travaux d'expertise et de contre-expertise, financement privilégié de certains sujets au détriment de la recherche prospective et justement dite « à risque »...

Que peut faire la science et que peuvent faire les scientifiques quand la hiérarchisation des risques dans l'opinion publique de nos pays industrialisés s'inscrit dans des circonstances imprévisibles ? Tout d'abord, réduire les risques objectifs en comprenant plus vite et mieux l'origine des accidents. Éduquer non par la peur et un retour à un passé naturel et innocent, mais par la confiance en l'humain construite sur le développement du sens critique et de la responsabilité individuelle (« Watch the other », disait une publicité américaine, un intéressant transfert sur l'autre, toujours coupable).

À un moment où la Bourse de New York va jusqu'à remplacer ses opérateurs humains par des sortes de « hubots » (robots humanoïdes) à très haute fréquence, ordinateurs sourds et aveugles, à qui nous cédonos devoirs et charges en nous réfugiant dans un individualisme agressif tout aussi sourd et aveugle, et sans aller jusqu'au « chacun est responsable de tout et de tous » de Dostoïevski, peut-être est-il temps, sans en nier les bienfaits apportés, de refuser la dépersonnalisation de notre monde et remettre la technique au service, et non à la place de l'Homme ?

« *Sapere aude* », aie foi en ton entendement, disait déjà Kant au siècle des Lumières. C'est aussi la formation que les dix-neuf écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac dispensent aux élèves ingénieurs, et c'est l'approche que ce numéro très spécial de *L'Actualité Chimique* a choisi en donnant la parole aux doctorants de ses laboratoires.

**Rose Agnès Jacquesy**

Rédactrice en chef

\* [www.irsn.fr/FR/IRSN/Publications/barometre/Pages/default.aspx#\\_VABEd0Jt3Q](http://www.irsn.fr/FR/IRSN/Publications/barometre/Pages/default.aspx#_VABEd0Jt3Q)



## Position de la Société Chimique de France sur le projet de loi sur la transition énergétique pour une croissance verte

La SCF soutient les finalités qui fondent le projet de loi relatif à « la transition énergétique pour la croissance verte » **visant à lutter contre le réchauffement climatique et à anticiper l'épuisement des énergies fossiles, tout en développant l'activité et l'emploi.**

La SCF reconnaît le grand intérêt que présente – individuellement – chacun des cinq principaux objectifs retenus pour ce faire par le projet de loi dans son article 1<sup>er</sup> :

- réduction des gaz à effet de serre (GES),
- réduction de la consommation énergétique,
- réduction de la consommation des énergies fossiles,
- rééquilibrage de la part du nucléaire,
- augmentation des énergies renouvelables.

La SCF a pris bonne note du caractère révisable des objectifs chiffrés sur une base quinquennale mais s'inquiète de ce que, pris globalement, ces objectifs aboutissent en fait – tels qu'ils sont définis – à certaines incohérences globales, ainsi qu'à **un mix énergétique qui est utopique** par méconnaissance des réalités scientifiques, technologiques et industrielles.

C'est pourquoi la SCF aurait souhaité que l'élan promu par le projet de loi s'inscrive dans **une vision stratégique** qui préserve sur la durée le bilan très positif de la France en termes d'émissions de CO<sub>2</sub> (*les émissions de GES par habitant d'un Français sont inférieures à celles d'un Chinois, et l'intensité du PIB français en CO<sub>2</sub> est inférieure à la moyenne mondiale*), et qui planifie, sur la base de critères objectifs et en fonction des besoins ainsi que des capacités techniques, l'évolution du mix énergétique français. La SCF estime que la multitude des objectifs nuit à la lisibilité du projet et à sa capacité à fédérer dans un effort commun l'industrie, la recherche technologique et la recherche fondamentale.

Il est clair que la transition énergétique ne pourra se faire sans **de vraies ruptures technologiques**, et la SCF regrette le peu de place que le projet de loi fait aux **actions de recherche et de développement** pour accompagner cette transition énergétique. La SCF regrette aussi que les instances mentionnées dans la loi laissent aussi peu de place à l'expertise scientifique, que ce soit dans le domaine des sciences humaines et sociales ou dans celui des sciences dures. La SCF aurait souhaité que le gouvernement institue **un vrai dialogue science/société en amont**

de la préparation de la loi, et qu'**une instance scientifique**, reconnue par ses pairs et indépendante des acteurs économiques, puisse évaluer sous tous les aspects nécessaires les objectifs chiffrés et la trajectoire énergétique proposée.

En ce qui concerne **les énergies renouvelables (EnR)**, le projet de loi se concentre sur **l'apport de l'éolien et du photovoltaïque**. La SCF rappelle que, si ces technologies sont matures ou quasi matures (*le seuil des 50 % a été atteint pour les cellules photovoltaïques*), ces technologies sont, par nature, intermittentes et saisonnières. La SCF rappelle que des pays comme l'Allemagne, le Danemark et les Pays-Bas qui ont introduit massivement les éoliennes et/ou le photovoltaïque ont des émissions de CO<sub>2</sub> par kWh six à neuf fois plus importantes que la France. Il convient donc d'analyser, d'anticiper et de chiffrer le risque d'un recours à l'énergie fossile et/ou à l'effacement des industries énergivores pour assurer la continuité de l'alimentation électrique.

Pour les EnR électriques, **les réseaux et les capacités de stockage et/ou de conversion de vecteur énergétique** sont des défis qu'il convient de prendre en compte. En effet, un réseau électrique doit ajuster en permanence la puissance produite et la puissance consommée. Dans l'état actuel des connaissances et de la technologie, on ne sait pas gérer un réseau électrique au-delà d'un certain seuil d'introduction d'EnR électrique. Les surcoûts associés aux adaptations des réseaux et à la mise en place des stockages et/ou des installations de conversion de vecteurs énergétiques – dont l'utilisation sera elle aussi intermittente et saisonnière – doivent être évalués et anticipés.

Enfin, toujours dans ce domaine des EnR, la SCF aurait souhaité que soit mis en place un programme d'actions visant à mieux **exploiter la biomasse** en envisageant des mesures de soutien à la filière de 2<sup>e</sup> génération (*et à la 3<sup>e</sup> génération en devenir*). Le potentiel français en biomasse de 2<sup>e</sup> génération est exceptionnel au niveau européen (*seuls les pays scandinaves ont un potentiel supérieur*) mais souffre d'une sous-exploitation. Le projet de loi aurait dû être l'occasion d'engager la France vers une intensification de l'exploitation de sa biomasse à usage énergétique. La SCF rappelle que l'énergie chimique résultant des installations de biomasse est facilement stockable.

En ce qui concerne l'**innovation**, la SCF aurait souhaité que le projet de loi soit l'occasion d'engager les industriels, les organismes de recherche technologique et les organismes de recherche fondamentale dans un **programme de recherche structurant et coordonné** pour développer les sciences, les technologies et les installations industrielles afin de réaliser les objectifs visés dans l'article 1<sup>er</sup> de la loi. Les objectifs visés dans l'article 53 restent trop généraux pour insuffler l'élan nécessaire.

La SCF attire l'attention sur le fait que, pour réaliser la transition énergétique, la France a besoin d'entreprises compétitives qui ont elles-mêmes **besoin d'une énergie compétitive**. L'influence du prix de l'énergie sur la compétitivité des entreprises dans une économie mondialisée ne peut être ignorée. Il serait souhaitable que l'influence du prix de celle-ci sur notre compétitivité soit analysée et anticipée.

La SCF tient à rappeler que, en tant qu'activité industrielle, **la chimie est utilisatrice d'énergie**, mais qu'elle a fourni d'importants efforts pour réduire sa consommation d'énergie (- 20 % depuis 1990) et ses émissions de gaz à effet de serre (- 50 % depuis 1990). Et que par ailleurs, **la chimie est aussi utilisatrice de ressources fossiles en tant que matière première (environ 10 %)**, mais que l'utilisation du carbone par la chimie pour la fabrication de molécules et de matériaux permet de valoriser beaucoup plus le carbone fossile que dans le cas de son utilisation « primaire » pour produire de l'énergie. Le projet de loi devrait donc intégrer une distinction, pour les ressources fossiles, entre les usages en tant que source d'énergie et ceux en tant que matière première. La chimie permet de développer des matériaux qui contribuent ensuite fortement à l'économie d'énergie, à la réduction de l'utilisation de ressources fossiles et à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. D'autre part, la chimie travaille aussi au développement de la chimie du végétal, qui permet de substituer des ressources fossiles pour la fabrication de produits et matériaux.

### **La chimie est au cœur des solutions nécessaires à la transition énergétique**

Qu'il s'agisse de matériaux pour éviter les pertes dans le transport de l'électricité, de physico-chimie pour

mettre au point de nouvelles batteries pour mouvoir les véhicules ou stocker l'électricité, de biochimie pour savoir capter l'énergie des algues ou celle des plantes, on ne peut éviter de solliciter **les progrès et l'innovation de la chimie, science centrale dans tous ces domaines**.

Déjà, les chercheurs et les industriels de la chimie apportent des solutions pour réduire nos consommations d'énergie et lutter contre le changement climatique, avec des technologies et des produits que l'on retrouve dans : les éoliennes et les panneaux solaires, le système de stockage de l'électricité générée par les énergies renouvelables, les ampoules de basse consommation, les matériaux isolants pour le bâtiment, les moteurs à haute efficacité énergétique...

Au-delà, la Société Chimique de France a identifié sept grandes thématiques de recherche pour développer les énergies de demain et organisera sur ce sujet **le congrès SCF'15 « Chimie et transition énergétique »**, à Lille du 6 au 9 juillet 2015. Les sept thématiques identifiées sont :

1. Conversion et stockage de l'énergie
2. Chimie bio-inspirée pour l'énergie
3. De la lumière à l'énergie
4. Matériaux : quels défis pour les énergies renouvelables ?
5. Efficacité énergétique
6. L'énergie nucléaire aujourd'hui et demain : chimie, matériaux et systèmes
7. Biomasse et fossile : quel avenir pour les chimies du carbone ?

La SCF a fait auprès d'un certain nombre de décideurs des propositions très concrètes d'amendements au projet de loi actuel et se tient à la disposition de tous ceux qui souhaiteraient avoir accès à ses propositions. La SCF se tient également à la disposition de ceux qui souhaiteraient approfondir certains sujets avec un réseau d'experts scientifiques correspondants.

**Le Bureau de la SCF**  
Paris, le 16 septembre 2014

• Contact : [stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr](mailto:stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr)



## **SCF'15, le congrès de la SCF**

### **Chimie et transition énergétique**

**Lille, 4-9 juillet 2015**

Soumission des résumés : jusqu'au 31 décembre 2014

Ouverture des inscriptions : le 1<sup>er</sup> février 2015

[www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15](http://www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15)

<b>Éditorial</b>	<b>1</b>
Risque zéro : faire confiance à l'Homme ?, par <b>R.A. Jacquesy</b>	1
<b>Position de la SCF</b>	<b>2</b>
Position de la Société Chimique de France sur le projet de loi sur la transition énergétique pour une croissance verte, par <b>le Bureau de la SCF</b>	2
<b>Clin d'œil étymologique</b>	<b>6</b>
À propos de la quinine, par <b>P. Avenas</b>	6
<b>Chroniques</b>	<b>7</b>
Alors ça gaze pour vous ?, par <b>J.-C. Bernier</b>	7
<b>À propos de</b>	<b>9</b>
Vers un principe d'innovation, par <b>C. Monneret</b>	9
<b>Parcours de chimistes</b>	<b>11</b>
Marie-Claude Vitorge, une chimiste pas ordinaire, par <b>R.A. Jacquesy</b>	11



## La chimie et la ville de demain

### Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac, Paris, 4-6 décembre 2013

15-89

Coordinateurs : Anouk Galtayries, Jean Louis Halary et Igor Tkatchenko

#### Couverture :

Pôle de loisirs et de commerces à Lyon Confluence.  
© Jean-Paul Viguier et Associés/photo : Takuji Shimmura.

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
La Fédération Gay-Lussac et <i>L'Actualité Chimique</i> réunies pour un numéro spécial « La chimie et la ville de demain », par <b>A. Galtayries, J.L. Halary et I. Tkatchenko</b>	15
<b>Entrée en matière</b>	<b>17</b>
Entretien avec l'architecte Jean-Paul Viguier, par <b>A. Galtayries et J.L. Halary</b>	17
Réflexions sur les bâtiments urbains, par <b>Y. Bréchet</b>	20
La ville : un laboratoire de toutes les chimies, par <b>H. Van Damme</b>	23
<b>Matériaux</b>	<b>25</b>
Vers de nouvelles applications pour les fibres aramidées, par <b>J. Wollbrett-Blitz, A. Bunsell, J.L. Halary, S. Joannès et A. Marcellan</b>	25
Formulation de matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique, par <b>H. Goure-Doubi, C. Martias, N. Villandier, G. Lecomte-Nana et A. Smith</b>	28
Développement de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes organiques, par <b>C. Bories, E. Vedrenne, A. Paulhe-Massol et G. Vilarem</b>	31
Propriétés thermomécaniques et performance au feu des mousses syntactiques phénoliques de type résol, par <b>M. Bouslah, M. Salvia, I. Deschères, B. Berthel et S. Benayoun</b>	33

<b>Énergie</b>	<b>36</b>
Amélioration des performances des biopiles enzymatiques par le design de nouveaux matériaux d'électrode, par <b>A. Both Engel, A. Cherifi, D. Cornu et S. Tingry</b>	36
Développement de luminophores organiques sans terres rares pour l'éclairage éco-énergétique à base de LED, par <b>R. Boonsin, G. Chadeyron, J.-P. Roblin, D. Boyer et R. Mahiou</b>	39
Les liquides ioniques, électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion, par <b>L. Chancelier, C.C. Santini, A.-O. Diallo, G. Marlair et T. Gutel</b>	42
Développement d'un outil d'aide à la conception optimale d'une solution de climatisation solaire réversible à haute efficacité énergétique, par <b>L. Castillo Garcia, S. Sochard, J.-M. Reneaume et M. Nghiem</b>	45
<b>Santé</b>	<b>48</b>
Diagnostic précoce et non invasif des neuropathies des petites fibres, par <b>A. Calmet, H. Ayoub, V. Lair et S. Griveau</b>	48
Ingénierie tissulaire du ligament : polymères dégradables et cellules souches au service de la régénération, par <b>A. Leroy, B. Nottelet, X. Garric, D. Noël et J. Coudane</b>	50
PfA-M1 : une nouvelle cible thérapeutique dans la lutte contre le paludisme, par <b>B. Chaillou, G. Revelant, S. Albrecht, M. Schmitt et I. Florent</b>	53
<b>Analyses/dépollution</b>	<b>58</b>
Développement d'une nouvelle méthode analytique microfluidique pour la détection et le dosage du méthanal gazeux, par <b>M. Guglielmino, A. Allouch, P. Bernhardt, C.A. Serra et S. Le Calvé</b>	58
Dégradation du méthanal en solution par photocatalyse $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , par <b>A. Cloteaux, F. Gérardin, D. Thomas, J.-C. André et N. Midoux<sup>†</sup></b>	60
Des microgels stimulables pour l'amplification de l'électrochimiluminescence, par <b>F. Pinaud, N. Sojic et V. Ravaine</b>	63
Prédiction de la perception sensorielle des goûts de l'eau par l'utilisation de mesures physiologiques : la microcirculation cutanée, par <b>G. Haese, P. Humeau, F. De Oliveira, P. Le Callet et P. Le Cloïrec</b>	65
Fonctionnalisation de thermoplastiques pour les systèmes d'analyse microfluidiques, par <b>C. Perréard, F. d'Orlyé, Y. Ladner, B. Da Silva et C. Guyon</b>	68
Miniaturisation de supports à base d'anticorps et d'aptamères pour l'analyse de traces, par <b>F. Brothier et V. Pichon</b>	71
Les textiles dépolluants, un avenir pour le traitement des métaux lourds, par <b>M. Vandebossche, M. Casetta, M. Jimenez et M. Traisnel</b>	73
<b>Chimie durable</b>	<b>75</b>
Intensification de la transformation d'huiles alimentaires usagées : vers de nouveaux produits pour le BTP intégrant une approche durable, par <b>A. Mazubert, J. Aubin et M. Poux</b>	75
Vers la synthèse sélective sous activation micro-onde de quinoléines et phénanthrolines à partir d'un composé biosourcé : le glycérol, par <b>H. Saggadi, D. Luart, I. Polaert, L. Estel et C. Len</b>	77
La résine de pin, source de nouveaux polymères ?, par <b>A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier et H. Cramail</b>	79
Les infrastructures vertes, des outils paysagers et écologiques pour la dépollution : exemple des noues de voirie pour la remédiation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et d'éléments traces métalliques, par <b>M.-C. Leroy, F. Portet-Koltalo, F. Le Derf, S. Marcotte et M. Legras</b>	82
L'eau, ressource rare ? Gros plan sur le procédé de dessalement par membranes d'osmose inverse, par <b>G.H. Lopes, P. Guichardon, N. Ibaseta et P. Haldenwang</b>	85
Valorisation des déchets élastomères : du déchet pneumatique au polymère fonctionnel, par <b>A. Mouawia, A. Nourry, A.-C. Gaumont, J.-F. Pilard et I. Dez</b>	88
<b>En bref</b>	<b>90</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>93</b>
<b>Agenda</b>	<b>95</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>96</b>
<b>Un point sur</b>	<b>99</b>
Les réactions solide/gaz. II. Réactions d'un solide avec un gaz, solide A + gaz → solide B, par <b>R. Poisson</b>	99



## À propos de la quinine

La saga de la quinine est un chapitre remarquable de l'histoire des Espagnols en Amérique du Sud, et de leurs échanges culturels et linguistiques avec les Amérindiens.

### Une écorce miraculeuse

Les Espagnols installés dans la région du Pérou à partir des années 1540 ont sans doute remarqué que les Incas vivant dans les Andes buvaient des infusions d'écorce d'un certain arbre, le quinquina, pour lutter contre les frissons. Ils en ont déduit qu'un remède fébrifuge pouvait être tiré de cette écorce, un peu comme de celle du saule, déjà bien connue en Europe, et qui donnerait plus tard l'idée de l'aspirine. Les Espagnols ont même pensé pouvoir tirer du quinquina un remède contre le paludisme, ce fléau de l'Ancien Monde que les Européens, inévitablement, apportaient en Amérique.

Ce sont en fait les jésuites, en particulier ceux qui étaient basés à Lima, qui ont mené à bien les observations botaniques, les récoltes d'écorce et les essais de traitements des malades. Le succès rencontré en Amérique s'est poursuivi en Europe à partir des années 1630, jusqu'à ce que l'écorce de quinquina devienne la source d'un important médicament antipaludique, qui fut appelé parfois la *poudre des jésuites*. L'histoire était parfois enjolivée, comme par ce médecin de Gênes qui publiait en 1663 un récit selon lequel la 4<sup>e</sup> comtesse de Chinchón, épouse du vice-roi du Pérou, avait été guérie de la maladie par la précieuse écorce « à la stupéfaction générale ». On a prouvé ensuite que ce récit était fantaisiste, mais l'histoire a eu la vie dure, au point que la poudre de quinquina a été surnommée aussi *poudre de la comtesse*. Le grand botaniste Linné a même déduit de *Chinchón* (en oubliant le premier /h/) le nom de genre *Cinchona* des différentes espèces de quinquinas.



La comtesse de Chinchón recevant du vice-roi l'infusion de quinquina devant l'Inca qui en rapportait l'écorce.



Rameau du Quinquina jaune (*Cinchona calisaya*)

Franz Eugen Köhler, Köhler's Medizinal-Pflanzen - Creative Commons Attribution.

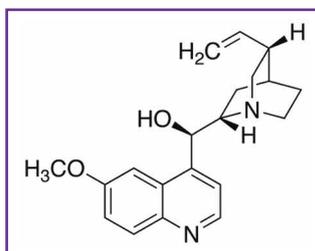
### D'où vient le nom quinquina ?

On lit dans plusieurs dictionnaires que *quinquina*, en français, est un nom emprunté par l'intermédiaire de l'espagnol au quechua, la langue amérindienne du Pérou, comme c'est le cas d'autres noms de végétaux (*hévéa* ou *quinoa*...) ou d'animaux (*condor*, *puma*, *lama*, *guanaco* ou *vigogne*...). Cependant, l'origine de *quinina* reste encore incertaine. Tout d'abord, en espagnol, le nom du quinquina est *quina*, et *quina* désignait déjà au Moyen Âge une plante asiatique, ou le remède qu'on en tirait. Il est donc possible que les

Espagnols aient réutilisé ce nom *quina*, qui serait devenu dans la langue quechua *quina-quina* (d'où *quinquina*), par un redoublement de type superlatif. Enfin, on a remarqué également que le nom de genre *Cinchona* se prononce en latin *kin'kona*, ce qui s'entend à peu près comme *kinkina*... En résumé, il est peut-être moins précis, mais plus exact, de retenir que *quinquina* est d'origine d'hispano-quechua, résultant de la collaboration entre les Espagnols et les Amérindiens. On a d'ailleurs longtemps utilisé en français le nom *quina* tout court, à côté de *quinquina*. Ainsi Jean de La Fontaine, Maître des eaux et forêts à ses heures, dédiait *Le poème du Quinquina* (1682) à la duchesse du Bouillon (cela ne s'invente pas), et lui recommandait avec enthousiasme : « *Le Quina s'offre à vous, usez de ses trésors.* »

### La chimie du quinquina

À l'orée du XIX<sup>e</sup> siècle, les chimistes Pelletier et Caventou ont recherché les principes actifs dans l'écorce de plusieurs espèces de quinquinas. Après avoir isolé une première substance active, qu'ils ont nommée *cinchonine* (dérivé de *Cinchona*), ils en découvraient une seconde, plus active, à propos de laquelle ils écrivaient en 1820 : « *Nous avons cru devoir la nommer quinine, pour la distinguer de la cinchonine par un nom qui indique également son origine.* » Cette découverte de la quinine, dont le nom était dérivé de *quina*, leur valut le titre de « bienfaiteurs de l'humanité ».



Structure de la quinine (en espagnol *quinina*, en anglais *quinine*, en allemand *Chinin*), présente dans la célèbre boisson Canada Dry Tonic Water.

### Un médicament et un produit « tonique »

La quinine a effectivement permis de faire régresser le paludisme dans le monde et elle reste utilisée dans certains cas, même si d'autres molécules le sont plus largement aujourd'hui. En outre, on trouve toujours une petite dose de quinine dans des boissons dites « toniques », comme le *Canada Dry Tonic Water*, le cocktail gin tonic ou d'autres boissons réputées pour être requinquantes. Le quinquina est requinquant ? Oui, mais pas étymologiquement, car *requinquer* pourrait être une altération d'un ancien *\*reclinquer* (mot non attesté par écrit) dérivé de *clinquer*, qui aurait signifié « se donner du clinquant ».



**Pierre Avenas** a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : [pier.avenas@orange.fr](mailto:pier.avenas@orange.fr)

## Et alors, ça gaze pour vous ?

Ben... pas tellement, répondent les chimistes. Car l'industrie chimique est très consommatrice de gaz naturel et de ce côté-là... c'est pas la joie !

La consommation totale de gaz en France est de l'ordre de 40 milliards (Md) de m<sup>3</sup>, soit environ 500 TWh<sup>(1)</sup> en équivalent énergétique ; coût : 11 Md€, pour l'essentiel sous forme d'importations. L'industrie en consomme 26 %, soit 10,4 Md de m<sup>3</sup> (ou 130 TWh).

C'est l'industrie chimique qui est la plus grande consommatrice (40 %), soit une facture d'environ 2 Md€. Pour la chimie en effet, le gaz naturel n'est pas seulement un combustible, c'est aussi une matière première, notamment pour la chaîne de l'éthylène, et c'est pourquoi cette industrie revendique et souhaite le statut de « gazo-intensif », avec les avantages associés. Mais ce n'est pas le seul problème qu'elle rencontre.

### Un déséquilibre nord-sud français

La diminution attendue des ressources nationales a obligé la France à diversifier ses sources d'approvisionnement : 38 % proviennent de la Norvège, 15 % des Pays-Bas, 14 % de la Russie (avec pour nous un impact limité d'éventuelles mesures de rétorsion russes) et 9 % d'Algérie ; le reste vient de plusieurs pays du Moyen-Orient.

Le réseau français de gazoducs comprend trois points d'échange du gaz (PEG) : les PEG Nord, Sud et TICF (Sud-Ouest vers l'Espagne). Leurs connections avec les sources d'approvisionnement et entre eux sont différentes. Le PEG Nord est très bien relié au réseau gazier européen venant de Norvège, Belgique, Allemagne et Suisse, alors que le PEG Sud n'est connecté qu'avec le réseau Nord français et dépend à 50 % du GNL (gaz naturel liquéfié) venant principalement d'Algérie.

L'accident de Fukushima et l'arrêt de la plupart des centrales nucléaires du Japon ont eu comme conséquence, pour faire face à la demande d'électricité, que ce pays a fait fonctionner à tout-va ses centrales thermiques à gaz, entraînant une augmentation du prix du GNL, et donc pénalisant les industries du sud de la France, dont la chimie : + 5 à 7 € le MWh, avec un pic de + 17 € en décembre 2013.

L'Union des Industries Chimiques (UIC) et les industries grosses consommatrices ont saisi la Commission de régulation de l'énergie (CRE), en rappelant que le surcoût du gaz dans le sud de la France se traduisait par

quelques 20 % de différentiel sur les prix de revient des produits finis, induisant une distorsion inacceptable de compétitivité nord-sud. En réponse, la CRE a accordé aux industries dites gazo-intensives une capacité d'accès au réseau Nord-Sud à tarif réduit, et par un système un peu complexe de commercialisation aux enchères des capacités de transport du gaz, une redistribution par le gestionnaire visant à réduire l'écart au-dessous de 2,2 €/MWh (1 MWh = 85 m<sup>3</sup>).

En complément, l'UIC demandait de nouvelles infrastructures, notamment sur le réseau Gascogne-Midi, ainsi qu'un meilleur accès au GNL. À ce propos, le contrat signé en juillet par EDF avec le fournisseur Cheniere de gaz de schiste liquéfié américain venant du Texas va dans le sens d'un approvisionnement à meilleur coût, sinon dans le sens de l'histoire, les États-Unis devenant le premier producteur mondial devant la Russie en 2014.

### Le casse-tête des fournisseurs d'électricité

Contrairement à l'Italie ou à la Grande-Bretagne, la production française d'électricité à partir de centrales thermiques au gaz est limitée. Le protocole de Grenelle avait prévu de remplacer les centrales au charbon, très polluantes, par de nouvelles centrales électriques à cycle combiné gaz (CCCG) qui ont un rendement de l'ordre de 60 % et une émission de CO<sub>2</sub> divisée par deux.

Hélas, le contexte économique a changé ; la montée en puissance des sources renouvelables éolien et solaire

en Europe et le gaz de schiste américain à faible coût ont boosté les centrales à gaz outre-Atlantique, entraînant une surproduction du charbon qui a envahi le marché mondial et fait baisser son cours. En conséquence, la rentabilité des centrales au charbon, où le coût d'approvisionnement ne représentait plus que 40 % du prix de vente de l'électricité, s'est imposée devant celle des centrales à gaz au prix européen, où l'approvisionnement représentait 75 % du prix à la vente. C'est pourquoi en 2012 et 2013, les centrales au charbon, malgré leurs défauts, ont augmenté leur part dans le mix électrique non seulement en Allemagne, mais aussi en France.

De plus, en l'absence de stratégie énergétique européenne, un phénomène nouveau s'y est greffé : l'effondrement du prix de gros de l'électricité sur le marché européen devenant parfois négatif certains mois d'été (le MWh à - 40 €). Non seulement les énergéticiens voient baisser leur bénéfice d'exploitation, mais les investissements sur les nouvelles centrales CCCG bâties pour répondre aux intermittences du renouvelable sont loin d'être rentables. L'électricité éolienne et solaire bénéficiant d'une « priorité d'injection » est écoulee en priorité sur les réseaux. En période de « green überproduktion » et de prix négatifs, les propriétaires de centrales à gaz doivent payer pour écouler leurs électrons ou stopper la production. En 2013 et 2014, plusieurs installations flambant neuves ont été mises sous cocon ou en sauvegarde dans le sud de l'Allemagne et en France.



Centrale thermique à gaz. © Giuseppe Blasioli/Fotolia.com.

L'horizon 2015 peut-il s'éclaircir ? D'une part l'annonce du redémarrage de centrales nucléaires au Japon va faire baisser la tension sur le marché du GNL, et d'autre part, la mise en route des usines de liquéfaction aux États-Unis va influencer sur la valeur spot Europe à 6,4 \$ MBTu\* (23 \$ le MWh) et le rapprocher de la valeur spot Amérique à 4,6 \$ MBTu (15 \$ le MWh). Les centrales à gaz vont-elles redevenir compétitives ? Le marché européen de l'énergie ressemble de plus en plus à une loterie !

### Une situation critique pour la chimie

Ceci nous ramène à l'industrie chimique gazo-intensive. Un récent communiqué de l'UIC faisant suite à une étude du cabinet Carbone 4 et un rapport de l'Institut Montaigne reviennent sur le différentiel alarmant du prix du gaz France/États-Unis. Au cours des cinq dernières années, l'exploitation des hydrocarbures non conventionnels (huile et gaz de schiste) a permis à l'industrie chimique américaine de bénéficier d'un prix du gaz trois fois inférieur au nôtre, entraînant un avantage compétitif sur les grands intermédiaires, avec un écart de prix d'un facteur 2 minimum. L'étude de ce cabinet sur la modélisation de quatre chaînes de valeur – ammoniac, éthylène-polyéthylène, chlore-soude (PVC) et polyamide 6/6 – confirme cet avantage alarmant ; pour le polyamide, le facteur atteint même 3.

Plus grave encore, les investissements massifs aux États-Unis de chimistes étrangers, y compris européens, voulant profiter du prix du gaz trois fois inférieur et annonçant des capacités supplémentaires, notamment sur

l'éthylène, risquent de plomber l'avenir industriel européen et français. L'UIC assure que si l'immobilisme perdure, ce sont 10 000 emplois et 32 sites chimiques qui seront menacés dans l'hexagone à l'horizon 2018.

Quelles propositions peuvent dès lors être formulées ?

- La France, à l'instar de l'Allemagne et de la Grande-Bretagne, doit choisir la voie de l'exploration des ressources nationales en huile et gaz non conventionnels.

- Reconnaître aux industries chimiques le statut d'entreprises gazo-intensives en réduisant les coûts par une fiscalité énergétique adaptée et de meilleures conditions d'accès au GNL.

- Développer la production de gaz issu des anciennes mines de charbon du nord et de l'est et du gaz « renouvelable » par biofermentation de la biomasse et méthanation du CO<sub>2</sub>.

C'est un appel fort à cesser l'inaction européenne en matière de stratégie industrielle et à rêver d'un scénario alternatif ; l'épuisement des ressources non conventionnelles aux États-Unis et l'exploitation en Europe des gaz et huiles de schiste redonnant un avantage de compétitivité à l'industrie chimique européenne... Chicche ?



**Jean-Claude Bernier,**  
le 25 août 2014

\* Petit rappel des unités :

1 TWh = 10<sup>9</sup> kWh = 10<sup>6</sup> MWh.

1 m<sup>3</sup> de gaz naturel ≈ 10 à 12 kWh (suivant son pouvoir thermique).

1 MWh ≈ 83 à 88 m<sup>3</sup> de gaz.

1 MBTu (10<sup>6</sup> British Thermal unit) ≈ 293 kWh ;

1 MWh ≈ 3,4 MBTu.



Forage d'huile de schiste. © Nightman1965/Fotolia.com.

### Index des annonceurs

Alfa Aesar	p. 67	EuCheMS	encart
BASF	4 <sup>e</sup> de couv.	KNF	p. 47
ChemPubSoc	p. 87	LHCEP	p. 52
CultureSciences-Chimie	p. 30	LSFC	p. 57
EDIF	p. 44	Ocean Optics	p. 41
EDP Sciences	p. 70, 84	Société Française du Vide	p. 49



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

# Vers un principe d'innovation

Claude Monneret



Dans le numéro de juin dernier, l'éditorial de *L'Actualité Chimique* évoquait les fondements du principe de précaution et comment, utilisé à tort et à travers, il s'est avéré un alibi contre tout changement, tout progrès, et en conséquence un frein à l'innovation et à la recherche elle-même. L'Assemblée nationale avait voté une résolution demandant expressément un éclaircissement sur les conditions d'utilisation de ce principe inscrit dans la Constitution et une organisation transparente de sa mise en œuvre...

Une nouvelle étape a été franchie lorsque le Sénat a adopté, en décembre 2013, une proposition de loi constitutionnelle visant à modifier l'article 5 de la Charte de l'environnement de 2005 qui rappelle les conditions de son utilisation, notamment « la mise en œuvre de procédures d'évaluation des risques » et « l'adoption de mesures provisoires et proportionnées afin de parer à la réalisation du dommage. »

Ainsi selon cette proposition, serait ajouté à l'article 5 le texte suivant : « Elles [les autorités publiques] veillent également à ce que la mise en œuvre du principe de précaution constitue un encouragement au développement de la connaissance, à la promotion de l'innovation et au progrès technologique. »

La Fabrique de l'industrie a réuni sur ce sujet en 2013 un groupe de travail composé d'industriels, de scientifiques et d'experts du développement durable. Comme le rapporte une note de la Fabrique parue le 8 septembre 2014 : « Il est apparu, au fil des auditions de nombreuses personnalités, que le problème venait moins du principe de précaution lui-même que d'une exigence de sécurité de plus en plus affirmée des consommateurs ou des concitoyens ainsi que d'une perte de confiance envers les institutions chargées d'assurer leur protection » [1].

Le constat est alarmant : la France est en déclin, en particulier en termes d'innovation, de productivité, de compétitivité et d'exportations. L'élaboration d'un principe d'innovation serait de nature à corriger ces faiblesses, longtemps masquées par une idéologie du progrès de moins en moins partagée par les citoyens, qui refusent OGM, gaz de schiste, nanos et autres ondes électromagnétiques, tout en voulant conserver les avantages qui y sont associés... Il en résulte souvent un désarroi des chercheurs devant cette nouvelle forme d'obscurantisme coloré de vert, semblable au rejet de l'imprimerie ou de la vaccination, car l'innovation est, aujourd'hui, souvent présentée et perçue comme source de pollution massive et de dégâts irréversibles.

L'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPESCT) a organisé voici peu – le 5 juin dernier – une audition publique sur « le principe d'innovation », ayant vocation à compléter le principe de précaution. En effet, comment répondre à ces interrogations légitimes, tout en soutenant les efforts d'innovation absolument nécessaires pour subvenir aux besoins d'une humanité de plus de 7 milliards d'individus ? Telle est la question majeure qui est posée.

Avec la publication du rapport de la Commission Lauvergeon, « Un principe et sept ambitions pour l'innovation », un concept nouveau avait pris forme et s'est imposé : le principe d'innovation, qui équilibre le principe de précaution pour proposer une politique ambitieuse, résolument engagée dans l'avenir, et pour montrer aux entrepreneurs que l'État soutient leurs initiatives. C'est cette démarche qui fut reprise dans cette journée d'audition.

L'initiative, soutenue par de nombreux parlementaires, dont Bernard Accoyer et Claude Bartolone, l'ancien et le nouveau président de l'Assemblée nationale, pourrait permettre de relancer les recherches scientifiques sur de nombreux sujets et conforter, voire restaurer, une compétence sur des « sujets sensibles », dont les applications industrielles nous sont, de fait, imposées, comme le prix du gaz !

Rien n'est plus dommageable que l'absence de débat. Or la recherche et l'innovation ne sont-elles pas le meilleur moyen de préserver notre modèle social, de garantir le bien-être des Français ? Dans la conjoncture actuelle, les citoyens ont un fort désir de sécurité, de réassurance, dont il faut bien évidemment tenir compte. Mais il ne faut pas confondre précaution et abstention. Un constat attristant est de voir la France reculer dans les classements des pays les plus innovants réalisés par l'Union européenne et l'OCDE, et de constater que notre pays est devenu au fil des années un pays suiveur.

Plusieurs ministres, parlementaires, dirigeants d'entreprise ont dialogué sur ces thèmes avec des représentants de la société civile et du Forum des politiques d'innovation au cours de quatre tables rondes. La première, animée par Anne Lauvergeon, a posé les bases d'un principe d'innovation.

L'innovation a besoin d'un temps long, rappelait-elle. Elle ne se limite pas à l'innovation technologique mais représente tout un écosystème, et elle peut être de la responsabilité de l'État (cf. aéronautique, villes du futur...). Elle nécessite bien souvent de la transversalité. Cette même transversalité avait été soulignée comme une condition de succès de l'innovation lors d'un colloque récent sur l'innovation thérapeutique organisé par les Académies des sciences, des technologies et de pharmacie.

Au cours de cette première table ronde, le Dr Daniel Rouach a évoqué son livre, *Israel Valley*, qui précise ce qu'est l'innovation en Israël – un prix Nobel de chimie en 2009, 2011 et 2013 ! –, soulignant qu'il est désormais possible d'avoir accès aux coulisses de l'écosystème high-tech d'Israël grâce au programme InnovNation accueilli par l'Université hébraïque de Jérusalem. Le programme est constitué de colloques et de visites sur le terrain permettant aux participants de découvrir le modèle israélien d'innovation et de création de start-up. Il s'adresse aux dirigeants d'entreprises, aux universitaires et aux hommes d'affaires français souhaitant se familiariser avec les entrepreneurs et entreprises leader en Israël en matière d'innovation.

Les tables rondes suivantes portaient sur les autres thèmes du principe d'innovation : un choix collectif et social, animée par Jean-Hervé Lorenzi ; l'économie du principe d'innovation, animée par Louis Gallois ; et enfin les fondements d'une charte de l'innovation, animée par Bernard Accoyer.

Il ressort de ces débats que dans la compétition internationale, l'innovation, dont dépend l'avenir même de notre structure sociale, de notre accès à la santé, à l'éducation et à nos retraites, est une priorité absolue, qu'il faut savoir prendre des risques – comme toujours c'est le rapport bénéfice/risque qui importe –, et qu'enfin la France a longtemps été pionnière en termes d'innovations, au moins via les grands programmes nationaux (nucléaire, TGV, aéronautique), mais perd peu à peu du terrain.

Devant l'éternel combat des anciens et des modernes et la remise en cause de la notion de progrès, par le développement, entre autres, de courants politiques qui entendent parfois en freiner l'évolution, l'adoption d'un principe d'innovation qui donnerait un cadre à l'action des futurs gouvernements est apparue comme une des règles fondamentales de fonctionnement de notre société. Dans



Réunion de l'OPECST à l'Assemblée nationale sur le principe de précaution.

notre pays, où la loi écrite a progressivement effacé la coutume, notamment après la Révolution a rappelé l'OPECST, il ne faut pas sous-estimer l'importance de l'écrit.

Que propose l'Office, en conclusion ? Un principe qui devra définir un cadre général de l'innovation en France, de l'action des pouvoirs publics et du développement des entreprises innovantes françaises. Il doit être à la fois protecteur pour les innovateurs qui ne doivent pas être étouffés, et pour la société qui doit savoir prendre en charge les risques inhérents au changement.

« Ce qui est écrit vaut souvent mieux que l'usage. »  
Affaire à suivre...

[1] [www.la-fabrique.fr/app/webroot/uploads/tiny/Resume\\_executif.pdf](http://www.la-fabrique.fr/app/webroot/uploads/tiny/Resume_executif.pdf)



**Claude Monneret**

est directeur de recherche émérite au CNRS\* et membre de l'Académie nationale de pharmacie.

\* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.  
Courriel : [claudio.monneret@curie.fr](mailto:claudio.monneret@curie.fr)

# Marie-Claude Vitorge, une chimiste pas ordinaire

Rose Agnès Jacquesy



Tous les membres de la Société Chimique de France (SCF) connaissent Marie-Claude Vitorge (ou « MCV »). Au-delà de ces quelques milliers d'amis (comme on dit sur Facebook), des milliers d'autres, des scientifiques, existent. Mais aussi ceux du monde du théâtre, comme le fut Laurent Terzieff, et bien d'autres...

Pour ce premier parcours d'une femme, c'est à un hommage à la curiosité, à l'enthousiasme, à la liberté de pensée, au dévouement à la communauté scientifique que je vous convie.

Marie-Claude Vitorge, 63 ans, a quitté la communication de la SCF le 30 septembre dernier. Elle a suivi un parcours universitaire plus ou moins classique à Paris VI, en chimie-physique, et en informatique appliquée – sa curiosité la déterminant à connaître un peu de la profession de son mari ! Cet apprivoisement précoce à un monde totalement nouveau lui a permis d'être à l'aise au cours d'une évolution qui en a « largué » plus d'un... DEA en 1975-76 en spectroscopie et structure, puis RMN au LASIR de Thiais, un laboratoire propre du CNRS ; elle y a découvert à brider son enthousiasme pour apprendre la rigueur, avec comme phrase fétiche « *ce qu'on a trouvé est peut-être juste.* » Elle y fait aussi la connaissance de Christian Brevard, ancien de chez Jean-Marie Lehn, pas encore prix Nobel (1980), et qui avait amorcé le rayonnement de la société Bruker [1].

Ces années-là étaient maigres, très maigres dans la recherche publique, et MCV, toujours entreprenante, a préféré pour pouvoir faire une thèse (1977-80) être recrutée comme technicienne au CNRS, niveau 1B. C'est ainsi qu'elle a pu rester au LASIR, où le directeur Delaye lui a révélé sa véritable vocation en lui demandant d'écrire un article sur la spectroscopie pour la revue *Techniques pour l'Ingénieur*.

## Les années PIRMAT-CNRS

À cette époque, le papier était roi, et le CNRS envoyait à tous ses personnels, la « *Lettre bleue* », contenant nombre d'informations, dont des appels à candidatures. Un peu saturée de spectres, MCV a répondu en 1984 à une annonce

pour un poste de secrétaire générale du PIRMAT, un des PIR (programmes interdisciplinaires de recherche) créé par le CNRS, qui multipliait les expériences et les innovations (qui peuvent exister, même dans l'administration de la recherche, qualifiées alors d'animations). Les PIR avaient pour vocation, comme l'indique leur sigle, de faire travailler ensemble des disciplines différentes sur des thématiques d'avenir, d'où le PIRMAT (matériaux), le PIREN (environnement), le PIROcéan... Le directeur du PIRMAT, Jean Hanus (qui à ses moments perdus chassait le papillon comme Mouhot le découvreur d'Angkor), a été séduit par la vivacité de MCV, quoique conscient de ses compétences limitées dans le domaine. Très vite, avec sa volonté et son plaisir à travailler dans ce nouveau contexte, elle a été capable de connaître toutes les personnalités du milieu, secteur public et secteur industriel. La grande industrie chimique française commençait juste à développer des collaborations avec le secteur académique (premier accord Rhône-Poulenc-CNRS en 1981) et le CNRS s'était doté d'un directeur de la valorisation, Jean-Jacques Duby, issu d'IBM. Le domaine des matériaux était alors en plein développement. MCV s'est épanouie dans ce rôle de « go-between » et a accompagné, voire a été à l'origine, de multiples nouveautés facilitant les échanges, les projets croisés, les prises de risque... et les premiers brevets mixtes.

C'est ainsi que le CNRS ayant créé les ATP (actions thématiques programmées) et le ministère chargé de la recherche ayant suivi cette voie également, MCV a négocié avec le dit ministère une action incitative (AIC) spécifique,

« Mise en forme, fatigue, rupture des matériaux ». Son originalité ? Un financement géré par le CNRS et distribué aux deux parties visées, académique et industrielle. Un sujet qui continue à alimenter de nombreuses découvertes, qui fut à l'origine d'un prix Nobel français (celui de Pierre-Gilles de Gennes) : le projet MiAM (milieux aléatoires macroscopiques, plus connus sous le nom de matières molles).

Durant cette même période, le CNRS lança bien d'autres initiatives impliquant spécifiquement – et financièrement – les industriels : les BDI (bourses pour thèses de doctorant-ingénieur), les GS (groupements scientifiques), les UMR, dénomination réservée aux laboratoires mixtes, paritaires en financement et nombre de chercheurs. Pour toutes ces actions, le département Chimie du CNRS, dont dépendait MCV et qui partageait avec le département en charge de la physique la tutelle du PIRMAT, était en pointe, et souvent inspirateur des réformes qui ont progressivement amené les chimistes, chercheurs et enseignants-chercheurs à, d'abord, accepter de faire état des travaux collaboratifs qu'ils menaient souvent avec une grande discrétion (cette situation a perduré dans d'autres disciplines !), puis de s'en prévaloir et d'en parler avec fierté. Par son attitude positive, entraînant spontanément l'adhésion de ses interlocuteurs, MCV n'a pas été étrangère à cette évolution !

## Les années Elf

Mais à force de lancer des aventures scientifiques avec les industriels de la chimie, est arrivé ce qui devait arriver. En 1989, elle a été débauchée par le directeur de la recherche et de l'innovation de la société d'État Elf-Sanofi, Claude Jablon. Pendant quatre ans, durée de sa mise à disposition par le CNRS, elle a été chargée du suivi des centres de recherche, de discuter avec leurs chercheurs pour identifier les points de blocage et de rechercher les laboratoires du secteur public susceptibles de les aider. Il n'y avait pas d'Internet, Google et autres systèmes informatiques ; pour cela, il fallait suivre la bibliographie, trouver les bonnes sources d'information et, par un réseau subtil d'indicateurs, être capable de répondre à cette attente multiforme. Durant ces années, Elf s'ouvrait au-delà de son métier de base, le gaz et le pétrole, en se diversifiant dans de nombreuses directions, et jusque dans les parfums, par absorption de PME. Le travail de MCV y gagnait en satisfaction de son insatiable curiosité, mais aussi en responsabilité et en difficulté. Le principe était quelque peu linéaire : la « production » venait voir le centre de recherche en disant « ça plante » ; le responsable du centre se tournait vers le secteur public *via* MCV en disant « ça ne converge pas ». Élégance du discours !

Cette prospection des compétences académiques s'est accompagnée d'une innovation, encore une ! MCV, débauchée du CNRS, a à son tour débauché des chercheurs. Ils venaient, en général un an ou deux, travailler dans un centre. Les universitaires étaient appréciés, d'une part parce que le directeur de recherche de la branche chimie de Elf (Atochem), Jean-Henri Blanc, était un universitaire « pur jus », d'autre part parce que, moins confortablement traités, ils savaient apprécier un contexte qui leur offrait des moyens et surtout un temps plein pour leurs travaux. Jeune directrice de recherche du CNRS, Christiane Taupin, venue au centre d'application de Levallois (CAL) pour lancer une nouvelle filière, y est restée sept ans ; auréolée des résultats acquis et revenue à Orsay, on lui a confié la direction d'un important laboratoire de physique. Les grands sujets industriels étaient



© L'Actualité Chimique/S. Bléneau-Serdel.

Gérard Férey, Igor Tkatchenko et Marie-Claude Vitorge, journée de remise des Grands Prix de la SCF, Marseille, mai 2011.

aussi le remplacement des peintures antifouling contenant des métaux lourds et interdites, car si elles protégeaient les coques de navire, elles ravageaient l'ostréiculture et la mytiliculture. Avec des conséquences encore plus graves, la recherche de substituts aux CFC répandus dans les réfrigérateurs comme dans les bombes aérosols du quotidien, mais qui étaient à l'origine du « trou d'ozone », a fait collaborer de multiples spécialités, jusque et y compris la chimie théorique et la modélisation.

Des bourses pour post-doctorants ont été créées par Elf pour faciliter le maillage entre la France et les États-Unis (accueil de Français aux États-Unis et d'Américains en France) et le système des VSNE (service national en entreprise) s'est développé.

Au milieu des années 1990, Elf et le CNRS fêtaient leur centième contrat !

Ce qui est intéressant, c'est que ces collaborations, parfois inattendues, ne se limitaient pas au domaine scientifique « dur », chimie et physique, mais intégraient sociologues et économistes notamment. Il s'agissait de recherche, mais aussi, au niveau des RH (ressources humaines), d'aider la maîtrise qui avait vieilli sur place et s'était formée sur le tas, et se trouvait confrontée à des techniciens jeunes, plus diplômés et mieux formés qu'eux. Un véritable défi alors que les usines se dotaient de machines-outils de plus en plus automatisées, informatisées, etc.

## Anakate

Ces quatre années passèrent très vite. Plutôt que de retourner au CNRS et riche de l'expérience acquise, MCV crée en 1993 sa propre société, Anakate, dont l'objectif était de trouver les bonnes personnes et les bonnes méthodes pour réussir la mise en contact des parties. MCV la facilitatrice a ainsi signé des contrats avec Elf bien sûr, mais aussi avec la RATP, Renault, la SNCF, EDF et bien d'autres, sa qualité principale étant, peut-être, sa connaissance des deux milieux et de leur fonctionnement, et ainsi de faire connaître aux industriels ce qui était possible en matière de collaboration, notamment les diverses modalités d'échange et d'accueil de chercheurs. En 2000, la société Total (qui avait absorbé Elf) devient un contractant industriel important d'Anakate à parité avec la Société Chimique de France (SCF).

## « Dans la vie, il faut choisir : être quelqu'un ou faire quelque chose »

Cette phrase célèbre de Jean Monnet s'applique, avec quelques nuances, à mon amie Marie-Claude Vitorge... Même si cet encart pourrait être qualifié par certains d'hagiographique, il n'est qu'un tribut admiratif à la longue amitié qui nous lie depuis que j'ai fait sa connaissance au PIRMAT en 1988.

Dans sa vie, elle a, dans une ombre qu'elle revendique, fait tellement de choses qu'elle est devenue quelqu'un pour ceux qui, comme moi, sont attachés à la vie et la promotion de la chimie et des chimistes. Je n'ai rien à ajouter au texte d'Agnès Jacquesy quant à son parcours professionnel. Il est très éclairant.

J'ai plus envie de témoigner de la femme, de l'amie qu'il faut enfin découvrir, au moment où elle s'éloigne. Marie-Claude ? Un condensé d'énergie, de conviction et de foi en l'Homme, au service de tous, jeunes ou moins jeunes, sans distinction, pour peu qu'ils aient envie de chimie. Marie-Claude ? Une femme de passion, une femme libre, prête à tout pour tenter une nouvelle aventure qui corresponde à ses souhaits du moment. Et elle en a eu, des souhaits ! Elle les a tous réalisés, dans les domaines les plus divers, sans jamais avoir été tentée, comme beaucoup, par un quelconque plan de carrière. « *Dans la vie, il ne faut faire que ce que l'on aime, sans se préoccuper du reste* » dit-elle souvent. Mais, dans notre sphère, tout ce qu'elle a fait était centré sur la chimie et les chimistes, avec passion, en particulier avec et pour les jeunes. Elle les adore et met toute son énergie à les aider. Il n'est que de voir avec quel sourire elle apprend aux jeunes à faire un CV, son enthousiasme communicatif. Il n'est que de voir ses incitations fortes à créer les clubs de jeunes à la SCF dans toutes les régions. Difficile de résister à la tornade ! Sa force de conviction fait le reste.

Elle pétille d'idées et de propositions nouvelles. Quand elles sont acceptées, son obstination devient alors sans égale. Il faut faire vite et bien ! Dès lors, vous êtes soumis à une pression constante. Elle agace parfois ; elle réussit toujours. Le premier exemple, ce fut *SCF Info* dont chaque lecteur se régale. Le dernier ? L'exposition « Regards sur la chimie ». Elle a été à l'origine de l'idée, a choisi les thèmes, trouvé les photographes capables de la réaliser selon ses vœux, organisé les lieux de présentation. Résultat ? Depuis 2011, l'exposition continue avec succès sa tournée hexagonale... Quelle plus belle promotion de la chimie aux yeux de nos concitoyens ? Et ce n'est pas la seule dont elle aura été responsable...

Mais il existe aussi une Marie-Claude privée, dont je parlerai peu pour ne pas froisser sa pudeur. Une mère poule, une grand-mère chaleureuse (c'est un mot qui lui va bien !), une passionnée de théâtre (elle en fait à ses moments « perdus »), une amoureuse folle de la montagne où, en famille, elle se ressource... C'est aussi une femme aux opinions tranchées, voire tranchantes vis-à-vis de ceux qui la déçoivent ! C'est une femme vraie, de celles dont Aragon disait qu'elles étaient l'avenir de l'Homme... Quel dommage qu'elle s'éloigne ! J'aurai au moins eu le privilège d'être de ses amis.

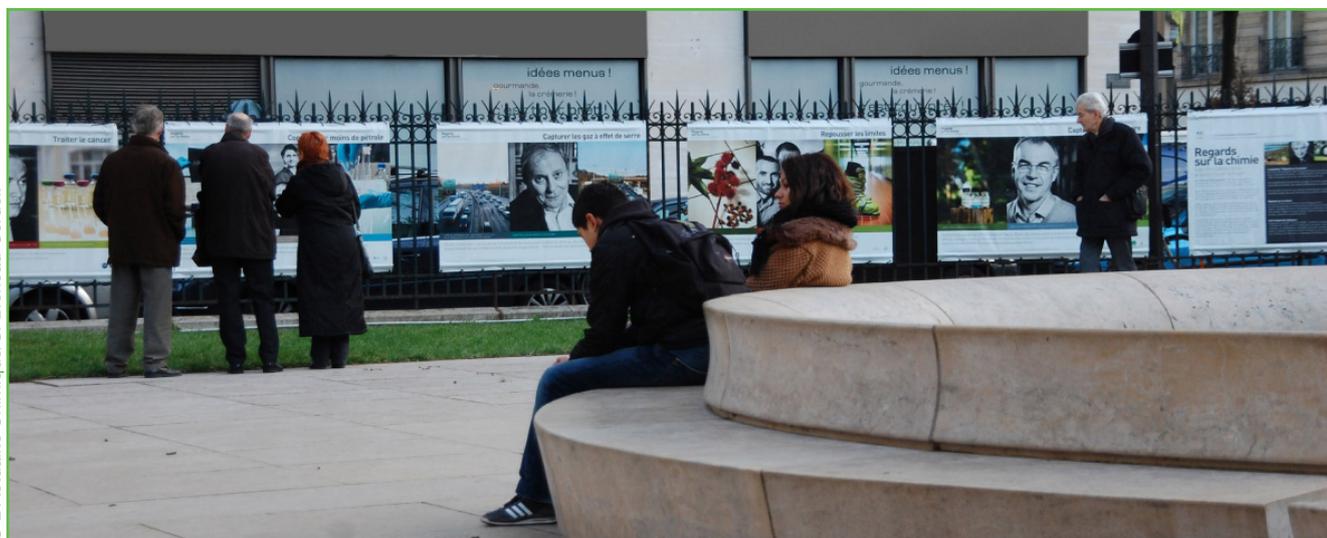
Gérard Férey

## Les années SCF

Le contrat avec la SCF donnait à Anakate, c'est-à-dire à Marie-Claude, à raison de trois jours par semaine, la responsabilité de la communication, dans toutes ses dimensions. Pour toutes ses actions, elle a bénéficié du soutien d'Igor Tkatchenko (alors vice-président de la SCF), qu'elle tient à remercier. D'abord une forme active, la lettre d'information, *SCF Info en ligne*, envoyée sur les ondes tous les quinze jours ; en complément, une forme passive, le site web, ouvert en 2000. Le nombre de connexions sur ce dernier est une donnée éclairante : 10 000 connexions en janvier 2010,

et 40 000 en janvier 2014 ; un maximum observé durant l'été 2014 avec 2 302 connexions/jour, et une moyenne de 1 095 connexions/jour. Cet engouement résulte de la richesse des informations mises en ligne, comme les éditions successives des données industrielles pilotées par Jean-Louis Vignes [2], ou la monumentale histoire des polymères par Jean-Marie Michel qu'elle a accompagné [3].

La bourse à l'emploi, créée par Nicole Leray, a été un très grand succès pendant plus de dix ans. Il correspondait à une nécessité et une urgence, car l'APEC n'avait pas bien perçu les spécificités de la chimie. Depuis cinq ans environ, toutes les institutions, quelle que soit leur taille, se sont construit



© L'Actualité Chimique/S. Bléneau-Serdel.

Inauguration de « Regards sur la chimie » sur les grilles du Musée du Cnam, Paris, décembre 2011.

des bourses à l'emploi, rendant celle de la SCF moins sollicitée. L'aide à la rédaction de CV et les conseils à la présentation des candidats à l'embauche s'est développée. Consciente de l'importance de la relation de proximité dans ce domaine, MCV a lancé en 2014 l'idée de créer un responsable emploi dans chaque région. Les actions de formation, comme l'accueil en stage « communication » de jeunes chimistes (un à deux par an), sont un complément nécessaire dans l'activité de MCV, friande de contacts humains. Une réussite, puisque plusieurs d'entre eux ont été recrutés par des services « com » de prestigieuses institutions (CEA, IN2P3, AFP, Info Chimie...).

En 1999, Andrée Marquet ayant créé une commission Chimie et Société à la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, MCV y a été correspondante pour l'Île-de-France et s'y est beaucoup impliquée. Mais c'est surtout l'opération « Chimie et Terroir », une idée de Lydie Valade, maintenant présidente de Chimie et Société, qui a stimulé son imagination et développé sa créativité. Cette action a l'originalité d'amener la chimie auprès des collégiens, des lycéens et du grand public dans des villes moyennes sans centre universitaire important. Elle était là aussi lors des journées Science en fête, aux rencontres du Village de la Chimie, etc.

Mi girl scout, mi meneuse de revue, Marie-Claude n'a eu de cesse, avec une grande réussite, de monter des projets dont l'objet était la promotion de la chimie à tous les niveaux, et sous toutes les formes imaginables. Dans cette période où se multiplient les attaques contre la chimie à coups de slogans, dans les livres, les journaux, la télévision et autres médias qui veulent de l'audience, elle a placé son enthousiasme aussi bien dans les colloques SCF (2000, 2002, 2005, 2007), que dans la production d'un livre, puis d'un CD SCF sur l'histoire de la catalyse (2004 et 2007).

À l'occasion des 150 ans de la SCF en 2007, elle a contribué à l'ouvrage consacré aux présidents de la SCF dirigé par Laurence Lestel [4].

Dès 2005, elle avait lancé l'idée de « Regards sur la chimie », une exposition sur les grandes réalisations de la chimie, qui sera opérationnelle en 2011 pour l'Année internationale de la chimie (AIC), et réclamée et promenée à travers la France entière. Pour l'AIC, elle a participé à l'évaluation des multiples dossiers soumis pour financement par les régions, aux actions, concours divers, aux sites officiels de l'AIC et du centenaire du Prix Nobel de chimie de Marie Curie... Par ailleurs, des « goodies » comme on les nomme actuellement, ont toujours été pensés et réalisés sous son



« Maker Faire », Paris, 21-22 juin 2014, avec Chimie et Société et les ChaDocs.

contrôle : tapis d'ordinateur décorés du tableau périodique, cartes postales, clés USB, sacs, stylos, etc.

Pour les enseignants, elle a été présente, ô combien, lors des Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC), et s'est impliquée dans toutes les actions, notamment Actions Science, dans les réflexions pluridisciplinaires avec mathématiciens et biologistes, et avec l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) sur le désintérêt pour les études scientifiques.

Toujours plus, auprès des industriels, des ministères, et autres financeurs potentiels, avec son bâton de pèlerin, elle est allée frapper aux portes pour financer toutes ces actions, actions qui, précise-t-elle, n'auraient pu être menées à bien sans un travail d'équipe au sein de la SCF.

Ce parcours de chimiste est exemplaire à bien des égards, par la passion que Marie-Claude a toujours mise dans tous les aspects de son activité multidimensionnelle, une passion au service de la chimie et des chimistes, jeunes comme confirmés, pour que notre science fasse parler d'elle dans ses aspects les plus positifs, en particulier dans le grand public.

- [1] Jacquesy R.A., Christian Brevard et l'aventure Bruker, *L'Act. Chim.*, 2014, 386, p. 21.
- [2] [www.societechimiquedefrance.fr/fr/sur-les-produits-chimiques-et-materiaux.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/sur-les-produits-chimiques-et-materiaux.html)
- [3] Michel J.-M., *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, [www.societechimiquedefrance.fr/fr/preambule.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/preambule.html)
- [4] Itinéraires de chimistes. 1857-2007 : 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SCF, L. Lestel (coord.), SFC/EDP Sciences, 2008.



**La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?**  
**Parlez-en autour de vous,**  
**et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !**

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>

# La Fédération Gay-Lussac et *L'Actualité Chimique* réunies pour un numéro spécial « La chimie et la ville de demain »

Anouk Galtayries, Jean Louis Halary et Igor Tkatchenko

Concevoir la ville de demain : vaste propos ! Il s'impose pour relever les défis économiques et sociétaux de notre temps. Les chimistes, par leur intérêt constant pour améliorer le bien-être de la société et par l'étendue de leurs compétences, contribuent naturellement aux réflexions sur ce sujet. Ce constat a conduit Jacques Prost, membre de l'Académie des sciences et co-président avec Valérie Cabuil du comité d'organisation du 4<sup>e</sup> Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (FGL), à proposer pour thème : « La chimie et la ville de demain ».

Ce numéro de *L'Actualité Chimique* a été construit sur la base d'une sélection d'articles, réalisée par les coordinateurs, à partir des communications invitées, orales et par affiche présentées lors de ce colloque organisé à Paris – à Chimie ParisTech et ESPCI ParisTech – du 4 au 6 décembre 2013, dans le cadre de la célébration du 25<sup>e</sup> anniversaire de la création de la FGL.

Avant de présenter brièvement le contenu du numéro, il peut être intéressant de préciser à l'ensemble des lecteurs ce qu'est la FGL, et dans quel esprit et sous quel format sont organisés ses colloques Recherche.

La FGL regroupe 19 écoles françaises de chimie et de génie chimique, la Société Chimique de France, l'Union des Industries Chimiques et l'Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes. Ses principales missions et réalisations sont rappelées dans l'*encadré* par son actuel président, Jacques Mercadier, directeur de l'ENSGTI Pau.

Les laboratoires de recherche des écoles de la FGL sont le plus souvent membres d'unités de recherche mixtes avec l'Université, le CNRS, l'Inserm... Les écoles de la FGL présentent un potentiel de recherche très important pour notre pays. Les statistiques indiquent que, toutes écoles confondues, la FGL produit chaque jour une thèse et six articles dans des revues à comité de lecture, et trois à quatre brevets chaque semaine.

Dans ce contexte, il est facile à la FGL, avec l'appui très efficace de son groupe Communication dirigé par Christine Legrand (CPE Lyon), d'organiser régulièrement un colloque Recherche sur des thèmes fédérateurs de ses travaux. Le 4<sup>e</sup> Colloque Recherche fait suite à ceux tenus à Clermont-Ferrand en décembre 2005 (« Polymères »), Rennes en décembre 2008 (« La chimie du et pour le vivant ») et Strasbourg en novembre 2011 (« Chimie pour

un développement durable »), et précède celui de Montpellier prévu en janvier 2016 (« Chimie du végétal »).

Le format de ces colloques présente l'originalité de s'appuyer sur les communications, orales ou par affiche, données par des doctorants. Ainsi, chacun se voit offrir une occasion unique de présenter et discuter ses travaux devant une audience multidisciplinaire dans les spécialités de la chimie et des procédés, constituée à la fois de ses pairs, de chercheurs académiques ou industriels de réputation internationale, et de représentants des partenaires institutionnels et de sociétés savantes.

Ce dernier colloque a connu un vif succès en réunissant 226 participants, dont 78 doctorants des 19 écoles FGL (pour 24 présentations orales et 54 par affiche), 7 conférenciers invités plénières et 30 étudiants de master intéressés par une poursuite d'études en doctorat. Il a bénéficié du soutien de nombreux organismes et sociétés [1].

Dès que le projet de numéro spécial de *L'Actualité Chimique* a pris corps (au lendemain du colloque), il a été souhaité de tenter une expérience originale, très différente de celle du numéro de février-mars 2010, qui avait déjà donné lieu à une collaboration fructueuse entre la Société Chimique de France et la Fédération Gay-Lussac [2]. Les coordinateurs et la Rédaction du journal ont coopéré au quotidien pour



Ouverture du 4<sup>e</sup> colloque par Jacques Mercadier et les deux co-présidents du comité d'organisation, Valérie Cabuil (directrice de Chimie ParisTech) et Jacques Prost (directeur de ESPCI ParisTech).



La Fédération Gay-Lussac (FGL) regroupe les écoles françaises de chimie et de génie des procédés. C'est une originalité dans le paysage de l'enseignement supérieur français : des établissements du même domaine, et donc concurrents, qui se réunissent pour discuter entre eux. Mais plus que cela, qui travaillent ensemble :

- 250 des 1 600 diplômés de nos écoles sont issus des classes préparatoires intégrées que nous avons commencé à créer il y a vingt ans à Rennes et Lille pour commencer, puis à Clermont-Ferrand,

Strasbourg, et aujourd'hui à Pau.

- 25 et bientôt 40 ou 50 de nos élèves proviennent chaque année du programme que nous avons bâti ensemble avec la East China University of Science and Technology de Shanghai. Ils seront rejoints dans quelques années par ceux de Beijing University of Chemical Technology avec qui nous venons de signer un protocole d'accord.

- Chaque année, quelques dizaines d'élèves en dernière année de formation ingénieur peuvent réaliser une mobilité au sein des écoles de notre fédération pour aller suivre les options qui leur semblent les plus en phase avec leur projet professionnel.

Il faut dire aussi que les écoles de la FGL ont su résoudre bon nombre de questions de société. En effet, elles n'ont pas attendu qu'on parle de parité pour accueillir des jeunes femmes en grand nombre. Elles forment depuis longtemps les 20 % de docteurs que les pouvoirs publics appellent aujourd'hui de leurs vœux. Pas pour respecter des quotas ou pour alimenter leurs laboratoires, mais parce que les industries qui embauchent nos diplômés les réclament. Et la mixité sociale n'est pas un alibi ou un outil de communication, c'est une pratique quotidienne : au-delà des 30 à 40 % de boursiers qui composent nos cohortes, nous admettons des bacheliers technologiques et des élèves issus des classes d'adaptation des techniciens supérieurs depuis plus de vingt ans.

Il ne semble enfin pas inutile de rappeler aujourd'hui que nos écoles d'ingénieurs, non seulement forment des diplômés qui s'insèrent, pour 75 % d'entre eux, en moins de deux mois sur le marché du travail, mais en plus conduisent une recherche de haut niveau, en quantité comme en qualité. Ce numéro de *L'Actualité Chimique* est là pour le rappeler. Il traite donc de la chimie et la ville de demain. Si cette alliance de mots peut paraître « étrange » au premier abord, il n'en est rien : des peintures naturelles au stockage de l'énergie, de la purification de l'air intérieur aux nouveaux matériaux de construction, de l'utilisation optimale de l'énergie solaire à l'analyse de l'eau, le génie des procédés et la chimie sont incontournables pour bâtir une ville plus propre, plus sûre, moins énergivore, et donc garante de la santé des hommes et d'un développement durable.

La Fédération Gay-Lussac est née il y a vingt-cinq ans de l'inspiration géniale de quelques précurseurs ; c'était alors un « think tank » de directeurs d'écoles qui échangeaient leurs idées sur l'avenir de leurs écoles. Vingt-cinq années plus tard, ce numéro spécial est là pour montrer que la fédération est encore et toujours à la pointe de la recherche en chimie comme en génie des procédés.

Je ne saurais terminer cette courte présentation sans remercier tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce numéro spécial : les contributeurs, les doctorants, nos partenaires institutionnels et professionnels, mais aussi le Bureau de la FGL, le comité d'organisation du colloque et les coordonnateurs de ce numéro, Anouk Galtayries, Jean Louis Halary et Igor Tkatchenko, avec l'appui efficace de la Rédaction de la revue.

**Jacques Mercadier**  
président de la FGL

aboutir à ce numéro « atypique », d'un nombre de pages de 50 % supérieur à l'habitude.

Le rôle des coordinateurs de ce numéro, en collaboration étroite avec Agnès Jacquesy, rédactrice en chef, a été de sélectionner 27 contributions parmi les 85 possibles pour constituer ce dossier. Plus que la qualité – en général très bonne – des travaux présentés, les éléments essentiels pris en compte dans le choix effectué ont été l'adéquation aux problématiques de la chimie et la ville de demain, et la volonté d'associer au projet l'ensemble des écoles de la FGL.

L'entrée en matière reprend trois conférences invitées sous la forme d'un entretien avec un architecte, de réflexions d'un spécialiste des matériaux et d'une présentation de la ville comme un laboratoire de toutes les chimies.

Sont ensuite présentés 24 articles de doctorants, dont les cinq primés à l'issue du colloque (deux communications orales et trois par affiche). Ils sont regroupés selon les cinq mots clés suivants : matériaux, énergie, santé, analyses/dépollution, chimie durable.

Il est clair qu'ainsi constitué, le dossier « La chimie et la ville de demain » n'est pas un tour d'horizon exhaustif du sujet, mais un témoignage de la vitalité de la recherche des écoles FGL dans le domaine, au travers de la contribution de jeunes chercheurs ayant reçu une formation à et par la recherche.

Comme le colloque, le dossier vise à donner la part belle aux doctorants. Dans leurs articles, seules leurs photos sont présentées et le nombre de leurs encadrants co-auteurs a été limité à un maximum de quatre. Les coordinateurs et la Rédaction de *L'Actualité Chimique* tiennent à remercier les 24 doctorant(e)s (et leurs encadrants) qui ont tous répondu favorablement à l'invitation à participer à ce dossier. Ils ont montré leur capacité à rédiger des articles de qualité en quelques semaines – une charge qui, pourtant, venait souvent en parallèle à la rédaction de leur manuscrit de

doctorat – et à éventuellement amender leurs textes en fonction des commentaires des experts désignés par la Rédaction. Félicitations et encore merci à eux !

Faire le pari de préparer en quelques mois un numéro de la revue mettant en jeu une trentaine d'articles, pour la plupart de doctorants, était pourtant une gageure et, somme toute, un exercice inédit pour la rédactrice en chef et son équipe rédactionnelle. Il appartient aux lecteurs de juger de l'intérêt et de la pertinence de l'exercice, mais nous tenons dès à présent à exprimer un chaleureux et amical remerciement à Agnès, Séverine et Roselyne pour leur contribution à la réussite de cette nouvelle collaboration.

[1] Soutiens du colloque « La chimie et la ville de demain » : BASF, Chaire ParisTech Ingénierie Nucléaire, ChemParc, Chimie ParisTech, Centre National de la Recherche Scientifique, ESPCI ParisTech, Fédération Gay-Lussac, Fondation de la Maison de la Chimie, l'Oréal, Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Pôle de compétitivité Elastopôle, Saint-Gobain, Société des Amis de l'ESPCI, Société Chimique de France, Société Française du Vide, Solvay, Total, Union des Industries Chimiques, Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes.

[2] « Chimie et développement durable : l'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac », *L'Act. Chim.*, 2010, 338-339.



**Anouk Galtayries**, maître de conférences HDR à Chimie ParisTech, présidente de la Société Française du Vide, et **Jean Louis Halary**, professeur émérite à l'ESPCI ParisTech, ont été les direc-

teurs opérationnels du colloque « La chimie et la ville de demain ».

**Igor Tkatchenko**, secrétaire général de la Société Chimique de France, a suivi l'ensemble des séances du colloque.

\* Courriels : anouk.galtayries@chimie-paristech.fr ; jean-louis.halary@espci.fr ; secretaire-general@societechimiquedefrance.fr

# Entretien avec l'architecte Jean-Paul Viguier



Portrait de Jean-Paul Viguier.  
« [...] je ressens une sorte de connivence intellectuelle entre architecture et chimie. »

Jean-Paul Viguier, architecte de renommée internationale, auteur de nombreuses réalisations prestigieuses [1] et membre de l'Académie d'architecture, est l'un de ces hommes qui ont su marier chimie et architecture en utilisant les progrès de la science des matériaux au bénéfice de projets architecturaux révolutionnaires. Dans le droit fil d'un article qu'il a publié dans *La chimie et l'habitat* [2], Jean-Paul Viguier a illustré son approche dans la conférence d'ouverture du colloque FGL. Il a ultérieurement accepté de dialoguer sur un ton très libre et personnel avec

Anouk Galtayries et Jean Louis Halary, directeurs opérationnels du colloque, et de répondre de façon détaillée aux multiples questions suggérées par sa présentation très remarquée, entretien qui fonde ce texte.

## La richesse d'un dialogue architecte-chimiste

### Pourquoi vous mettez-vous volontiers à l'écoute de chimistes ?

La chimie est au cœur de l'habitat. Elle illustre la mise à l'épreuve de la matière et fournit des clés essentielles à l'assemblage des matériaux. De toutes les sciences, la chimie est l'une des disciplines les plus intéressantes pour moi. Alors que les contacts avec les mécaniciens par exemple font partie de mon quotidien professionnel, je ressens une sorte de « connivence intellectuelle » entre architecture et chimie. Avec les chimistes organiciens, nous partageons les mêmes objectifs de création, parfois de « faire de l'art pour l'art ». D'une manière générale, je ressens que faire de la chimie, c'est regarder la matière pour apercevoir ce qui ne se voit pas. Les uns et les autres, nous avons beaucoup de moyens, en particulier informatiques, pour aider à la conception, mais rien ne remplacera un être humain avec un simple crayon et beaucoup de créativité et d'ingéniosité.

## La formation d'un architecte

**Avant d'aborder les questions plus techniques, restons encore sur votre ressenti. Dans votre cursus de formation, il y a l'École Nationale Supérieure des Beaux-Arts de**

**Paris, mais aussi votre épisode américain avec un passage par Harvard et le Massachusetts Institute of Technology (MIT). Quelles leçons tirez-vous de cette expérience originale de formation ?**

Au MIT, les laboratoires sont ainsi répartis qu'il y a des « frottements » permanents, des échanges entre les disciplines qui se côtoient physiquement sur le campus. C'est parce que le département d'architecture se trouve à côté du département de génie électrique qu'il y a eu la naissance de l'outil CAD (« computer aided design »). En France, les laboratoires sont soigneusement séparés. Il n'y a pas de place pour le hasard dans la créativité. À bien y réfléchir, l'interdisciplinarité constitue d'une part la base de ma culture mais également un fondement de ma vie sociale : mes meilleurs amis ne sont pas forcément des architectes ! À cet égard, je me souviens avec émotion de mes échanges avec Georges Charpak, devenu mon voisin peu après l'obtention du prix Nobel de physique : c'était fascinant, en l'écoutant, de regarder les montages qu'il construisait, de voir comment, avec des outils simples, on pouvait encore envisager des avancées dans la connaissance scientifique.

Je perçois la chance qu'ont les étudiants de vos écoles de la FGL de faire de nombreux stages professionnels tout au long de leur formation et d'avoir souvent des sujets de doctorat en lien direct avec l'industrie. Dans la formation des jeunes architectes français, je recommande d'envisager de manière analogue un nouveau rapport au métier, avec des stages articulés à la formation théorique et l'invitation de professionnels à l'école. Dans le schéma actuel, il y a une solide formation théorique, et puis, l'Ordre des architectes a confié la formation au métier aux agences privées (cabinets d'architecte). Pendant six mois, les futurs architectes préparent une habilitation à exercer la maîtrise d'œuvre en son nom propre (HMONP) dans une agence sous convention, avec un tuteur école qui ne s'implique quasiment pas. À l'Université d'Harvard où j'ai étudié, certes le prix d'inscription était très élevé, mais ensuite, on était au contact de célébrités mondiales des différentes disciplines ; on travaillait en groupe-projets pendant une semaine par exemple, côte à côte avec les grands architectes du moment.

## Les progrès des bétons

**Enchaînons sur l'évolution des performances des matériaux de construction. Tout d'abord, quelle est la situation dans les bétons ?**

Les bétons constituent un domaine d'excellence en France : c'est une matière à modeler, qui possède d'immenses qualités plastiques. Les bétons et les aciers sont utilisés de façon différente aux États-Unis et en Europe. Outre-Atlantique, pour réaliser une belle surface, on prend du béton et, pour une utilisation courante, on prend de l'acier. C'est plutôt l'inverse chez nous ! La compréhension des phénomènes physico-chimiques associés à la « prise » des ciments et, corrélativement, l'optimisation des additifs présents

dans les formulations ont permis de faire d'immenses progrès, en particulier en matière d'amélioration de leurs propriétés de résistance. Couplée à ces progrès chimiques, la mise à disposition de modèles de calcul rapides et fiables a permis de réduire les surdimensionnements, autrement dit l'épaisseur des structures. En vingt ans, la quantité de béton utilisée a pu être divisée par un facteur 2. Ainsi, en concevant la tour Majunga qui vient d'être inaugurée dans le quartier de La Défense à Paris (figure 1), j'ai souhaité que l'on utilise le moins possible de matière. C'est un progrès important au plan économique comme à celui du respect de l'environnement. La contrepartie est que le chantier est beaucoup plus compliqué. Plusieurs types de bétons sont employés selon les applications. Il faut calculer davantage à chaque endroit de la construction, la formation moyenne des personnes présentes sur le chantier est supérieure à ce qu'elle a pu être dans un passé récent. Pour aider à la conception, l'architecte dispose de surcroît d'un outil très pratique pour faire la synthèse 3D de tous les plans (plomberie, électricité, aérations, etc.) : il s'agit du BIM, acronyme pour « building intelligent model ».

## L'utilisation des marbres réhabilitée

**On voit encore souvent tomber des habillages de façade en marbre. Qu'en pensez-vous ?**

Le marbre a été posé sous forme de plaques de 3-4 cm d'épaisseur tenues par deux tiges verticales. Le marbre est une matière inerte qui ne doit pas se déformer. En fait, quand on fait un trou dans le marbre pour laisser passer la tige de fixation, on permet la pénétration de l'humidité vers le cœur de la plaque. Un second facteur, agréable à souligner en cette Année internationale de la cristallographie [3], est que le marbre possède une certaine « mémoire de forme ». Il est susceptible de se « détendre » sous pression atmosphérique pour relaxer une partie des contraintes internes qu'il a accumulées lors de sa formation géologique. Le marbre employé dans le

bâtiment provient ordinairement de carrières de la région de Carrare, en Italie. Au fur et à mesure de son emploi, il est prélevé dans des couches de plus en plus profondes, se trouve donc dans un état plus contraint, ce qui accroît les risques de flambage puis de chute des plaques après pose. Pour continuer à utiliser le marbre, l'idée a été de changer la technologie de la pose en laissant la plaque « respirer » sur un système de coulisse métallique, et à utiliser du marbre extrait de carrières beaucoup moins profondes, telles celles disponibles en Grèce. J'ai pu vérifier que cette solution donnait satisfaction.

## Des poutres de structure en verre

**Vous êtes allé jusqu'à utiliser du verre, matériau réputé très fragile, pour faire des éléments de structure. Est-ce que ça marche ?**

Oui, j'ai implanté des poutres en verre pour la réalisation des Atrias du siège de France Télévisions à Paris en 1998. Relever ce défi a supposé d'une part de s'intéresser de très près aux procédés de fabrication (encore des ingénieurs chimistes à l'œuvre !) et d'autre part de démontrer expérimentalement la tenue des pièces. En effet, dans le cas du verre, les spécialistes ne savent pas faire un calcul de résistance pertinent. Dans ses laboratoires de recherche, l'industriel producteur du verre a effectivement prouvé, par des essais expérimentaux, la faisabilité du projet qui a été ensuite mise en œuvre avec succès.

Permettez-moi, au passage, d'insister sur l'intérêt de l'approche expérimentale, qui tient tant au cœur des scientifiques et s'est révélée incontournable dans mon exemple précédent. Aux États-Unis, j'ai vu de futurs architectes pratiquer un essai *in situ* de flambage d'un poteau. Quand ils écrivaient ensuite le calcul correspondant, je vous assure qu'ils comprenaient parfaitement ce qu'ils faisaient.

## La place des polymères

**L'emploi des polymères « explose » dans la vie de tous les jours et on sait bien que cette tendance se retrouve aussi dans différents éléments des bâtiments : volets et huisseries, éléments de plomberie, enduits, revêtements... Qu'en est-il de leur emploi comme éléments de structure ?**

Laissez-moi commencer par l'exemple du Pavillon de la France de l'exposition universelle de Séville (Espagne), que j'ai eu l'honneur de construire (figure 2). Une difficulté était la conception du toit de 50 mètres de côté implanté à 15 mètres de hauteur. Je l'avais dessiné comme étant une surface plane/horizontale, qui devait donner l'impression d'être « dématérialisée », donc avoir une épaisseur très faible, et être construite dans une matière très légère et très résistante. Pour répondre au cahier des charges de ce toit, je me suis tout d'abord tourné vers les industriels de l'aéronautique de notre pays : ils ont construit un prototype en composite organique/carbone totalement conforme à mes rêves. Cette solution polymère n'a malheureusement pas été retenue en raison de son coût prohibitif – une quarantaine de millions de francs sur un budget total de 130 millions. La solution alternative retenue finalement fit encore appel, pour partie, à des polymères, avec en dessous en carbone, des poutrelles métalliques à inertie variable et un simple liner de piscine, à base de poly(chlorure de vinyle), de couleur bleue pour fermer le toit. Vu du sol, ce dais apparaissait aussi mince qu'une feuille de papier à cigarette ! Cette structure qui avait été construite pour être provisoire (le temps de l'exposition) existe encore aujourd'hui. Moyennant certaines transformations, elle est devenue une construction permanente...



© Takuji Shimmura.

Figure 1 - La Tour Majunga (Paris La Défense).



© Véronique Paul.

Figure 2 - Le pavillon de la France à l'exposition universelle de Séville en 1992.

Un second exemple touche au Pôle de commerces à Lyon Confluence, implanté très récemment (2012) le long de la Saône sur une superficie de 2 hectares. Ici, pas question de tôle dans le décor de ce nouveau quartier innovant pour faire le toit du centre commercial ! Je me suis tourné vers un polymère fluoré, constitué de poly(tétrafluoroéthylène) et de polyéthylène, produit par la société DuPont de Nemours, qui avait déjà été utilisé par les architectes Herzog et De Meuron pour le stade Allianz Arena à Munich. Ce matériau se présente sous forme de lés semblant être « cousus » entre eux pour former des coussins, qui sont gonflés avec un simple ventilateur.



© Takuji Shimmura.

Figure 3 - Détail du centre commercial Confluence à Lyon.

Pour l'anecdote, j'ai retenu la disposition en zigzag, en me remémorant le gain de résistance que prenaient mes pantalons en jean quand j'étais enfant, si ma mère faisait des réparations en opérant ainsi. Des LED insérées dans la toile translucide permettent d'obtenir de sympathiques effets de lumière à la nuit tombée (figure 3).

L'évocation de ce centre commercial lyonnais d'une conception probablement unique au monde offre également l'occasion de dire un mot sur l'utilisation du bois dans les projets architecturaux. Après tout, le bois peut être considéré comme un matériau composite formé de chaînes polymères de différentes natures chimiques. À Confluence, il a été fait appel au bois à des fins esthétiques pour réaliser différents coffrages de boutiques. On peut aussi utiliser des bois à lames croisées (CLT) ; ils sont façonnés en Autriche par assemblage et collage. Le principal problème du bois, c'est qu'il faut le vernir régulièrement ou l'enduire de l'azures spéciales.

## Les questions énergétiques dans la ville de demain

**Merci de ce rapide tour d'horizon des matériaux. Un dernier point, non le moindre, quand on pense à la ville de demain : sur quels aspects porte la réflexion de l'architecte au regard des questions énergétiques ? Quelles interactions possibles avec notre communauté voyez-vous se dessiner ?**

Le désir d'économiser le sol pour bâtir, conjugué à l'accroissement de la population urbaine, conduisent à une densification de la ville. Mais cette seule densification ne suffit pas à garantir une ville meilleure, permettant une vie heureuse et épanouie professionnellement et socialement. Pour cela, il faut que le rapprochement des différentes fonctions nécessaires au fonctionnement de la ville permette une certaine forme de synergie, d'échanges qui répondent aux sollicitations des habitants. Le concept de « Smart City » figure le tissu urbain selon une matrice interactive qui permet aux différentes fonctions urbaines de « communiquer » les unes avec les autres. Ainsi, la traditionnelle vision « solitaire » des éléments urbains est abandonnée au profit d'un système complexe qui invite les bâtiments, les fonctions, les équipements et le service à échanger les uns avec les autres : un parking de bureaux vide le week-end sera utilisé par les clients des commerces ; les rejets de calories, provenant de pompes à chaleur produisant du froid, utilisés pour chauffer l'eau sanitaire de logements... La liste de ces échanges possibles est infinie et propose une nouvelle vision de l'espace urbain plus fluide, plus économe, produisant au total une ville « intense », plus stimulante, plus ouverte aux possibles pour ses habitants.

Ceci réclamera de la part de ses concepteurs imagination et maîtrise des systèmes complexes : un véritable terrain de jeux pour les architectes et les chimistes !

### Références

- [1] Greilsamer L., *Jean-Paul Viguier : Architecture*, Éditions Tallandier, 2013.
- [2] Viguier J.-P., Qu'attend l'architecte, l'urbaniste et l'artiste de la chimie ?, *La chimie et l'habitat*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, 2011, p. 13.
- [3] Numéro spécial « 2014, Année internationale de la cristallographie », *L'Act. Chim.*, 2014, 387-388-389.

#### Jean-Paul Viguier

est architecte DPLG, membre de l'Académie d'architecture, diplômé de l'École Nationale Supérieure des Beaux-Arts de Paris et de Harvard University (États-Unis). Il dirige l'agence internationale Jean-Paul Viguier et Associés, Architecture et Urbanisme\*.

\* [www.viguier.com](http://www.viguier.com)  
Courriel : [communication@viguier.com](mailto:communication@viguier.com)

# Réflexions sur les bâtiments urbains

Yves Bréchet

- Résumé** Le colloque sur la chimie et la ville de demain est l'occasion d'examiner l'impact des matériaux sur l'habitat urbain. Après un rappel des habitudes historiques et sociologiques qui pèsent sur le choix de nouvelles options, l'accent est mis sur la question de l'isolation thermique, pour laquelle la science des matériaux joue un rôle essentiel dans la conception de nouveaux produits performants. Il est montré que les matériaux architecturés sur mesure sont aptes à fournir des solutions originales et pertinentes. L'influence de ces approches sur les choix énergétiques pour le futur est également discutée.
- Mots-clés** **Bâtiment urbain, isolation thermique, matériaux architecturés, énergie.**
- Abstract** **Thoughts on the urban buildings**  
The meeting on chemistry and the cities of tomorrow gives an opportunity to examine the impact of materials on the urban housing. Starting from the historical and sociological habits that weigh up over the design of novel options, emphasis is put on thermal insulation, a question where materials science plays a prominent role for the design of performant products. It is shown that the architected materials are likely to provide original and efficient answers. Implication of these concepts in the energetic mix for the future is also discussed.
- Keywords** **Urban building, thermal insulation, architecture materials, energy.**

Les bâtiments abritent les trois quarts du temps de nos vies. Ils concentrent plus de un tiers de la consommation énergétique et 25 % des émissions de CO<sub>2</sub>. C'est donc un composant majeur dans notre consommation d'énergie, et par voie de conséquence dans notre production d'énergie – nécessité de lisser les pics de consommation du matin et du soir, de prendre en compte les hivers (pour le chauffage) et les étés (pour la climatisation) pour périodiser les besoins énergétiques. Les matériaux, et par conséquent la chimie qui permet de les développer, jouent un rôle essentiel dans le développement d'un habitat performant.

## Le poids de l'histoire, la force des habitudes

L'habitat est un des besoins majeurs de l'être humain, pour le préserver des rigueurs du climat (vent, pluie, neige, soleil...). Ne pouvant se contenter des protections naturelles (grottes, troncs creux...), l'abri devint une nécessité des tribus humaines, immédiatement après l'outil et le vêtement, et probablement une des premières nécessités collectives, génératrice de vie sociale. Une fois sédentarisé, le critère de « transportabilité » de l'habitat est de bien moindre importance, et le critère de disponibilité devient majeur, au moins lorsqu'il s'agit de la structure du bâtiment. Il en résulte alors pour quelques siècles une approche très conservatrice du bâtiment, dans laquelle le matériau de structure est simplement le matériau disponible : granite en Bretagne, tuffeau dans le Val de Loire et bois de sapin en Norvège.

Il y a de nombreuses fonctions au bâtiment, mais la protection physique et l'isolation thermique sont essentielles. Il est curieux de constater que la nature de la

société (société sédentarisée de longue date comme en Europe, ou société de migrants comme aux États-Unis d'Amérique) conditionne le lien organique entre les deux fonctions : en Europe, la fonction structurale et la fonction d'isolation sont étroitement liées (d'où les épais murs des fermes du Jura), alors qu'elles tendent à être découplées en Amérique du Nord (cabanes en rondins dans lesquelles l'isolation est apportée par des peaux tendues).

Ce n'est pas le seul exemple où le poids de l'histoire pèse dans les questions techniques du bâtiment. C'est un aspect essentiel quand on se pose des questions de choix de matériaux, que d'intégrer dans cette démarche les questions de tissu social. Une innovation technique indéniable, la construction d'une maison individuelle avec charpente en acier, a été un échec cinglant pour avoir oublié que les charpentiers, corps de métiers essentiel, lui feraient obstacle.

L'habitat concerne au premier chef l'individu, avec ses désirs et ses contradictions. Si on demande à une personne sur quels critères elle choisirait son mode de chauffage, à coup sûr la faible inertie thermique, l'homogénéité du chauffage et le fait de ne pas salir l'intérieur du lieu de vie seront identifiés comme des critères majeurs. Si on interroge non pas sur les critères, mais sur les modes de chauffage, c'est la cheminée à foyer ouvert, c'est-à-dire la négation des critères rationnels susnommés, qui emporte les suffrages !

## La question de l'isolation thermique

N'allons pas en déduire hâtivement que le bâtiment serait intrinsèquement conservateur. L'industrie du bâtiment est une des rares industries non délocalisables. Elle présente une structure très fragmentée dans la mise en œuvre, et une forte

inertie, liée à la part du parc existant par rapport au parc en construction. Et les véritables innovations, celles qui marquent un secteur, ne sont pas celles qui sont les plus médiatisées. Il n'est pas un édile qui ne se réjouisse d'inaugurer un « bâtiment à haute qualité environnementale », voire « à énergie positive ». Mais si le taux de renouvellement du parc est de 1 % par an, il est clair que les innovations portant véritablement à conséquence sont celles de la rénovation thermique. Le problème est que l'on n'inaugure pas un bâtiment rénové !

Ajoutons à cela que le prix d'un bâtiment « au kilo » est essentiellement, en ordre de grandeur, le prix « au kilo » du matériau qui le constitue. De ces critères résulte la nécessité d'une innovation « sous contrainte du coût ». Compte tenu de la durée de vie des bâtiments, il est indispensable que les politiques d'aides publiques soient stables et sans effet de mode ou d'annonce.

Il est au moins un domaine dans lequel, sous la force de l'exigence économique, l'industrie du bâtiment a été et demeure très innovante : il s'agit de l'isolation thermique.

Le choix des matériaux d'isolation du bâtiment, parmi les diverses laines et mousses qui sont disponibles, s'apparente plus au choix d'un produit qu'au choix des matériaux. C'est le sens de la qualification ACERMI qui est délivrée par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) (figure 1). Les indices « ISOLE » donnent une estimation de l'isolation thermique, de la prise à l'humidité, de la stabilité en compression et de la perméabilité à la vapeur. Chaque site répertorié d'un bâtiment est associé à une « norme ISOLE » qui est la grille de lecture pour choisir, dans les produits du marché, ceux qui sont adaptés à l'application visée.

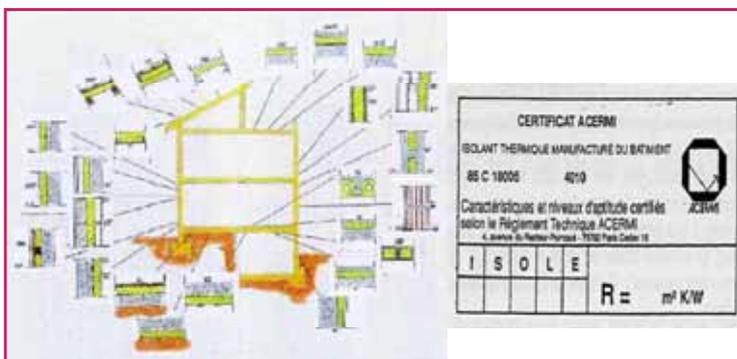


Figure 1 - Les différentes zones d'isolation et le certificat ACERMI.

### Les matériaux architecturés sur mesure

Si au lieu de choisir parmi des « matériaux sur étagère » on veut développer de nouveaux matériaux, alors le concept de « matériaux architecturés » se prête particulièrement bien à l'exercice. Un matériau architecturé est un matériau développé en général pour remplir un cahier des charges multifonctionnel qu'aucun matériau massif ne peut satisfaire, et qui utilise pour cela des associations de matériaux, avec des topologies et des géométries bien contrôlées permettant de réaliser ces combinaisons de propriétés [1]. Une caractéristique de beaucoup de ces matériaux est que la distribution de matière se fait sur des échelles d'espace comparables aux dimensions du composant, ce qui rend inopérantes les procédures classiques d'homogénéisation. Ces matériaux sont, en quelque sorte, intermédiaires entre la matière et la structure.

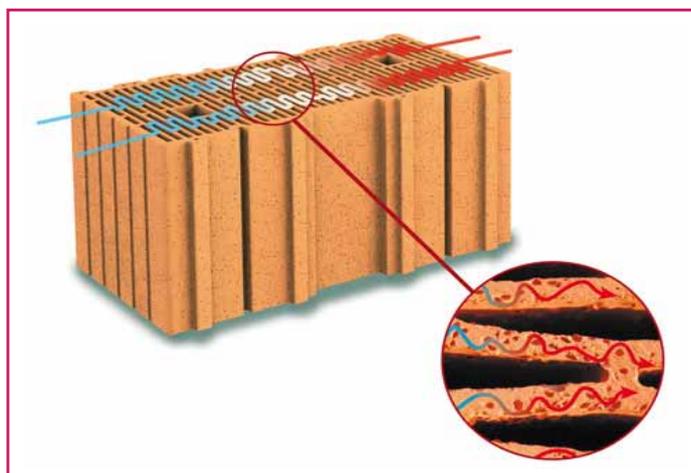


Figure 2 - Brique alvéolaire avec double porosité ouverte.

Un exemple classique de tels matériaux associant tenue mécanique, isolation thermique et tenue au gel est la brique alvéolaire représentée en figure 2.

Mais plus généralement, le développement de matériaux super-isolants fait grand usage de ce concept. La chaleur étant portée par l'énergie cinétique de particules de gaz, il suffit pour développer des isolants performants, soit de diminuer le nombre de particules (ce sont les isolants sous vide), soit de les rendre moins énergétiques par des collisions multiples. C'est le sens de la formule de Knudsen qui donne la conductivité thermique d'un matériau poreux en fonction de la taille des pores et du libre parcours moyen des gaz occlus :

$$k_g = \frac{\delta \lambda_g}{1 + \frac{2l_g \beta}{d}}$$

avec  $k_g$ , la conductivité thermique en milieu confiné ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;  $\lambda_g$ , la conductivité du gaz dans un état non confiné à température et pression fixées ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;  $\delta$ , la porosité ;  $\beta$ , une constante dépendant de la nature du gaz ;  $l_g$ , le libre parcours moyen des gaz occlus ;  $d$ , le diamètre des pores.

La figure 3 (p. 22) montre l'illustration de ces concepts sur des isolants sous vide (PIV) et sur des isolants architecturés.

Comme très souvent dans les problèmes d'ingénierie, la durabilité est une composante essentielle de la conception, et probablement la plus mal contrôlée. Si on considère les isolants sous vide, à supposer qu'ils aient été convenablement protégés des chocs de chantier, se pose la question de « tenir le vide » pendant une trentaine d'années. Aucun matériau polymère d'emballage ne peut relever ce défi. C'est donc un « architecturé multicouche » polymère/aluminium. Se posent alors les questions éminemment chimiques de corrosion et de démouillage du dépôt métallique, le tout à des échelles de la dizaine de micromètres.

### Les choix énergétiques

Interrogés sur les problèmes de matériau pour l'énergie, nous avons délibérément choisi quelques exemples qui ne sont pas ceux qui viennent immédiatement à l'esprit, comme la production d'énergie solaire et l'autonomie énergétique des bâtiments. Ce choix est un peu à contre-courant d'une période qui plaide pour une production et une consommation

	PIV	SIPA		
		Blanket 	CABOT 	Panneaux 
$\lambda$ (W/m.K)	7	15 - 16	18 - 21	15
Épais. (mm)	20	45	60	45
€/m <sup>2</sup>	40	100	60 - 100 ?	50 ?

Figure 3 - Quelques exemples de super-isolants, sous vide ou hors vide, indiquant la conductivité thermique, l'épaisseur recommandée et le coût surfacique du produit.

décentralisées. La raison pour laquelle nous avons fait ce choix est la conviction profonde que la vie d'un individu dans nos sociétés modernes n'est pas séparable du tissu économique et social. Si on pense qu'une société productive ne peut se passer de ses industries énergivores, on aura besoin de sources de productions massives et centralisées, et d'un réseau de distribution hautement structuré. La production d'énergie individuelle ne peut faire comme si ce réseau n'existait pas, et elle ne peut pas risquer de le déstabiliser par une trop grande fraction de sources d'énergie fatales [2]. La production et la consommation locales ne peuvent suffire aux besoins des logements ; leur mise sur le réseau est populaire, mais un peu irréaliste. Comme le dit joliment Marcel Boiteux : « *c'est à peu près aussi intelligent que d'autoriser les mobylettes sur les autoroutes : elles ne transportent rien et gênent tout le monde.* » C'est cette conviction qui nous a conduits à choisir nos exemples dans

le domaine de l'économie d'énergie, plutôt que dans celui de sa production.

Mais il est un domaine majeur dans lequel la chimie a un rôle central et qui, beaucoup plus que la querelle sur les modes de production, est au cœur du problème de l'énergie dans le bâtiment : le stockage. Que ce soit le stockage à domicile par des batteries ou des piles à combustible, ou le stockage par un couplage étroit entre la mobilité électrique et le bâtiment, c'est là le défi majeur à relever dans les années à venir, défi qui permettra de bénéficier, si on le souhaite, des énergies fatales, sans pour autant déstabiliser un réseau nécessaire à une production d'énergie qui devra demeurer au moins en partie centralisée.

L'auteur remercie Bernard Yrieix (EDF) et Daniel Quenard (CSTB) pour les nombreuses discussions autour des questions liées au bâtiment.

- [1] Yves Bréchet, « La science des matériaux : du matériau de rencontre au matériau sur mesure », cours de la chaire d'innovation technologique Liliane Bettencourt, Collège de France, 2012-2013.
- [2] Dans le domaine de la maîtrise de l'énergie et des déchets (ou rudologie), l'expression « *énergie fatale* » désigne la quantité d'énergie inéluctablement présente ou piégée dans certains processus ou produits, qui peut être récupérée ou valorisée.



#### Yves Bréchet

est membre de l'Académie des sciences, professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble\*, et Haut-commissaire à l'Énergie atomique.

\* Institut Polytechnique de Grenoble, 46 avenue Félix Viallet, F-38031 Grenoble Cedex 1.  
Courriel : yves.brechet@grenoble-inp.fr ; yves.brechet@cea.fr

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 !**

# La ville : un laboratoire de toutes les chimies

Henri Van Damme

La ville est par excellence un lieu d'intégration du social et du physique. Objet complexe s'il en est, elle ne saurait se résumer ni à sa morphologie spatiale, ni à son bâti, ni à ses réseaux physiques. Pourtant, comment pourrait-elle exercer son pouvoir attracteur, générer ses emplois, animer ses réseaux sociaux et sa vie culturelle, ou encore proposer son offre de soins de santé et de services en tout genre sans ce socle matériel d'infrastructures que certains appellent « l'infraville », constitué des réseaux, des flux – d'énergie, de matière et d'information – et des services qui leur sont attachés ?

Ce bref article est un regard de chimiste ou de physico-chimiste sur ce que ces disciplines peuvent apporter à l'ingénierie urbaine pour rendre la ville plus durable. Il se décline en quelques grands objectifs.

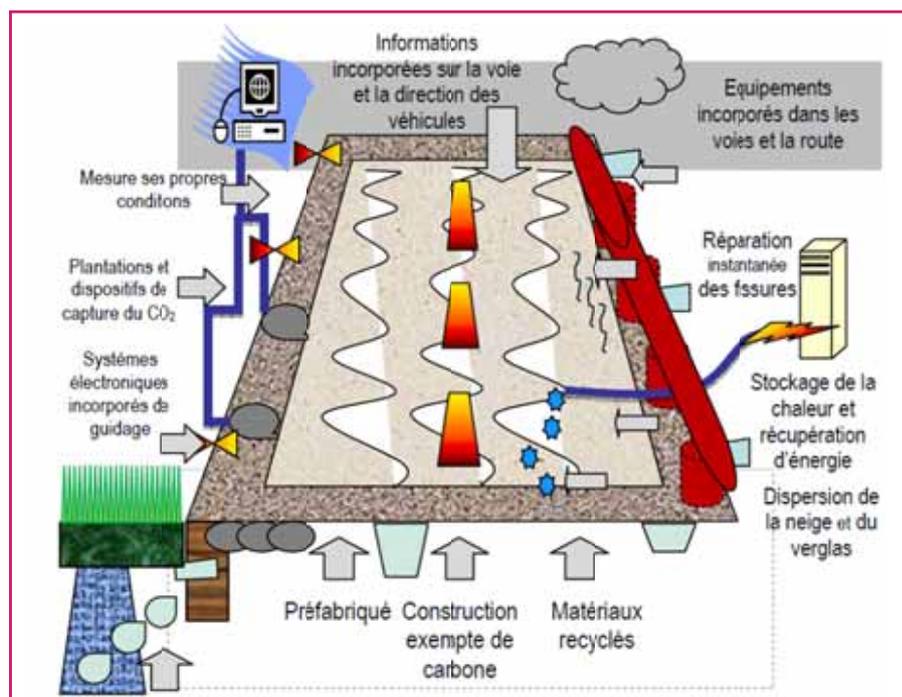
## Une ville sobre

Le couple bâtiment-transport rassemble à lui tout seul environ les trois quarts de la consommation énergétique finale du pays et la ville en concentre la plus grande part. L'électrification du transport de personnes et de biens et l'amélioration du bilan énergétique – énergie grise\* comprise – du bâti constituent une première piste d'amélioration dans laquelle la chimie a un rôle de premier plan à jouer, que ce soit dans le stockage de l'énergie électrique (électrodes, électrolytes et membranes des batteries et des piles à combustible) ou sa conservation (isolants thermiques).

Il en va de même pour la mise au point des versions futures, éventuellement biosourcées, des deux grands bétons dont sont constituées nos infrastructures : le béton de ciment dit « Portland » et le béton bitumineux de nos chaussées. Tous deux sont des mélanges de granulats (le terme technique pour les cailloux et le sable) et d'une colle, le ciment d'une part, le bitume de l'autre. Le béton de ciment – le béton – est devenu un matériau quasi irremplaçable, tant sa mise en œuvre à grande échelle est aisée et robuste. Sans lui, pas (ou peu) de ponts, de tunnels, de rives stabilisées, de digues, de ports, d'aéroports, de métros et d'espaces souterrains, de réseaux d'eau potable ou d'eaux usées... La réaction du ciment avec l'eau, qui donne lieu à la « prise », recèle encore bien des mystères, mais c'est surtout son bilan environnemental qui mobilise les chimistes, car sa fabrication par réaction d'argile et de calcaire à plus de 1 400 °C est

très énergivore. Comment, à performances équivalentes ou même améliorées, permettre l'incorporation de sous-produits minéraux issus par exemple de la sidérurgie (les laitiers) ou de la production d'énergie électrique (les cendres volantes) ? Ou, mieux encore, comment remplacer le ciment tel que nous le connaissons par des matériaux naturels abondants comme les argiles, sans qu'il soit besoin de les traiter à haute température ? La chimie des polymères n'est pas en reste. À des doses quasi homéopathiques, ils sont devenus indispensables pour contrôler la fluidité des bétons et leur résistance au gel.

Ce sont les polymères aussi, avec les tensioactifs, qui par incorporation au bitume sont à la base des revêtements des routes (les « enrobés bitumineux ») qui se mettent en place « à froid » et possèdent les propriétés que nous apprécions tant : enrobés drainants, pour éviter les projections d'eau en cas de pluie, ou enrobés insonorisants. À plus long terme, on peut même envisager le remplacement du bitume – produit pétrolier – par des composés biosourcés. Des substituts issus des mêmes cultures que les biocarburants de première génération existent déjà, mais avec les mêmes inconvénients que ces derniers. Des substituts issus de la culture d'algues n'auraient pas ces inconvénients. Leur chimie est plus délicate, mais certains résultats apparaissent déjà.



Quelques fonctions que la chaussée urbaine pourrait acquérir dans un futur proche, sans compter celles qui ne sont pas illustrées comme être un capteur photovoltaïque et alimenter en énergie électrique, sans contact, par induction, les véhicules qui l'empruntent.

Même les granulats font l'objet de recherches dans lesquelles le chimiste trouve sa place. Une grande ville importe annuellement plusieurs millions de tonnes de granulats pour ses travaux publics et ses constructions neuves, mais elle en exporte quasi autant, issus de la déconstruction. Rendre ces déchets réutilisables n'est pas qu'un problème de broyage : leur chimie de surface est tout aussi importante.

## Une ville énergétiquement autosuffisante ?

Un tel objectif semble à première vue irréaliste, tant est grande la densité de dissipation d'énergie en milieu urbain. Pourtant, associée aux efforts de sobriété, l'introduction des énergies renouvelables (solaire, géothermique, déchets) pourrait nous permettre d'approcher cet objectif, même en milieu urbain. Les chaussées – rues, routes, trottoirs, pistes cyclables, voies ferrées – pourraient contribuer significativement à cette évolution en servant de capteurs d'énergie solaire. On pourrait soit utiliser directement la surface au sol comme surface sensible (avec de sérieux problèmes de vieillissement), soit couvrir la voie de circulation d'une superstructure porteuse légère. Les deux pistes sont explorées et la seconde a même déjà été mise en œuvre sur plusieurs kilomètres au-dessus d'un tronçon de voie ferrée. Dans les deux cas, des progrès sont à réaliser dans la mise au point de capteurs à bas coût, déployables sur de grandes surfaces.

La chaussée pourrait franchir un pas de plus sur le chemin qui la ferait passer du statut d'objet passif à celui d'objet actif en se chargeant de l'alimentation électrique des véhicules qui l'empruntent, sans contact, par induction, à l'arrêt ou en marche. Ce type d'alimentation est déjà utilisé sur les chaînes de montage de constructeurs automobiles. Il fait désormais l'objet d'expérimentations en milieu ouvert, en site propre ou en milieu urbain – seulement pour les autobus pour l'instant – dans plusieurs pays.

## Une ville propre

La surface *réelle* développée par une ville est sans commune mesure avec sa superficie au sol. Que l'on songe à l'énormité des surfaces développées par l'habitat, le bâti tertiaire et la ville souterraine, puis de tous les objets qu'ils contiennent, y compris les innombrables réseaux de distribution. Toutes ces surfaces s'encrassent et sont le siège potentiel de développements bactériens. Les rendre résilientes à cette pollution et, qui plus est, les mettre à profit pour purifier les deux fluides indispensables à la vie – l'air et l'eau – est un objectif qui met largement à contribution la chimie de surface en général et la (photo)catalyse en particulier. Cette chimie, à l'interface de l'air, de l'eau et du bâti, est également essentielle pour la conservation et la rénovation de notre patrimoine architectural.

## Une ville sensible et – peut-être – « intelligente »

Auscultation et maintenir en bon état de fonctionnement les infrastructures et la multitude de réseaux qui irriguent la ville est une tâche indispensable pour garantir un niveau de service correct. Dans la très grande majorité des cas, cette auscultation requiert l'intervention humaine, secondée par des techniques diverses allant du simple examen visuel aux techniques acoustiques, électriques, magnétiques ou nucléaires les plus sophistiquées. L'usage croissant de drones peut soulager l'intervention humaine mais ne remet pas en cause le principe de l'auscultation.

Une démarche radicalement différente est de concevoir des capteurs suffisamment peu coûteux, précis et robustes pour être massivement distribués et envoyer en continu ou sur interrogation les informations souhaitées, géolocalisées. Les capteurs dont il est question sont pour l'essentiel encore à concevoir et à fabriquer et il faudra inventer les dispositifs capables de les alimenter en récoltant l'énergie ambiante.

L'auscultation des infrastructures n'est pas le seul domaine dans lequel l'installation de capteurs massivement distribués pourrait modifier notre manière de gérer les objets ou les événements. L'évaluation permanente de la qualité de l'air – extérieur ou intérieur – et de l'eau s'y prête très bien, tout comme l'évaluation de nos consommations énergétiques et de nos émissions, qu'elles soient liées au bâti ou à la mobilité. Cette perspective d'une ville rendue globalement sensible et communicante est *a priori* excitante. Elle sera rendue possible grâce à l'ubiquité numérique et aux micro- et nanotechnologies et, en particulier, grâce à la nanochimie, sans laquelle il n'y a pas de sélectivité.

\* L'énergie grise est la quantité d'énergie nécessaire au cycle de vie d'un matériau ou d'un produit : production, extraction, transformation, fabrication, transport, mise en œuvre, utilisation, entretien puis recyclage.



### Henri Van Damme

est professeur à l'ESPCI-ParisTech et a été directeur scientifique de l'Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux (Ifsttar)\*. Il est actuellement professeur invité au Département de Génie Civil et Environnemental du Massachusetts Institute of Technology (États-Unis).

\* Ifsttar, 14-20 boulevard Newton, Cité Descartes, Champs-sur-Marne, F-77447 Marne-la-Vallée Cedex 2.  
Courriel : henri.vandamme@espci.fr



# Vers de nouvelles applications pour les fibres aramides

Judith Wollbrett-Blitz, Anthony Bunsell, Jean Louis Halary, Sébastien Joannès et Alba Marcellan

<b>Résumé</b>	Comprendre le comportement mécanique de la fibre aramide à l'échelle mésoscopique est indispensable pour développer de nouveaux champs d'application pour ces matériaux. Cette démarche est illustrée ici à partir d'un exemple d'application : l'utilisation des fibres aramides pour le renforcement pneumatique. La réponse mécanique, à l'échelle de la fibre, ainsi que les mécanismes moléculaires associés seront discutés en vue d'apporter des solutions face aux défis de performance et d'économie d'énergie.
<b>Mots-clés</b>	<b>Fibre, dissipation, renfort pneumatique, comportement mécanique, structure anisotrope.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Towards new applications for aramid fibres</b> Understanding the mechanical behaviour of a single aramid fibre at a mesoscopic scale is necessary to develop new applications for this material. The approach which is developed here is based on the particular example of aramid fibres used in tyre reinforcement. The mechanical response, at a microscopic scale, and the associated molecular motions are discussed in order to take up the technical and environmental challenges.
<b>Keywords</b>	<b>Fibre, dissipative behaviour, tyre reinforcement, mechanical behaviour, anisotropic structure.</b>

## Les fibres aramides

Les fibres aramides sont des fibres polyamides aromatiques connues du grand public sous l'appellation de « Kevlar<sup>®</sup> », nom commercial donné en 1972 par la société E.I. du Pont de Nemours. Ce matériau, associant une remarquable rigidité à une bonne tenue en température, est utilisé sous forme de fibres continues – tissées, encordées, etc. – ou de fibres courtes dans de vastes champs d'application [1]. Actuellement, le poly(aramide) trouve des applications classiques comme les gilets pare-balles, les airbags ou les parachutes. De nouveaux marchés peuvent s'ouvrir moyennant une adaptation des propriétés de ces fibres à des cahiers des charges spécifiques.

## Pourquoi les fibres aramides pour le renforcement pneumatique ?

Concevoir des moyens de mobilité plus sûrs et plus légers est un défi majeur pour les constructeurs et équipementiers automobiles. Aujourd'hui, le développement d'un nouveau véhicule doit concilier performance, économie d'énergie et protection de l'environnement. Dans ce contexte, l'intégration des matériaux dans le pneumatique est elle aussi soumise aux mêmes exigences : les renforts traditionnels à forte densité comme les tréfilés d'acier sont peu à peu et en partie remplacés par des matériaux polymères hautes performances plus légers et peu dissipatifs. Ainsi, la fibre aramide est intégrée à l'architecture du pneumatique sous la forme d'un fil torsadé, comme illustré *figure 1*. En service, la fibre subit des sollicitations multiaxiales répétées et des cycles thermiques importants qui

vont être à l'origine de modifications structurales et d'une évolution des propriétés mécaniques, encore mal comprises aujourd'hui. Travailler à l'échelle de la fibre unitaire pour mieux appréhender son comportement mécanique est donc crucial.

## La fibre aramide, une structure multi-échelle

Le diamètre unitaire de la fibre aramide est de l'ordre de 15 µm. Ses performances mécaniques sont associées à sa structure multi-échelle complexe (voir *figure 1*). Les macromolécules sont orientées parallèlement à l'axe de la fibre et s'assemblent entre elles grâce à des liaisons transverses de faible énergie (liaisons H et van der Waals). Cette organisation présentée dans la *figure 1c*, permet de faire l'analogie avec un composite unidirectionnel à fort taux de fibres dans lequel les domaines orientés (en jaune) sont baignés dans une matrice (en gris) schématisant les liaisons de faible énergie.

## Essais mécaniques sur fibre unitaire : une méthodologie expérimentale originale

Les essais mécaniques sur fibre unitaire ont nécessité des développements d'équipements pour garantir la sensibilité et les précisions indispensables aux mesures de déplacement et de force. Les *figures 2a* et *b* présentent les dispositifs d'essais permettant de caractériser respectivement le comportement mécanique longitudinal [2], *i.e.* dans la direction de la fibre, et dans la direction transverse [3] entre

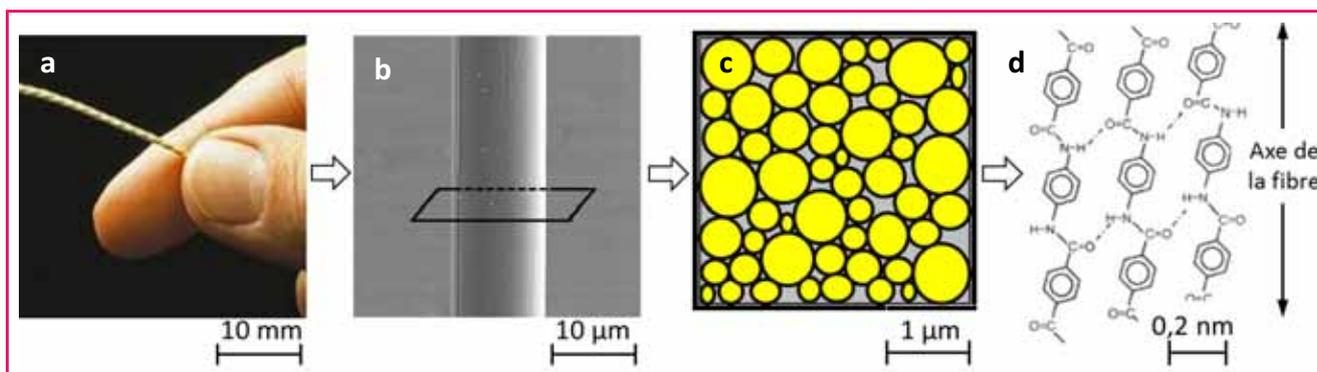


Figure 1 - Une structure multi-échelle : du fil torsadé à la structure moléculaire. a) Fil torsadé ; b) Fibre unitaire ; c) Modèle microstructural : analogie avec un composite unidirectionnel. Les domaines jaunes représentent les liaisons covalentes intramoléculaires, analogues aux fibres au sein d'un composite unidirectionnel. Au sein des zones grises, les liaisons intermoléculaires de faible énergie (liaisons H et van der Waals) schématisent la matrice. d) Structure à l'échelle moléculaire d'un motif para-aramide.

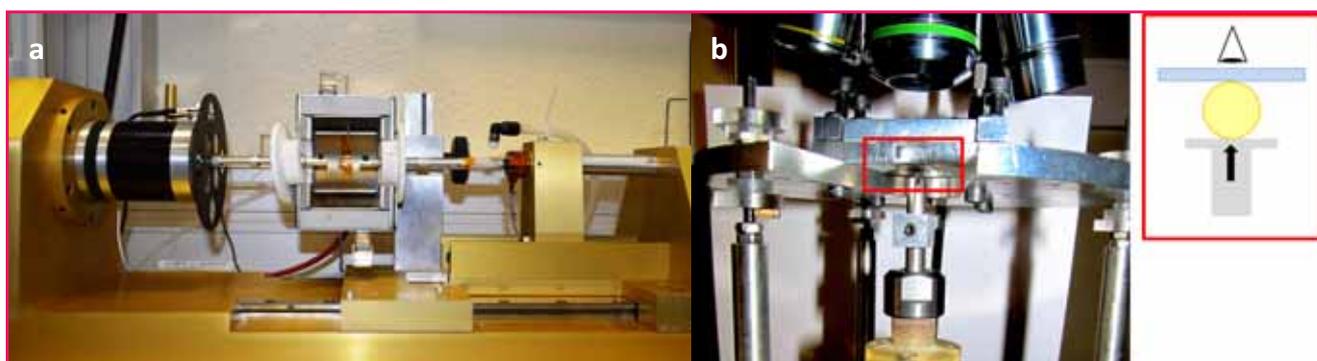


Figure 2 - a) Machine d'essais mécaniques longitudinaux sur fibres unitaires, Mines ParisTech [2]. b) Machine d'essais mécaniques transverses sur fibre unitaire et schéma de principe correspondant à un agrandissement de la zone d'essai, ESPCI ParisTech [3].

deux plans parallèles. Un grand nombre d'essais est nécessaire pour traiter statistiquement les disparités entre fibres.

### Effet d'un cycle thermique sur le comportement mécanique longitudinal

La fibre aramide est exposée pendant quelques dizaines de minutes à une température de 150 °C. La *figure 3*, obtenue en microscopie électronique à balayage, révèle une surface altérée, mais aucun défaut « critique » n'apparaît.

En traction monotone (voir *figure 4a*), ce traitement thermique conduit à une perte de rigidité ainsi qu'à une légère baisse de la résistance à la rupture qui sont associées à une

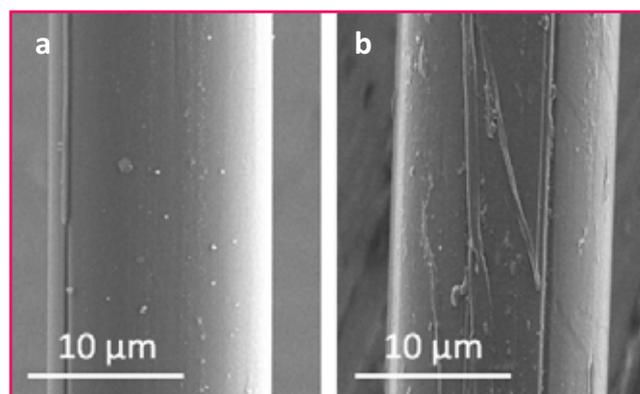


Figure 3 - Images en microscopie électronique à balayage de la surface d'une fibre aramide non traitée (a) et traitée à 150 °C (b).

moins bonne cohésion des domaines orientés liée à l'annihilation partielle des liaisons transverses de faible énergie [4]. Néanmoins, le mode de rupture diffère fortement. Alors que la rupture de la fibre ayant subi un cycle thermique est progressive, la fibre non traitée rompt brutalement.

Lorsque la fibre est soumise à une sollicitation cyclique (cent cycles), une augmentation du module de l'ordre de 15 % est visible entre le premier cycle et le cycle stabilisé (voir *figure 4b*). Cet effet est indépendant du traitement thermique, traduisant ainsi la capacité de réarrangement des chaînes macromoléculaires. La réponse de la fibre traitée se caractérise par deux populations de résultats : alors que le comportement se stabilise dès le 30<sup>e</sup> cycle pour la population 1, qui représente 40 % des échantillons, la population 2 met en évidence la propagation de défauts jusqu'à la rupture finale présentant une forte fibrillation.

### Un comportement mécanique transverse dissipatif

Le comportement mécanique transverse de la fibre révèle une dissipation mécanique non négligeable ainsi qu'une déformation résiduelle importante (*figure 5*). Ainsi, ce type d'essai a permis de mettre en évidence un régime de déformation plastique, au-delà d'un effort appliqué de 0,25 N. Par comparaison, la fibre ayant subi un traitement thermique met en évidence un adoucissement transverse traduisant une moins bonne cohésion inter-macromoléculaire. Cette dégradation est aussi associée à une déformation résiduelle plus importante.

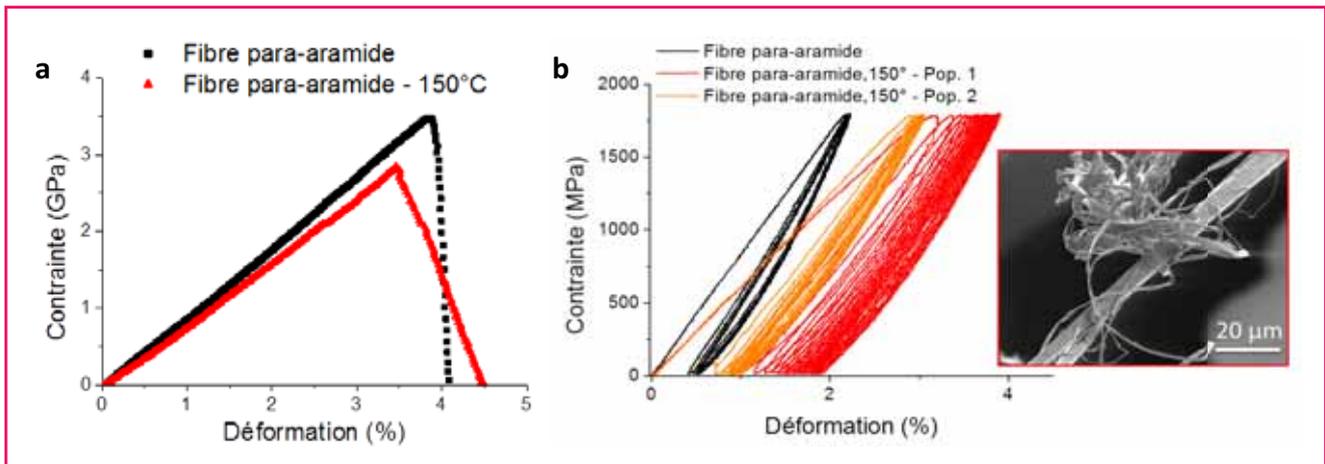


Figure 4 - a) Comportement longitudinal en traction monotone (21 °C, 50 % HR et 0,004 s<sup>-1</sup>) d'une fibre para-aramide non traitée (n = 100 essais) et traitée à 150 °C (n = 40 essais). b) Comportement longitudinal en sollicitation cyclique sinusoïdale (21 °C, 50 % HR et 0,03 Hz) d'une fibre para-aramide non traitée (n = 40 essais) et traitée à 150 °C (n = 35 essais, 2 populations). Pour plus de clarté, les 30 premiers cycles sont représentés.

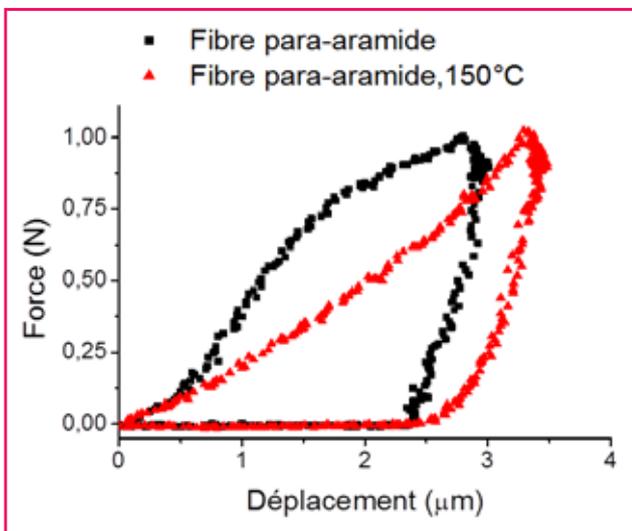


Figure 5 - Sollicitation cyclique transverse (21 °C, 1 m/s) d'une fibre non traitée (n = 50 essais) et traitée à 150 °C (n = 50 essais).

## Conclusions

L'analyse mécanique de la fibre aramide, à l'échelle de la fibre unitaire, a révélé une composante dissipative non négligeable – dans les directions longitudinale et transverse –, assez peu discutée jusqu'à présent. Cette démarche, associée à une caractérisation physico-chimique, permet d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de dégradation et de déformation. Ainsi, la schématisation proposée en figure 1c permet de mettre en évidence l'importance de cette « phase liante » dans les mouvements moléculaires. Les défauts engendrés pendant le traitement thermique génèrent une mobilité inter-macromoléculaire supplémentaire à l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques : pertes de

raideurs longitudinale et transverse et de résistance, rupture progressive par fibrillation. Malgré ces pertes de propriétés, les capacités de réarrangement sont indépendantes du traitement thermique et semblent alors être associées aux mouvements des chaînes covalentes.

## Références

- [1] Yang H.H., *Kevlar Aramid Fiber*, John Wiley & Sons, 1993.
- [2] Lafitte M.-H., *Caractérisation de la fibre aramide Kevlar 29 : étude du comportement et des propriétés mécaniques en tension et en torsion*, thèse de doctorat, École Supérieure des Mines de Paris, 1981.
- [3] Josse G., Sergot P., Creton C., Dorget M., Measuring interfacial adhesion between a soft viscoelastic layer and a rigid surface using a probe method, *J. Adhes.*, 2010, 80, p. 87.
- [4] Li C.S., Zhan M.S., Huang X.C., Zhou H., The evolution of structure and properties of poly(p-phenyleneterephthalamide) during the hydrothermal aging, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 126, p. 552.



J. Wollbrett-Blitz

Judith Wollbrett-Blitz est doctorante, Jean Louis Halary, professeur émérite ESPCI Paris-Tech, et Alba Marcellan, maître de conférences de l'Université Pierre et Marie Curie, au laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, CNRS UMR 7615, ESPCI ParisTech\*.

Anthony Bunsell est maître de recherche et Sébastien Joannès, chargé de recherche, Mines ParisTech, PSL - Research University, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633\*\*.

\* PPMD - SIMM - CNRS UMR 7615, 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriels : judith.wollbrett-blitz@espci.fr ;

jean-louis.halary@espci.fr ; alba.marcellan@espci.fr

\*\* Centre des Matériaux, MINES ParisTech, CNRS UMR 7633, 10 rue Henri Desbrières, BP 87, F-91003 Évry Cedex.

Courriels : anthony.bunsell@mines-paristech.fr ;

sebastien.joannes@mines-paristech.fr

# Formulation de matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique

Hervé Goure-Doubi, Céline Martias, Nicolas Villandier, Gisèle Lecomte-Nana et Agnès Smith

**Résumé** Les sols latéritiques, que l'on trouve dans les régions tropicales, sont très résistants d'un point de vue mécanique. Cette résistance résulte de processus physico-chimiques naturels qui font notamment intervenir les dérivés de l'humus. Cet article présente un procédé développé à l'échelle du laboratoire visant à reproduire sur une durée courte (18 jours) la formation de ces concrétions latéritiques. Les résultats d'adsorption des substances humiques sur l'argile latéritique sont également présentés.

**Mots-clés** Substances humiques, latérite, géomimétisme, adsorption de Langmuir.

**Abstract** **Formulation of "geomimetic" materials from lateritic clay**  
Lateritic soils, found in tropical regions, are mechanically highly resistant. This resistance develops over thousands of years and results from physical and chemical reactions between humic-like substances and lateritic clay. This paper describes the process developed at the lab scale in order to reproduce over a short period of time (18 days) the formation of these hard lateritic concretions. Results on the adsorption of humic-like substances on the lateritic clay are also presented.

**Keywords** Humic-like substances, lateritic clay, geomimetism, Langmuir adsorption.

Les latérites ou les argiles latéritiques sont présentes essentiellement dans les régions tropicales, notamment en Afrique, en Amérique du Sud, en Asie, ainsi que dans les départements français d'Outre-Mer. Rouges ou brunes [1], elles forment des concrétions mécaniquement très résistantes, résultant de processus physico-chimiques naturels qui font intervenir les dérivés de l'humus ou *substances humiques*. Ces réactions nécessitent plusieurs milliers d'années et de grandes variations de pH à des températures modérées. En s'inspirant de ces phénomènes naturels dans les sols, nous avons mis au point une nouvelle catégorie de matériaux dits « *géomimétiques* », obtenus sur une durée courte et à basse température à partir d'argiles latéritiques. L'accent est mis sur les interactions entre les substances humiques et les argiles *via* des mesures d'adsorption en milieu aqueux.

## La matière première et les réactifs

L'argile latéritique utilisée dans ce travail provient du Cameroun. Elle est composée majoritairement d'oxydes

d'aluminium, de silicium et de fer, mais contient également des oxydes de calcium, de sodium, de potassium et de titane comme constituants mineurs. Les argiles latéritiques ont la particularité d'être très riches en composés de fer, d'où leur couleur caractéristique (voir *tableau*).

Les réactifs acides et bases utilisés sont respectivement un acide fulvique commercial, noté AF [2], et l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Les acides fulviques sont des polymères macromoléculaires naturels complexes dont la structure dépend de l'origine des substances humiques (sols, compost, déchets verts ou lixiviats de déchets ménagers) et du processus d'humification [3]. De par leur complexité structurale (pas de motifs standards), leur conformation dépend du pH ou encore de la salinité du milieu. On note cependant une constante : un noyau aromatique entouré de chaînes aliphatiques (*figure 1*). Le spectre infrarouge de l'acide fulvique utilisé révèle la présence de nombreux groupements fonctionnels actifs tels que les carboxyles, les phénols, les carbonyles et les alcools, libres ou substitués, ainsi que de groupes carboxyliques, voire amine ou amide [4].

Composition chimique et minéralogique de l'argile latéritique (% en masse) [4].

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Composition chimique (%)	46,18	27,2	23,41	1,04	0,02	0,24	0,2	1,84
Composition minéralogique (%)	kaolinite = 55,1 ; quartz = 21,2 ; goethite = 21,3, hématite = 2,4 ; ferrihydrite (traces)							

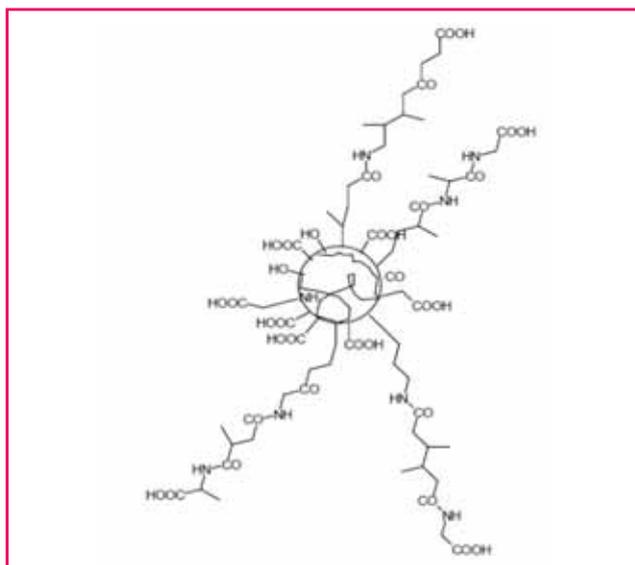


Figure 1 - Modèle structural de base des acides fulviques [5].

## Élaboration des matériaux « géomimétiques »

Le protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques » [6] suppose une première étape où l'argile est mélangée avec de l'acide fulvique, suivie d'un ajout de chaux. Deux étapes majeures conduisent à la consolidation des matériaux « géomimétiques » : la formation de complexes argilo-humiques entre les constituants de l'argile et l'acide fulvique, et la précipitation de phases ayant des propriétés liantes tels les silicates et/ou aluminates de calcium hydratés. La suite de l'étude est focalisée sur la formation du complexe argilo-humique.

## Formation du complexe argilo-humique

La formation de complexes argilo-humiques résulte de réactions d'adsorption entre les surfaces des feuillets de kaolinite et les groupes fonctionnels de l'acide fulvique. Afin d'étudier la réactivité de l'acide fulvique vis-à-vis de la kaolinite, qui est le minéral argileux majoritaire de la latérite, des tests d'adsorption sont réalisés en milieu acide (pH = 3) et en milieu basique (pH = 13), qui correspondent aux conditions extrêmes du procédé d'élaboration des matériaux « géomimétiques » [7-8]. Des mélanges contenant 200 mg d'argile et des concentrations croissantes en acide fulvique ( $C_0 = 2,5$  à  $112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sont agités à température ambiante pendant 72 h. Le surnageant est prélevé puis centrifugé selon une méthode standardisée. La quantité de substances humiques à l'équilibre ( $C_e$ ), après 72 h d'agitation, est déterminée par mesure de l'absorbance à 254 nm par spectrométrie UV/visible et la quantité de AF adsorbé ( $C_{\text{ads}}$ ) à partir de la concentration initiale en AF ( $C_0$ ) est calculée selon l'équation 1. La quantité d'acide adsorbé par gramme d'argile, notée  $Q$ , en est déduite (équation 2) :

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C_e \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (1)$$

$$Q = C_{\text{ads}}/C_{\text{argile}} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}) \quad (2)$$

Les isothermes d'adsorption (figure 2) montrent que le comportement de l'acide fulvique vis-à-vis de l'argile

latéritique varie selon le pH du milieu, au moins à partir d'une concentration en AF,  $C_0 = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cet effet est significatif puisque, pour une concentration initiale en AF de  $112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $Q$  passe de  $12,5$  à  $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à pH 3 et 13, respectivement. L'existence de liaisons électrostatiques entre la matière organique et la surface de la kaolinite peut expliquer ce phénomène : en milieu alcalin, l'augmentation de la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  conduit à la déprotonation des groupements situés sur les faces latérales de la kaolinite ( $\text{X-OH} \rightarrow \text{XO}^- + \text{H}^+$ ,  $\text{X} = \text{Al}$  ou  $\text{Si}$ ) ; les fonctions OH de AF se dissocient et se chargent négativement. Il en résulte un phénomène de répulsion entre les groupes  $\text{RO}^-$  et  $\text{RCOO}^-$  de AF et la kaolinite négativement chargée, ce qui diminue le phénomène d'adsorption [9-10]. En revanche, en milieu acide, la protonation des groupes en surface de la kaolinite ( $\text{X-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{X-OH}_2^+$ ) favorise l'échange de proton  $\text{H}^+$  entre les groupements  $\text{X-OH}_2^+$  de la kaolinite et les groupes  $\text{RCOOH}$  et  $\text{ROH}$  de l'acide fulvique, d'où l'augmentation des quantités de AF adsorbé.

Afin de caractériser le rôle des oxydes de fer présents essentiellement sous forme de goéthite dans la latérite, des tests d'adsorption ont été réalisés en remplaçant l'argile par de la goéthite synthétisée selon la méthode d'Atkinson [11]. On observe les mêmes phénomènes avec la goéthite et la latérite, avec des valeurs très proches (quantités de AF adsorbé en milieu acide :  $Q = 13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour  $C_0 = 112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , et en milieu basique :  $Q = 9,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour  $C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ce qui confirme le rôle prépondérant de l'oxyde de fer au processus d'adsorption.

## Conclusion

En s'inspirant des phénomènes de consolidation des sols observés dans la nature sur plusieurs milliers d'années, il est possible d'élaborer des matériaux dits « géomimétiques » à partir d'argile et de substances humiques. La consolidation résulte de plusieurs phénomènes. Le complexe argilo-humique semble résulter de la formation de liaisons par l'échange de protons entre l'acide fulvique et la kaolinite, d'une part, et de la formation de complexes organo-ferriques, d'autre part. La formation de phases cimentaires à partir de ces complexes lors de l'ajout de chaux conduit à la consolidation du matériau géomimétique. Les différentes étapes du processus de consolidation sont résumées sur la figure 3.

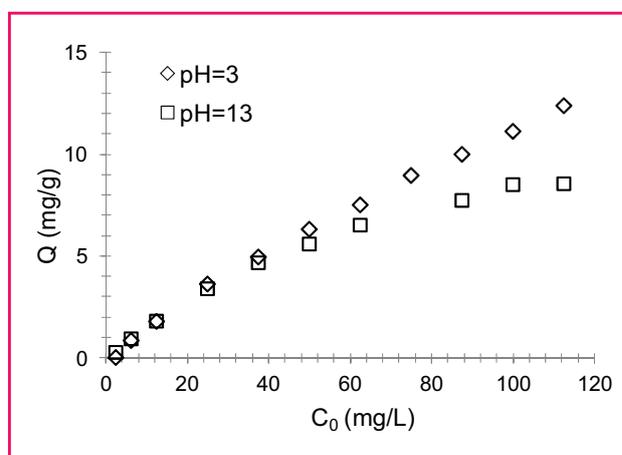


Figure 2 - Isothermes d'adsorption de l'acide fulvique commercial sur la latérite à pH 3 et 13.

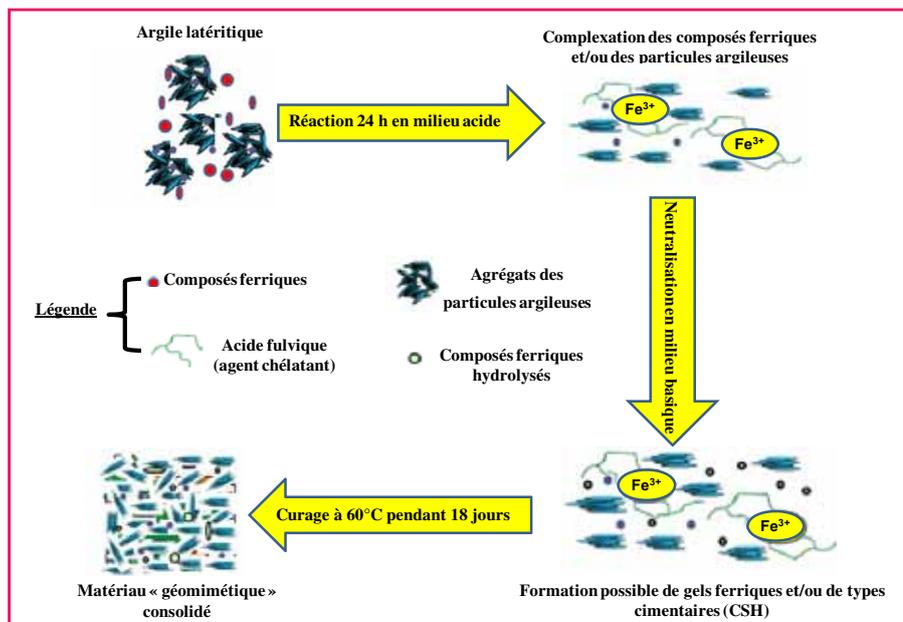


Figure 3 - Schéma du mécanisme de consolidation des matériaux « géomimétiques ».

Les matériaux ainsi obtenus présentent une résistance à la rupture en compression de 0,7 MPa et une conductivité thermique de  $0,19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Il est possible d'obtenir une résistance en compression dix fois plus élevée en jouant sur la quantité d'eau utilisée. Cela permet de confectionner des briques en terre crue qui ont des caractéristiques mécaniques acceptables pour des habitats individuels. Cette solution pourrait être une alternative intéressante à l'usage des matériaux cimentaires dans les pays en voie de développement ayant des ressources abondantes en latérite.

## Références

- [1] Waegemans G., Henry S., La couleur des latosols en relation avec leurs oxydes de fer, *Cong. Int. Sc. Sol.*, **1954**, V, p. 384-389.
- [2] Morard P., Gourdon C., Rigal L., Prat L., Silvestre J., Method for preparing a synthetic humic composition, and uses thereof, Brevet WO2007031625A2, **2007**.
- [3] Busnot A., Busnot F., Le Querler J.F., Yazbeck J., Caractérisation de matériel humique, d'origine terrestre de la région Bas-Normande, *Thermochim. Acta*, **1995**, 254, p. 319.

- [4] Goure-Doubi H., *Étude de la consolidation des matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique : effet des acides et des phases ferriques*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2013**.
- [5] Andreux F., Munier-Lamy C., Genèse et propriétés des molécules humiques, in *Pédologie tome 2 : Constituants et propriétés du sol*, M. Bonneau, B. Souchier (eds), Masson, **1994**, p. 109-141.
- [6] Lecomte-Nana G., Goure-Doubi H., Smith A., Wattiaux A., Lecomte G., Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based "geomimetic" materials, *Appl. Clay Sci.*, **2012**, 70, p. 14.
- [7] Zhang L., Luo L., Zhang S., Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2012**, 406, p. 84.
- [8] Salman M., El-Eswed B., Khalili F., Adsorption of humic acid on bentonite, *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 38, p. 51.
- [9] Cornejo J., Hermosin M., Interaction of humic substances and soil clays, in *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Chap. 15, A. Piccolo (ed.), Elsevier, **1996**, p. 595-624.
- [10] Wan Ngah W.S., Hanafiah M.K.M., Yong S.S., Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: kinetics and isotherm studies, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2008**, 65, p. 18.
- [11] Atkinson R., Posner A., Quirk J., Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, p. 2371.



H. Goure-Doubi

**Hervé Goure-Doubi** et **Céline Martias** sont post-doctorants, **Gisèle Lecomte-Nana**, maître de conférences, et **Agnès Smith** (auteur correspondant), professeur, au Laboratoire Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH-ENSCI), Centre Européen de la Céramique (CEC), Limoges\*.



C. Martias

**Nicolas Villandier** est maître de conférences au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN), Université de Limoges\*\*.

\* Laboratoire GEMH-ENSCI, CEC, 12 rue Atlantis, F-87068 Limoges Cedex.

Courriels : bi.goure@etu.unilim.fr ; celine.martias@unilim.fr ; gisele.lecomte@unilim.fr ; agnes.smith@unilim.fr

\*\* LCSN, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, F-87065 Limoges Cedex.

Courriel : nicolas.villandier@unilim.fr

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

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

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

**Alors vite à vos souris !**



# Développement de nouvelles briques de construction à base d'agents porogènes organiques

Cécile Bories, Émeline Vedrenne, Anne Paulhe-Massol et Gérard Vilarem

- Résumé** L'objectif de ces travaux est d'étudier l'effet de l'incorporation de coproduits agricoles dans les briques de terre cuite. Différents agents porogènes ont été testés (paille de blé, tourteau de tournesol) à différentes granulométries et taux d'incorporation, afin de comprendre leur influence sur les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des briques. L'incorporation de 4 % massique de tourteau de tournesol, à très faible granulométrie, conduit au meilleur compromis au niveau des performances mécaniques et thermiques de ces nouvelles briques.
- Mots-clés** **Brique de terre cuite, coproduits agricoles, porosité, conductivité thermique.**
- Abstract** **Development of new fired clay bricks using bio-based pore-forming agents**  
In this study, the main objective is to investigate the effects of the incorporation of renewable pore-forming agents into fired clay bricks. Different additives have been studied (wheat straw, sunflower seed cake) at different grinding and incorporation rate, in order to gain more insight into their influence on the physical, mechanical and thermal properties of bricks. The incorporation of 4 % by weight of sunflower seed cake, with the lowest grinding, leads to the best compromise between the mechanical and thermal performances.
- Keywords** **Clay brick, agricultural by-products, porosity, thermal conductivity.**

Depuis l'Antiquité, les briques en terre cuite sont des matériaux très utilisés dans le monde pour leur facilité d'emploi. Elles sont de plus produites à partir de matières premières abondantes et bon marché (argile, sable et eau), selon un procédé de fabrication simple.

Toutefois, depuis quelques années, de nouveaux matériaux, tels que le béton, ont pris une part de marché importante dans le secteur du bâtiment. Avec les nouvelles réglementations thermiques, les fabricants de briques ont un défi à relever afin de reconquérir ce marché, en proposant des produits de plus en plus isolants.

Pour cela, l'incorporation de particules dans la matrice argileuse (telles que la sciure [1], les mégots de cigarettes [2] ou encore le marc de café [3]) a été décrite depuis peu dans la littérature. En effet, la disparition de ces additifs lors de la cuisson, associée à la libération de gaz (phénomène de déshydroxylation ou de décarbonatation), contribue à la formation de pores dans la structure et augmente ainsi le pouvoir isolant du matériau. Cependant, une perte de résistance mécanique a aussi pu être constatée.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'examiner l'influence de l'ajout de coproduits issus de l'agriculture locale de la coopérative Arterris sur les propriétés thermiques et mécaniques de ces nouvelles briques, en nous basant sur des travaux préalablement réalisés au laboratoire par Saiah *et coll.* [4].

## Sélection des matières premières végétales

Deux matières végétales aux compositions chimiques relativement différentes ont été sélectionnées pour cette

étude : le tourteau de tournesol, riche en protéines (34 % contre seulement 2 % pour la paille), et la paille de blé, pour sa forte teneur en fibres (83 % contre 46 % pour le tourteau) (voir *figure*). Ces biomasses sont disponibles à faible coût, localement et de manière abondante.

## Préparation des briques avec porosants végétaux

Après broyage des matières premières à la granulométrie souhaitée, les produits (argile, sable et additif) sont mis en contact dans un malaxeur, puis de l'eau est ajoutée afin d'apporter l'humidité nécessaire à la formulation. Plusieurs étapes sont ensuite nécessaires pour arriver au produit fini : broyage au laminoir afin d'assurer une meilleure cohésion entre les particules, extrusion sous vide pour donner la forme de brique à l'échantillon, séchage pendant 4 jours, et enfin cuisson jusqu'à une température de 920 °C.

L'influence de différents paramètres a alors été étudiée : nature de l'agent porosant (paille ou tourteau de tournesol), la granulométrie de ce dernier (< 0,5 mm et [0,5 ; 1,0] mm) ainsi que son taux d'incorporation dans le mélange argileux (4 ou 8 % massique). L'incorporation a été limitée à hauteur de 8 % afin de préserver la plasticité et la processabilité du mélange.

## Caractérisation des briques porosées

Au cours de l'étape de cuisson, de nombreux changements ont été remarqués sur le matériau, avec notamment des modifications au niveau des dimensions, du poids ou encore de la couleur.



Matières végétales utilisées dans l'étude : tourteau de tournesol (à gauche) et paille de blé (à droite).

Tableau I - Propriétés physiques des briques porosées.

Référence des échantillons : x-MV-g, avec x le taux d'incorporation en % massique, MV le type de matière végétale (PB pour la paille de blé et TT pour le tourteau de tournesol) et g la granulométrie en mm.

Échantillon	Réf.	4-PB-< 0,5	8-PB-< 0,5	4-PB-0,5/1	4-TT-< 0,5	4-TT-0,5/1
<b>Porosité (%)</b>	25,6	35,2	43,5	35,9	31,6	33,2
<b>Absorption eau (%)</b>	12,5	20,6	30,0	22,0	19,0	19,5
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,98	1,69	1,46	1,64	1,70	1,65

Tableau II - Propriétés thermiques et mécaniques des briques porosées.

Les références des échantillons sont identiques à celles utilisées dans le tableau I.

Échantillon	Réf.	4-PB-< 0,5	8-PB-< 0,5	4-PB-0,5/1	4-TT-< 0,5	4-TT-0,5/1
<b>Cond. th. (W/m·K)</b>	0,51	0,32	0,28	0,3	0,2	0,3
<b>Flexion (MPa)</b>	12,1	9,9	5,3	9,2	10,1	10,8

L'apparition de cœurs noirs a par exemple été constatée. La présence de ces zones plus foncées au sein des briques porosées peut être expliquée par l'existence d'un phénomène d'oxydation. Celui-ci serait dû au dégagement de dioxyde de carbone, lié à la dégradation de la matière végétale à haute température.

Diverses propriétés des briques de terre cuite ont été mesurées et comparées à la référence sans matière végétale : propriétés physiques (porosité, absorption d'eau et densité), mécaniques (flexion) et thermiques.

L'ajout de la matière végétale dans le système conduit pour tous les échantillons à une augmentation de la porosité due à la disparition des additifs lors de la cuisson, associée à la libération de gaz (tableau I).

De plus, la création de ces pores entraîne une augmentation de l'absorption d'eau, plus ou moins importante suivant la manière dont les pores sont connectés les uns aux autres. Une diminution de la densité du matériau a également été observée. Celle-ci est liée à la différence de densité entre l'argile (brique référence) et l'air contenu dans les pores (briques avec additif).

Concernant les propriétés thermiques, l'ajout d'additif a permis d'obtenir des produits beaucoup plus isolants : la conductivité thermique a par exemple été diminuée de moitié avec l'incorporation de 4 % massique de tourteau de tournesol broyé à une granulométrie inférieure à 0,5 mm (tableau II). Cependant, une diminution de la résistance en flexion a aussi été constatée pour ces nouvelles briques. Cette tendance est directement liée à l'augmentation de la porosité conduisant à la fragilisation du matériau. Le produit fini devant respecter des normes industrielles, telles qu'une

résistance en flexion supérieure à 10 MPa, il apparaît donc nécessaire de faire des compromis entre performances thermiques et mécaniques.

## Conclusion

De nos jours, la valorisation des déchets agricoles est en cours de développement. Nos travaux y contribuent via l'incorporation de coproduits agricoles (paille et tourteau de tournesol) dans des briques de terre cuite, afin de produire des matériaux thermiquement et mécaniquement performants.

Nos études nous ont permis de trouver des formulations intéressantes avec notamment l'ajout de 4 % massique de tourteau de tournesol à faible granulométrie (< 0,5 mm). La conductivité thermique obtenue est deux fois plus faible que dans une brique référence, avec une résistance mécanique restée satisfaisante.

Cette approche paraît donc avantageuse, d'un point de vue technologique comme économique (réduction des coûts de matières premières, de transport). Toutefois, l'analyse du cycle de vie s'avère nécessaire pour justifier la généralisation à grande échelle de l'addition de biomasse dans des matériaux de construction.

## Références

- [1] Demir I., Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, *Waste Manage.*, **2008**, *28*, p. 622.
- [2] Kadir A.A., Mohajerani A., Roddick F., Buckeridge J., Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts, *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, **2010**, *2*, p. 179.
- [3] Eliche-Quesada D., Martínez-García C., Martínez-Cartas M.L., Cotes-Palomino M.T., Pérez-Villarejo L., Cruz-Pérez N., Corpas-Iglesias F.A., The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, *52*, p. 270.
- [4] Saiah R., Perrin B., Rigal L., Improvement of thermal properties of fired clays by introduction of vegetable matter, *J. Build. Phys.*, **2010**, *34*, p. 124.



C. Bories

**Cécile Bories** est doctorante au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), INPT-ENSIACET<sup>1</sup>, INRA<sup>2</sup> et chez Arterris Innovation<sup>3</sup>.

**Émeline Vedrenne** est maître de conférences et **Gérard Vilarem**, ingénieur de recherche, au LCA<sup>1-2</sup>.

**Anne Paulhe-Massol** est responsable innovation chez Arterris Innovation<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Université de Toulouse, INPT-ENSIACET, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31030 Toulouse.

<sup>2</sup> Courriels : cecile.bories@gmail.com; emeline.vedrenne@ensiacet.fr

<sup>3</sup> INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse.

<sup>3</sup> Arterris Innovation, 24 avenue Marcel Dassault, F-31500 Toulouse.

# Propriétés thermomécaniques et performance au feu des mousses syntactiques phénoliques de type résol

Mounia Bouslah, Michelle Salvia, Isabelle Deschères, Bruno Berthel et Stéphane Benayoun

**Résumé** Il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de mousses syntactiques phénoliques dans de nombreuses applications thermostructurales en raison de leurs bonnes propriétés d'isolation thermique, de leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées et surtout de leur performance au feu. Une étude expérimentale sur la caractérisation thermomécanique et la performance structurale au feu de ces mousses a été réalisée selon la fraction volumique de microsphères de verre creuses.

**Mots-clés** Mousse syntactique, résine phénolique, teneur en microsphères, analyse thermomécanique, comportement au feu.

**Abstract** **Thermo-mechanical properties and fire performance of phenolic syntactic foams**  
There is a growing interest in the use of phenolic syntactic foams for many thermo-structural applications due to their good thermal insulation properties, their high specific mechanical properties and especially their fire performance. An experimental investigation on their thermo-mechanical characterizations and their structural performance in fire was performed depending on the volume ratio of glass hollow microspheres.

**Keywords** Syntactic foam, phenolic resin, microsphere content, thermo-mechanical analysis, fire behavior.

Les spécifications et les contraintes normatives actuelles imposent le développement de matériaux d'isolation et ignifuges pour de nombreuses applications thermostructurales (industries navales, aéronautiques, pétrolières et gazières, du bâtiment). Le matériau doit être suffisamment léger pour ne pas surcharger les installations, présenter des propriétés mécaniques satisfaisantes et conserver son intégrité structurale à haute température pour éviter la diffusion de la chaleur à travers l'épaisseur de la couche.

L'utilisation de mousses syntactiques constituées d'une matrice en résine phénolique renforcée par des microsphères creuses de verre (*figure 1a*) paraît être l'un des meilleurs compromis isolation/comportement au feu et tenue mécanique [1-2]. Les résines phénoliques ont une excellente tenue thermique et au feu sans adjonction d'agents ignifugeants grâce à leur structure chimique [3]. Le réseau tridimensionnel comporte une forte proportion de cycles aromatiques, et donc des liaisons carbone-carbone de forte énergie (*figure 1b*). Les matériaux phénoliques ont ainsi une tendance naturelle à la carbonisation avec la formation d'un résidu carboné communément appelé « char » qui isole et protège le matériau sous-jacent. Ils ne sont pas inflammables et ont la particularité de dégager une très faible quantité de fumées et peu d'émanations toxiques à l'exposition au feu, avec principalement du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau et une faible teneur

de monoxyde de carbone [4-5]. L'introduction de microbilles de verre creuses dans ces résines confère à ces matériaux de bonnes propriétés mécaniques, spécialement en compression, et d'isolation thermique.

La relation structure-propriété et en particulier l'influence du taux de microsphères sur le comportement au feu de mousses syntactiques fait l'objet de cette étude.

## Matériaux

La résine phénolique utilisée est du type résol. Elle résulte de la polycondensation en milieu alcalin de plus d'une mole de formol pour une mole de phénol (ratio molaire ~ 1,5 pour 1), avec une libération d'eau. Le durcissement est obtenu par l'addition d'un catalyseur acide, l'acide para-toluène

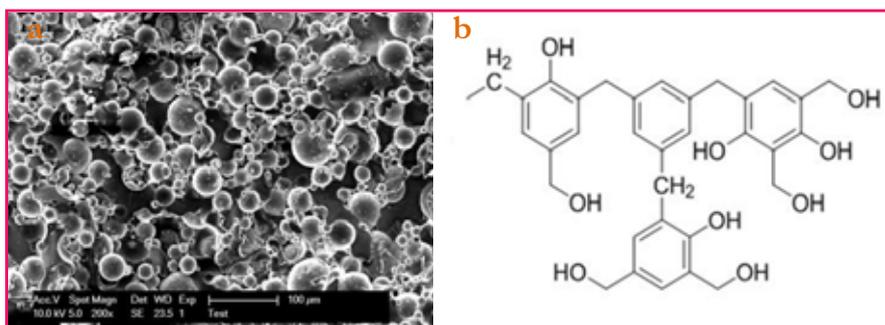


Figure 1 - (a) Image MEB d'une mousse syntactique et (b) structure moléculaire d'une résine phénolique (résol).

sulfonique. Les microsphères en verre creuses de type S38 (société 3M) ont un diamètre moyen de 40  $\mu\text{m}$ . Après dispersion mécanique des microsphères, la mise en œuvre de plaques (300 x 240 x 30 mm) est réalisée par coulée à température ambiante. Trois systèmes ont été étudiés : la matrice et deux composites avec les fractions volumiques en microsphères de 30 et 50 %.

## Caractérisations thermiques et thermomécaniques

La mesure de la perte de masse des trois systèmes soumis à un cycle de température de 30 à 950  $^{\circ}\text{C}$  (10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) est menée sous atmosphère oxydante d'oxygène par analyse thermogravimétrique (ATG Perkin-Elmer 6000). Les thermogrammes (figure 2a) présentent pour tous les systèmes une perte initiale en masse entre la température ambiante et 300  $^{\circ}\text{C}$ , liée à l'évaporation de l'eau et d'autres substances résiduelles telles que le formaldéhyde et le phénol. À ce stade, le réseau polymère est intact. À partir de 300  $^{\circ}\text{C}$  apparaissent des réactions de scissions de la chaîne polymère conduisant à la volatilisation de produits gazeux de pyrolyse ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ...) et à la chute drastique de masse des systèmes. La matrice phénolique sans microsphères ne présente aucune résistance structurale vis-à-vis de la forte pression interne générée par les gaz de dégradation, ce qui conduit à l'explosion du matériau à haute température.

L'analyse dynamique mécanique (DMA pour « dynamic mechanical analysis ») est utilisée pour l'étude des structures et du comportement viscoélastique des matériaux. Elle consiste à appliquer à un matériau des sollicitations sinusoïdales (hors résonance) de faible amplitude et mesurer la réponse. Cette technique permet d'étudier le phénomène de relaxation primaire, associé à la transition vitreuse, ainsi que les relaxations secondaires associées aux mouvements locaux. L'analyse peut être effectuée en continu sur des gammes de température et de fréquence variables et donne accès aux modules de stockage ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ). La tangente de l'angle de perte ( $\tan(\delta)$ ) est déterminée par le rapport entre le module de perte et celui de stockage. Les mesures réalisées entre 23 et 150  $^{\circ}\text{C}$  (1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) à la fréquence de 1 Hz à l'aide du DMA 50 de Metravib en traction-compression (figure 2b) révèlent pour chaque système un début de chute du module de conservation  $E'$  vers 60  $^{\circ}\text{C}$  associé au début de la relaxation primaire  $\alpha$  liée à la transition vitreuse. Au-delà, la chute est ralentie puis a tendance à se stabiliser, et même à augmenter légèrement pour les systèmes les moins renforcés. En fait, simultanément au phénomène de relaxation  $\alpha$ , les solvants qui ont un rôle de plastifiant ont tendance à s'évaporer et le matériau à post-cuire. Le module observé

décrit l'ensemble des phénomènes qui ont lieu dans le matériau. Les matériaux évoluent avec la température avec le déplacement de la transition  $\alpha$  vers de plus hautes températures (115  $^{\circ}\text{C}$ ). Lors d'un second balayage, les matériaux sont hautement réticulés et secs et présentent donc la transition  $\alpha$  à cette même température de 115  $^{\circ}\text{C}$ .

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « differential scanning calorimetry ») consiste à mesurer la variation de flux thermique émis ou reçu par les systèmes soumis à une rampe de température. Les essais ont été menés de -50 à 250  $^{\circ}\text{C}$  (10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) à l'aide du DSC1 STARe System de Mettler Toledo en atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) (figure 2c). Pour tous les systèmes, le premier balayage sur le matériau initial présente la combinaison de deux phénomènes entre 20 et 150  $^{\circ}\text{C}$  : un pic endothermique associé à l'évaporation de composés volatils (eau, traces de formaldéhyde...), suivi et superposé par un pic exothermique relié à la polymérisation résiduelle des systèmes phénoliques. Au deuxième passage, les différents pics révélés précédemment ont disparu, ce qui signifie que le matériau, au préalable sous-réticulé et humide, est complètement réticulé et sec. Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'analyse DMA montrant que les matériaux phénoliques de l'étude sont des matériaux « vivants » dont les propriétés thermomécaniques évoluent avec la température en raison de la présence de solvants, essentiellement de l'eau, et de la polymérisation à température ambiante conduisant à un matériau sous-réticulé.

## Performance structurale au feu

L'échantillon en matériau phénolique est encastré dans un montage isolant et une plaque d'acier (3 mm), peinte en noir pour une meilleure émissivité, et placée sur une face. Sur l'autre face, le matériau est soumis à un flux de gaz de propane de température supérieure à 1 000  $^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 4 bar pour simuler l'effet d'ablation d'une torche. Les variations de la température au dos de l'échantillon ( $T_e$ ) ont été suivies à l'aide d'un thermocouple K et sa distribution a été visualisée sur toute la surface de la plaque d'acier à l'aide d'une caméra infrarouge (FLIR SC7600 MWIR) (figure 3a). Le critère de fin d'essai est considéré comme atteint dès que  $T_e = 200$   $^{\circ}\text{C}$ . Les variations de  $T_e$  avec la durée d'exposition à la flamme de propane révèlent que plus le taux de renfort est élevé, plus la durée pour atteindre le critère de fin de vie est longue (figure 3b). En particulier, la matrice phénolique n'a aucune tenue mécanique face à l'impact de la flamme et n'a pas le temps de « charbonner ». Elle est continuellement érodée et  $T_e$  atteint la température de la flamme au bout de 5 min, après perforation complète du système. En revanche, l'intégrité structurale des systèmes

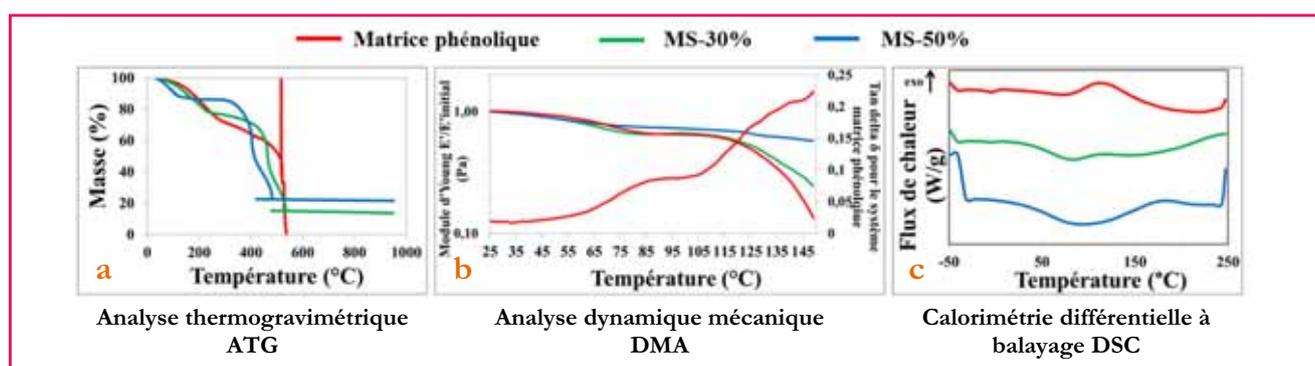


Figure 2 - Courbes des différentes analyses thermiques et thermomécaniques.

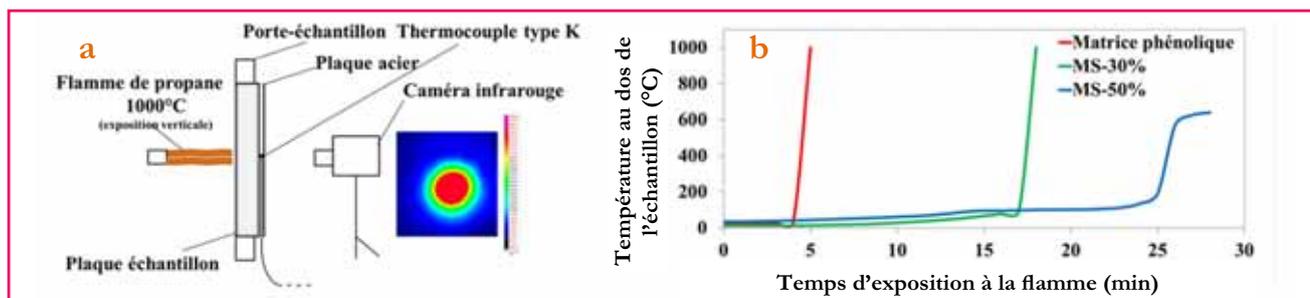


Figure 3 - (a) Schéma du banc d'essai au feu et (b) variation de la température au dos pour les différents systèmes.

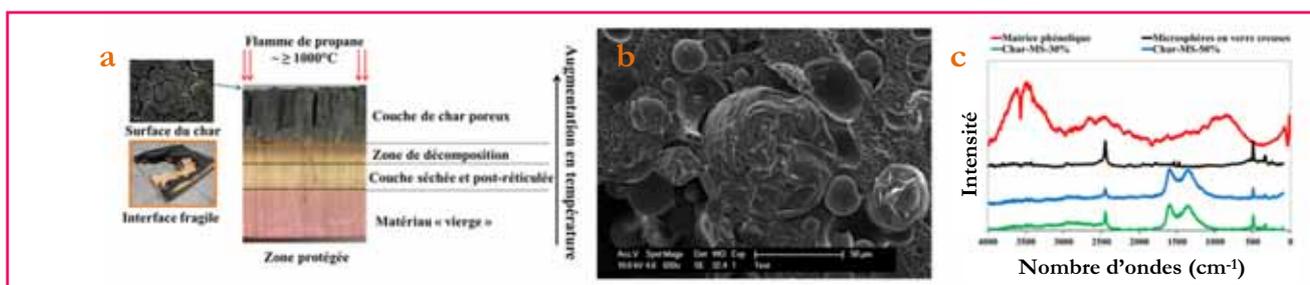


Figure 4 - Analyse de l'effet de « carbonisation » de la mousse syntactique : (a) gradient de température dans l'épaisseur ; (b) image MEB de la surface d'un « char » et (c) spectroscopie Raman.

renforcés à 30 et 50 % est maintenue respectivement pendant 17 et 25 min. La propriété d'isolation thermique est notable car avant perforation de l'échantillon au niveau du flux de gaz,  $T_e$  reste inférieure à 200 °C. L'analyse des découpes transversales post-mortem des systèmes renforcés montre quatre couches d'aspect différent (figure 4a) mettant en évidence un gradient de température dans l'épaisseur durant l'essai au feu. La couche supérieure révèle la formation d'un « char » multifissuré mais avec des microsphères encore présentes, bien que déformées, le verre constituant cette charge ayant une température de ramollissement de 600 °C (figure 4b).

La présence des microsphères semble donc jouer un rôle dans la tenue mécanique du « char » sous l'impact de la flamme, ainsi que sur la propagation des fissures et l'apparition d'un délaminage entre la couche de « char » et le composite sous-jacent non dégradé, ces phénomènes étant retardés quand le taux de renforts passe de 30 à 50 %. La technique d'analyse par spectroscopie Raman indique pour les « chars » des deux systèmes de mousses syntactiques, la disparition des bandes larges caractéristiques de la matrice phénolique et le maintien des bandes caractéristiques des microsphères en verre creuses. En revanche, l'apparition des pics associés au carbone indique une transformation complète de la phase organique, avec carbonisation (bande D à  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , phase amorphe) et graphitisation (bande G à  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , phase cristalline hexagonale) (figure 4c).

## Conclusion

Les matériaux phénoliques réticulant en conditions ambiantes sont des matériaux « vivants », avec une évolution des propriétés avec la température (vaporisation de composés volatils et post-réticulation). Leur utilisation en tant que retardateur de feu est prometteuse, mais une introduction adaptée de microsphères en verre creuses est nécessaire pour améliorer la tenue thermique et au feu des résines phénoliques, les renforts devant rester en place bien

après que le polymère soit dégradé et malgré le fort impact de la flamme de propane. Leur optimisation peut être réalisée en étudiant l'effet de l'ensimage des microsphères ou par l'incorporation en dispersion aléatoire de fibres de longueur adéquate pour minimiser l'initiation et la propagation des défauts (fissures, décohésion entre la couche de « char » et le matériau sous-jacent sain...) pouvant compromettre l'intégrité du matériau. Des tests mécaniques (compression, impact...) sur le matériau vierge et le « char » doivent alors aussi être menés.

## Références

- [1] Bibin J., Reghunadhan Nair C.P., *Update on Syntactic Foams*, iSmithers Rapra Publishing, 2010.
- [2] Ruckebusch J.M., Microsphères creuses de verre pour mousses syntactiques, *Techniques de l'Ingénieur*, 2009, traité Matériaux non métalliques, AM 5110.
- [3] *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato (ed.), Springer, 2010.
- [4] Mouritz A.P., Gibson A.G., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Series Solid Mechanics and its Applications, Springer, 1999, 143, XII.
- [5] Bahramian A.R., Kokabi M., Famili M.H.N., Beheshty M.H., Ablation and thermal degradation behavior of a composite based on resol type phenolic resin: Process modeling and experimental, *Polymer*, 2006, 47, p. 3661.



M. Bouslah

**Mounia Bouslah** (auteur correspondant) est doctorante au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS) et au Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP, ITECH)<sup>1-2</sup>. Elle a reçu le **prix CNRS pour sa communication par affiche** présentée lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac, Paris, 4-6 décembre 2013.

**Michelle Salvia** et **Bruno Berthel** sont maîtres de conférences et **Stéphane Benayoun** est professeur au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS)<sup>1</sup>. **Isabelle Deschères** est responsable pédagogique au Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP) de l'ITECH<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS), UMR CNRS 5513, École Centrale de Lyon (ECL), 36 avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.

Courriel : mounia.bouslah@ec-lyon.fr

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères (GFMP), Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH), 64 chemin des Mouilles, F-69134 Écully Cedex.

# Amélioration des performances des biopiles enzymatiques par le design de nouveaux matériaux d'électrode

Adriana Both Engel, Aziz Cherifi, David Cornu et Sophie Tingry

**Résumé** Les biopiles enzymatiques représentent une technologie émergente et alternative de production d'électricité utilisant des combustibles renouvelables d'origine naturelle et des biocatalyseurs enzymatiques. Les performances de ces biopiles peuvent encore être sensiblement améliorées. Un des paramètres clés concernant les propriétés de ces dispositifs est le choix des matériaux d'électrodes. Une avancée a été réalisée avec l'utilisation comme matériaux d'électrodes d'un réseau de fibres de carbone fabriquées par la technique d'*electrospinning*. Ce matériau combine les caractéristiques de conductivité et de capacité d'adsorption permettant d'augmenter les performances des biopiles. À partir de l'exemple d'une biopile à alcool, les électrodes composées de fibres de carbone sont comparées avec des électrodes conventionnelles en graphite dense. Les perspectives et enjeux actuels de ce domaine de recherche sont présentés au regard des avancées dans le domaine des matériaux d'électrodes.

**Mots-clés** **Fibre de carbone, electrospinning, biopile à éthanol, graphite, enzyme.**

**Abstract** **Design of advanced electrode materials for performances enhancement of enzymatic biofuel cells** Enzymatic biofuel cells are an emerging electricity production technology that is rapidly developing, based on the utilization of renewable and biosourced fuels and enzymatic biocatalysts. The performances of these biofuel cells have not yet bridge the gap towards lab researches and industrial applications. A key parameter concerning these performances is the electrode materials. A step forward has been done by using a network of electrospun carbon fibers as electrode materials. This material presents many advantages like high electrical conductivity and adsorption capacity able to enhance the performances of biofuel cells. From the example of an ethanol biofuel cell, electrodes composed of carbon electrospun fibers are here compared with classical dense graphite electrodes. Current challenges and perspectives in this research domain are discussed.

**Keywords** **Carbon fiber, electrospinning, ethanol biofuel cell, graphite, enzyme.**

## Biopile enzymatique : définition et applications

Une biopile est un dispositif électrochimique qui génère de l'électricité par conversion (électro)chimique du combustible. Le biocatalyseur utilisé est une enzyme, ce qui est particulièrement avantageux au regard des métaux nobles comme le platine utilisé dans les piles à combustible traditionnelles. La *figure 1* présente le schéma d'une biopile enzymatique (éthanol/oxygène). Ces dispositifs sont conçus dans l'objectif de produire de l'électricité pour l'alimentation de dispositifs de faible puissance dans les domaines de la communication (téléphonie) et du loisir (baladeurs musicaux), mais également pour l'alimentation de dispositifs médicaux implantables dans le corps humain. Les biopiles à éthanol sont généralement étudiées comme dispositif modèle du fait de l'accessibilité et de la disponibilité de ce combustible vert et renouvelable.

## Les nanofibres de carbone comme matériau d'électrode

Les propriétés du matériau de l'électrode d'une biopile jouent un rôle majeur dans son fonctionnement. Deux des plus importantes sont sa conductivité électrique et sa surface spécifique. De ce fait, notre groupe réalise des études sur un type de matériau très prometteur pour cette application : les fibres « *electrospun* » de carbone, qualifiées dans la communauté de nanofibres de carbone (NFC) en raison de leur taille submicronique obtenue par le procédé d'« *electrospinning* » (voir *encadré*).

Pour préparer des fibres de carbone, il est nécessaire de combiner la technique d'*electrospinning* pour obtenir un tissu de fibres de polyacrylonitrile (PAN) avec un traitement thermique et chimique adapté, étape de carbonisation [2]. La *figure 2A* montre une image de microscopie électronique à balayage (MEB) des NFC qui présentent un diamètre moyen

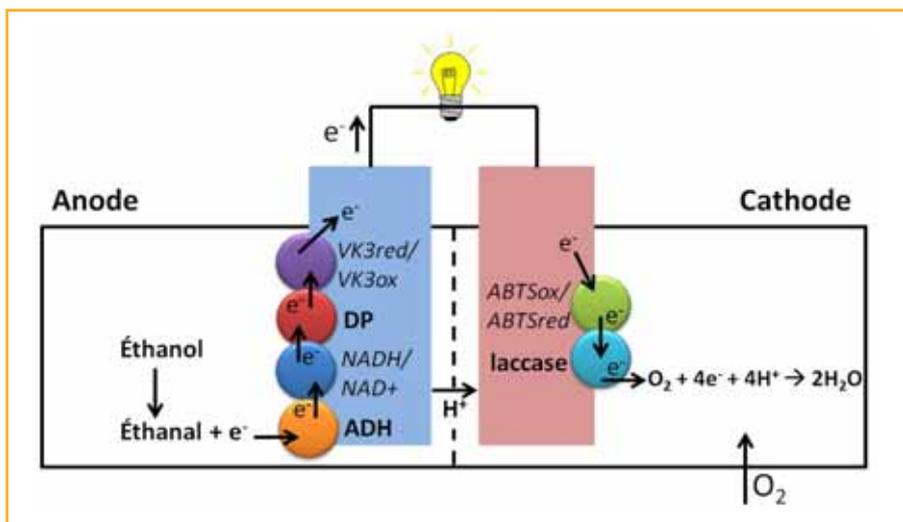


Figure 1 - Schéma de la biopile à alcool.

### Le procédé d'electrospinning

Ce procédé permet de produire un non-tissé de fibres de polymère avec des diamètres généralement submicroniques. Il est basé sur l'application d'un fort champ électrique sur une goutte d'une solution visqueuse de polymère, par l'intermédiaire d'une différence de potentiel de 10 à 20 kV entre l'aiguille d'extrusion et le collecteur.

La déformation de la goutte jusqu'à un angle critique suivant la direction du champ conduit ensuite à l'éjection d'un jet de polymère en direction du collecteur. La présence de charge de surface sur la fibre projetée conduit à une trajectoire en spirale. Le solvant va donc partiellement s'évaporer pendant le trajet et conduire à la collecte d'un tissu fibreux (par opposition à la technique d'électrospray qui partage des similitudes technologiques).

Il est possible de jouer sur tous les paramètres expérimentaux pour modifier les caractéristiques du tissu récolté (viscosité de la solution, débit d'extrusion, co-extrusion, champ électrique, nature du collecteur, etc. [1]).

de 350 nm après carbonisation à 1 200 °C. Une image du tissu est proposée sur la *figure 2B*, illustrant qu'il est autoportant. Ces fibres en carbone sont caractérisées par une conductivité électrique élevée, qui varie selon les conditions de carbonisation. Par comparaison, la *figure 2C* montre une électrode de graphite dense habituellement employée pour

réaliser des biopiles. Les voltamogrammes de l'espèce  $K_3Fe(CN)_6$  en solution (*figure 2D*) illustrent la différence de performances obtenues avec ces deux électrodes. Le graphite dense correspond à la courbe rouge et le tissu de fibres *electrospun* à la courbe noire. L'augmentation significative de la surface électroactive du tissu de fibre se traduit par une augmentation très forte de l'intensité du pic d'oxydation (cinq fois plus élevée que celui sur graphite). De plus, nous voyons que la conductivité électrique des NFC est semblable à celle du graphite puisque les  $\Delta E$  (différence entre le potentiel d'oxydation et de réduction) sont similaires.

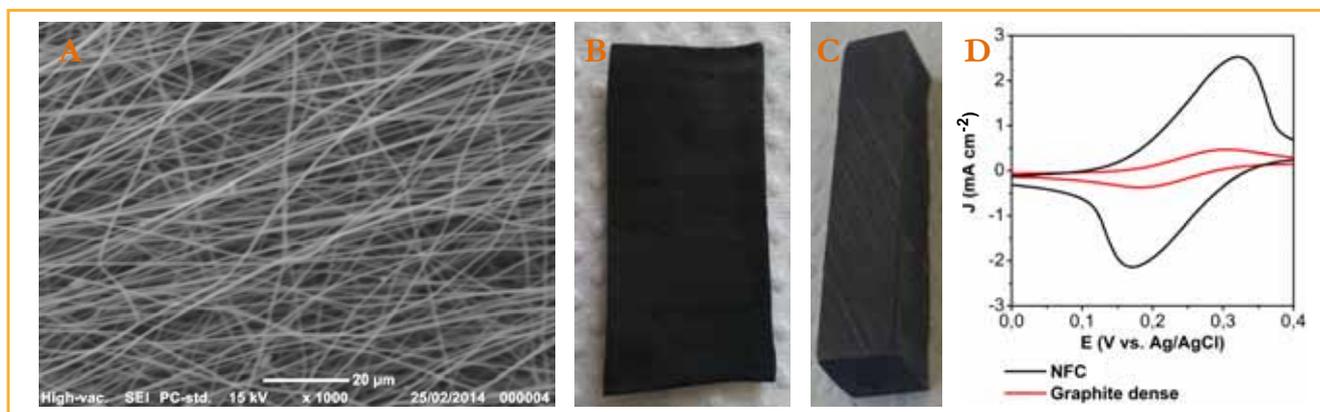
### Des matériaux d'électrodes aux bioélectrodes enzymatiques

Nous avons développé deux biopiles à éthanol pour comparaison avec des électrodes composées de NFC et de graphite dense. À la cathode où se passe la réaction de réduction de l'oxygène, nous avons sélectionné la laccase comme enzyme pour cette application. Elle possède en effet la capacité de réduire le dioxygène complètement en  $H_2O$  avec le transfert de quatre électrons, tandis que d'autres catalyseurs comme le platine le font en ne transférant que deux électrons, avec formation de  $H_2O_2$  comme produit indésirable. La laccase est associée à un médiateur qui est l'ABTS (acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) [3].

Au niveau de l'anode, l'oxydation de l'éthanol est catalysée par un système multienzymatique : alcool déshydrogénase (ADH) et diaphorase (DP). La nicotinamide dinucléotide (NAD) et la vitamine K3 (VK3) sont utilisées comme médiateurs de transfert d'électrons. Ce type de système anodique avec enzymes en cascade a été adapté d'une procédure décrite dans la littérature [4]. Le fonctionnement de cette biopile est celui présenté dans la *figure 1*.

### Caractérisation des biopiles à alcool

La technique par laquelle la performance des biopiles a été testée est basée sur l'imposition de résistances successives à la biopile, suivie de lectures de  $E$  et  $I$  délivrés. La

Figure 2 - A) Image MEB des NFC. B) Électrode en NFC. C) Électrode en graphite dense. D) Voltamogrammes cycliques de  $K_3Fe(CN)_6$  à 10 mM en milieu tampon phosphate à pH 7 à  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

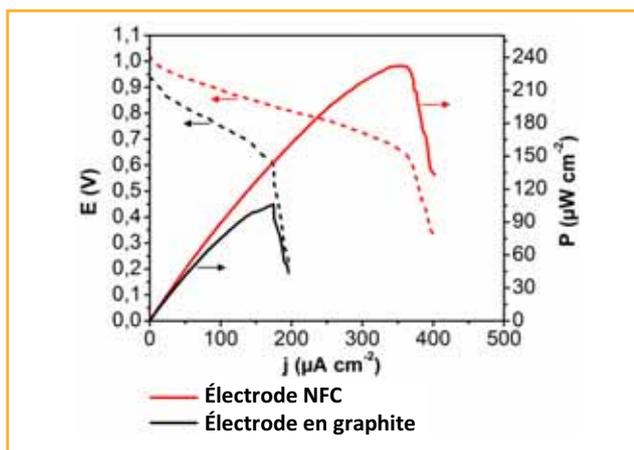


Figure 3 - Caractérisation électrochimique des deux biopiles enzymatiques réalisées.

figure 3 présente la tension de pile  $E$  (courbes en pointillés) et la densité de puissance  $P$  obtenue (courbes pleines) en fonction de la densité de courant  $j$  débitée par la pile.

D'après la courbe de polarisation  $E$  vs.  $j$ , la région de polarisation ohmique de la biopile avec NFC comme électrode présente une pente moins prononcée que celle avec graphite. Cela signifie que la résistance globale de la pile est plus élevée pour la biopile avec électrode en graphite. Cette région est suivie d'une brusque chute de  $E$  qui représente la limitation du transport de masse de dioxygène et d'éthanol à travers les films enzymatiques. Par rapport à la tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ), quand les électrodes en graphite sont employées, la  $V_{OC}$  est de 950 mV, alors que les électrodes de NFC permettent d'atteindre une remarquable tension  $V_{OC}$  de 1 020 mV. Cette valeur est parmi les tensions les plus élevées en circuit ouvert décrites dans la littérature des biopiles à éthanol [5]. C'est surtout au niveau des puissances que l'avantage de l'utilisation d'électrodes fibreuses est très significatif. La biopile avec des électrodes en NFC atteint une densité de puissance de  $230 \mu\text{W cm}^{-2}$ , ce qui représente le double de la puissance obtenue avec une électrode en graphite dense. Nous attribuons cet accroissement des performances à l'affinité des enzymes sur la structure fibreuse qui permet une meilleure immobilisation et à un transfert de masse plus efficace. Ainsi, même si expérimentalement la même quantité d'enzymes a été déposée sur chacune des électrodes, celles qui n'arrivent pas à s'accrocher dans un biofilm à la surface du matériau dense sont relarguées dans la solution. De plus, sur l'électrode composée de NFC, le contact entre les enzymes et le matériau conducteur est plus intime, ce qui facilite le transfert électrique et massique dans le film. Par opposition, sur le graphite, une couche plus épaisse d'enzymes et de médiateurs se dépose à la surface de l'électrode et peut offrir une résistance aux transferts.

## Défis et perspectives dans le domaine des biopiles

Comme nous l'avons illustré par ces résultats expérimentaux, le futur des matériaux d'électrodes pour biopiles reste en grande partie dans les **électrodes poreuses**. Ces dernières doivent être conçues pour présenter à la fois les meilleures performances possibles de conductivité électrique, mais également la plus grande affinité pour les biocatalyseurs. En ce qui concerne les espèces immobilisées,

la tendance actuelle pour les cathodes est le développement de systèmes à **transfert d'électrons direct** (DET, pour « direct electron transfer »). Ces systèmes permettent de s'affranchir de l'utilisation d'un médiateur, ce qui simplifie le dispositif. Récemment, une biopile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fonctionnant en DET a été rapportée [6]. Il est déjà prouvé que les nanotubes de carbone sont capables de promouvoir dans certains cas le DET et c'est l'axe de recherche que nous poursuivons actuellement. Ainsi, dans le cas des biopiles à glucose, du transfert direct d'électrons a été observé avec des enzymes de type glucose oxydases et laccases par l'intermédiaire de nanotubes de carbone [7]. Afin d'augmenter la stabilité de ces dispositifs, une alternative est la création de **biopiles hybrides**, qui sont des biopiles avec cathode enzymatique et anode utilisant des nanoparticules métalliques comme catalyseur [8].

## Conclusion

Nous avons illustré dans cet article que les caractéristiques du matériau d'électrode sont fondamentales pour la performance d'une biopile enzymatique. La puissance de la biopile est deux fois plus élevée avec une électrode poreuse de NFC qu'avec une électrode de graphite dense. Le développement technologique des biopiles enzymatiques présente encore de nombreux défis à relever à l'interface entre plusieurs secteurs disciplinaires, de la biologie des enzymes à l'électrochimie et la chimie des matériaux, afin de renforcer la synergie entre les biocatalyseurs et les matériaux d'électrodes. Ces défis relevés ouvriront des perspectives importantes pour la réalisation de sources alternatives d'énergie pour des applications clés comme les biopiles implantables pour les dispositifs médicaux.

## Références

- [1] Bhardwaj N., Kundu S.C., Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.*, **2010**, *28*, p. 325.
- [2] Engel A.B., Cherifi A., Tingry S., Cornu D., Peigney A., Laurent C., Enhanced performance of electrospun carbon fibers modified with carbon nanotubes: promising electrodes for enzymatic biofuel cells, *Nanotechnology*, **2013**, *24*, p. 245402.
- [3] Bilewicz R., Opallo M., *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis*, Chap. 5 : Biocathodes for dioxygen reduction in biofuel cells, A. Wieckowski, J.K. Nørskov, N.J. Hoboken (eds), Wiley, **2010**.
- [4] Togo M., Takamura A., Asai T., Kaji H., Nishizawa M., An enzyme based microfluidic biofuel cell using vitamin K3-mediated glucose oxidation, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, p. 4669.
- [5] Deng L., Shang L., Wen D., Zhai J., Dong S., A membraneless biofuel cell powered by ethanol and alcoholic beverage, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, *26*, p. 70.
- [6] de Poulpique A., Ciaccavava A., Gadiou R., Gounel S., Giudici-Orticoni M.T., Mano N., Lojou E., Design of a  $\text{H}_2/\text{O}_2$  biofuel cell based on thermostable enzymes, *Electrochem. Commun.*, **2014**, *42*, p. 72.
- [7] Zebda A., Gondran C., Le Goff A., Holzinger M., Cinquin P., Cosnier S., Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes, *Nature Com.*, **2011**, *2*, p. 370.
- [8] Holade Y., Both Engel A., Tingry S., Cherifi A., Cornu D., Servat K., Napporn T.W., Kokoh K.B., Insights on hybrid glucose biofuel cells based on bilirubin oxidase cathode and gold-based anode nanomaterials, *ChemElectroChem*, **2014**, DOI: 10.1002/celec.201402142.



A. Both Engel

**Adriana Both Engel** est doctorante à l'Institut Européen des Membranes, **Aziz Cherifi**, ingénieur de recherche, **David Cornu**, professeur, et **Sophie Tingry**, chargée de recherche CNRS à l'Institut Européen des Membranes, ENSCM\*.

\* Institut Européen des Membranes, UMR 5635 CNRS, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Université Montpellier 2, cc 047, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier. Courriels : bothengel@iemm.univ-montp2.fr ; sophie.tingry@univ-montp2.fr

# Développement de luminophores organiques sans terres rares pour l'éclairage éco-énergétique à base de LED

Rachod Boonsin, Geneviève Chadeyron, Jean-Philippe Roblin, Damien Boyer et Rachid Mahiou

<b>Résumé</b>	Cet article concerne la synthèse et l'étude optique de luminophores organiques sans terres rares pour la conception de dispositifs d'éclairage à base de diodes électroluminescentes (LED). Les synthèses des matériaux luminescents ainsi que leurs performances optiques sous excitation LED UV sont présentées et discutées.
<b>Mots-clés</b>	<b>Luminophores organiques, LED, éclairage.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Development of rare-earth free organic phosphors for eco-energy lighting based LEDs</b> This paper aims to present some rare-earth-free organic phosphors derived from pyran molecule and Schiff base ligand. Their spectroscopic and optical properties under ultraviolet and visible light excitation are characterized and discussed.
<b>Keywords</b>	<b>Organic phosphors, LEDs, lighting.</b>

En France, l'éclairage consomme 49 TWh<sup>(1)</sup> annuellement, soit plus de 10 % de la consommation nationale totale d'électricité. Les luminaires à LED<sup>(2)</sup> représentent une alternative « verte » aux lampes fluorescentes en répondant notamment à des critères de préservation de l'environnement : réduction de la consommation d'énergie, technologies sans mercure ni plomb, recyclabilité à 98 %. Les prévisions à l'horizon 2020 laissent espérer pour les LED une efficacité lumineuse de 100 lm/W pour un coût divisé par quatre, ce qui les rend très prometteuses. Parallèlement, le marché de l'éclairage utilisant des sources de type LED pourrait croître d'un facteur 10 d'ici à 2020. Une demande très forte en luminophores, qui sont actuellement utilisés dans les luminaires à LED, va apparaître pour produire de la lumière blanche à partir de LED émettant dans le bleu ou l'ultraviolet.

Cependant, ces luminophores utilisent aujourd'hui des éléments de terres rares qui proviennent à 95 % de Chine, créant de fait une situation de quasi-monopole [1]. L'association d'une explosion de la demande et d'une source d'approvisionnement monopolistique représente un risque réel pour le déploiement de la technologie LED dans les années à venir en France et en Europe. Développer des luminophores sans terres rares dans les luminaires à LED représente donc un enjeu majeur.

Les travaux présentés dans cet article s'inscrivent dans ce contexte avec le développement de luminophores organiques sans terres rares qui, associés à une LED UV émettant à 365 nm, produisent de la lumière blanche. Pour cela, il convient de générer les trois couleurs primaires en même temps (bleu, rouge et vert), donc de synthétiser trois luminophores différents. Ces luminophores offrent une alternative

intéressante du fait de leur grande efficacité lumineuse, de leur faible coût, et également de la grande variété de couleurs qui peuvent être générées simplement en jouant sur les groupes fonctionnels.

## Résultats et discussion

Trois séries de luminophores organiques ont été étudiées (figure 1) ; deux d'entre elles sont dérivées du 2-(2,6-diméthyl-4H-pyran-4-ylidène)malononitrile [2-3] et la dernière repose sur un ligand de type base de Schiff [4]. Ces luminophores ont été choisis suite à une étude bibliographique qui a montré qu'ils génèrent les trois couleurs primaires après excitation dans le domaine de l'UV et que cette excitation est compatible avec des diodes UV commerciales. La synthèse de ces luminophores est aisée et les techniques classiques de caractérisation (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, FTIR, GC-MS, etc.) ont été mises en œuvre pour identifier et confirmer leur structure.

Pour les luminophores de la série I, nous nous sommes intéressés à l'effet de la longueur des chaînes alkyles (n = 1, 4, 6, 8) sur les performances optiques (les études optiques de ces luminophores ont été réalisées à l'état solide). Les spectres d'émission enregistrés après excitation à la longueur d'onde appropriée (voir tableau) montrent une bande large comprise entre 400 et 600 nm avec une émission bleue majoritaire. Le luminophore ayant une chaîne constituée de six carbones présente la meilleure intensité d'émission et le rendement quantique absolu le plus élevé (33 %). Ce résultat pourrait être dû à un effet d'organisation particulier des chaînes aliphatiques à l'état solide qui éloignerait spatialement les noyaux de pyranyle malononitrile et aurait de ce

fait une influence sur leurs interactions. La cristallisation d'un monocristal pour une étude de diffraction de rayons X, en cours, devrait permettre de le vérifier.



Figure 1 - Synthèse des luminophores organiques.

Tableau - Luminophores présentant les meilleures performances optiques pour les trois séries étudiées.

\*Rendement quantique (QY) absolu = (nombre de photons émis/nombre de photons absorbés) x absorption.

Luminophores	$\lambda_{\text{max}}$ excitation (nm)	$\lambda_{\text{max}}$ émission (nm)	QY absolu (%)*
Série I			
n = 6	339	460	33
Série II			
Ar = phényle	339	697	10
Série III			
Al <sup>3+</sup> - complexe	339	507	28

Les luminophores de la série II ont été développés afin d'étudier l'influence du noyau aromatique (phényle, naphthalène, anthracène, 2-pyridine, 4-méthoxyphényle et 3-hydroxypropoxyphényle) sur les propriétés d'émission de lumière. La synthèse de ces composés s'effectue par une double condensation aldolique du 2,6-diméthyl-4H-pyran-4-ylidène sur différents aldéhydes aromatiques correspondants. Les spectres d'émission enregistrés présentent une bande large comprise entre 500 et 800 nm avec une émission rouge majoritaire (voir *tableau*). Le luminophore présentant un groupement phényle offre les performances les plus intéressantes avec un rendement quantique absolu de 10 %. Il est donc possible que dans le cas des chromophores plus conjugués, le décalage de Stokes<sup>(3)</sup> ne soit pas suffisant et entraîne une chute du rendement quantique absolu.

Le luminophore de la série III est constitué d'un complexe à base d'aluminium et d'un ligand de type base de Schiff. Ce complexe se caractérise par une émission verte sous excitation dans le domaine de l'UV.

Pour chaque série, les luminophores présentant les meilleurs rendements quantiques de fluorescence (QY absolu (%)) sont sélectionnés. Des luminophores organiques présentant les trois couleurs primaires ont ainsi été synthétisés. Ces luminophores peuvent être associés à des LED UV commerciales (365 nm par exemple) et conduire à l'émission de lumières colorées. Ces couleurs primaires peuvent également être mélangées en proportions adéquates pour conduire à l'émission de lumière blanche sur un large domaine d'excitation (*figure 2*).

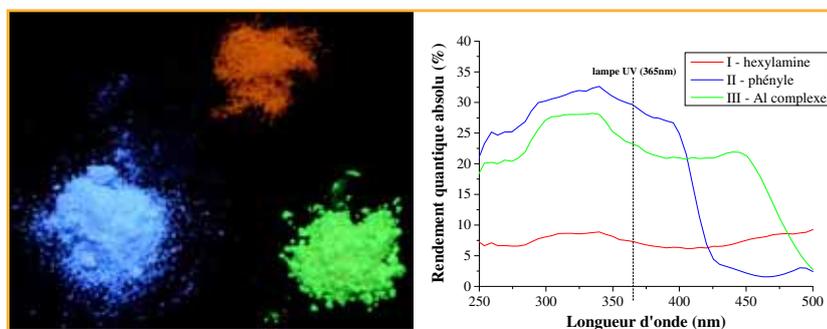


Figure 2 - Photo des trois luminophores sous excitation UV à 365 nm (gauche) et leurs spectres d'excitation (droite).

## Quelle stabilité pour ces composés organiques ?

Dans le cas de la problématique éclairage à LED, il convient de garantir une tenue en température jusqu'à 110 °C, ce qui correspond à la température de jonction de la LED. L'évolution de l'intensité d'émission en fonction de la température est présentée sur la *figure 3* pour les trois luminophores retenus.

De façon générale, on remarque une diminution significative de l'intensité de fluorescence avec la température. Les luminophores organiques synthétisés sont instables à la température de fonctionnement des LED. Afin de résoudre cette difficulté, des études d'enrobage par de la silice, connue pour permettre une protection thermique efficace [5], sont en cours.

L'utilisation effective de ces luminophores dans les dispositifs d'éclairage à LED nécessite donc une étude plus poussée de leur durabilité dans les conditions d'usage.

Les auteurs remercient la Région Auvergne et le Conseil Régional d'Auvergne pour leur soutien financier.

## Notes et références

- (1) TWh : térawattheure.
- (2) Une diode électroluminescente (en anglais « light-emitting diode » ou LED) est un composant électrique qui émet de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique ([www.led-fr.net/presentation-led.htm](http://www.led-fr.net/presentation-led.htm)).

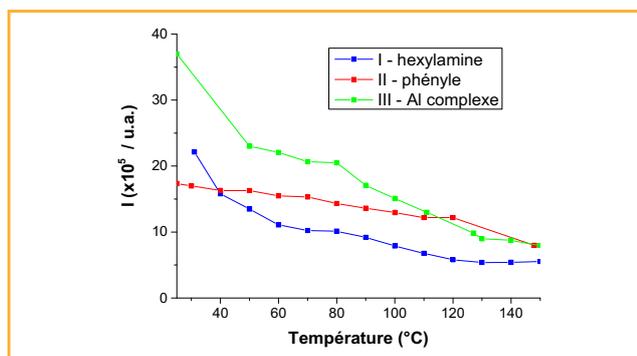


Figure 3 - Évolution de l'intensité d'émission avec la température.

- (3) Décalage de Stokes : différence de longueur d'onde entre les bandes d'absorption et d'émission.
- [1] Humphries M., *Rare earth elements: the global supply chain*, Congressional Research Service, Dec. 2013.
- [2] Shin M.S., Lee S.J., Chin S.M., Lee S.H., Pore D.M., Park Y.K., Lee S.-G., Hwang K.-J., Synthesis of novel fluorophores derived from pyranilydenemalonitrile, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, 32, p. 3152.
- [3] Lim S.-T., Chun M.H., Lee K.W., Shin D.-M., Organic light emitting diodes with red emission using (2,6-dimethyl-4H-pyran-4'ylidene)malononitrile moiety, *Opt. Mater.*, 2003, 21, p. 217.
- [4] Chuan Z.-C., Yang Z.-Y., Li Y., Wang B.-D., Zhou Q.-X., A simple structure fluorescent chemosensor for high selectivity and sensitivity of aluminium ions, *Dyes Pigm.*, 2013, 97, p. 124.
- [5] Franville A.-C., Zambon D., Mahiou R., Troin Y., Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxy silanes, *Chem. Mater.*, 2000, 12, p. 428.



R. Boonsin

**Rachod Boonsin** est doctorant à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (UMR 6296)<sup>1</sup>.

**Geneviève Chadeyron** (*coordonateur*) est professeur, **Jean-Philippe Roblin** et **Damien Boyer**, maîtres de conférences, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF)<sup>1</sup>.

**Rachid Mahiou** est directeur de recherche au CNRS<sup>2-3</sup>.

<sup>1</sup> Clermont Université, ENSCCF, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand.

Courriel : rachodman@gmail.com

<sup>2</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand.

<sup>3</sup> CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière.

# Vos attentes volent

# en éclats

## Repenser la spectroscopie modulaire pour les laboratoires de pointe



Le QEPro envoie les spectromètres modulaires à barrettes CCD à un niveau de performance inégalé. Le retour d'expériences de nos clients depuis plus de 20 ans, a permis de se focaliser sur des critères d'excellence nécessaires: Haute sensibilité, une très bonne fidélité des données, et une stabilité thermique performante pour la spectroscopie de fluorescence, Raman et autres mesures.



Notre représentant en France: [www.idil-fibres-optiques.com](http://www.idil-fibres-optiques.com) | [Info@idil.fr](mailto:Info@idil.fr) | Tel: 02 96 05 40 20

# Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion

Léa Chancelier, Catherine C. Santini, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair et Thibaut Gutel

**Résumé** Les batteries lithium-ion dominent le marché des appareils nomades, mais sont susceptibles de poser des problèmes de sécurité à cause de la présence de l'électrolyte, constitué de carbonates inflammables et volatils. Pour sécuriser ces batteries, des liquides ioniques (LI) sont étudiés comme électrolytes. Ce sont des sels présentant une grande stabilité thermique et réputés non inflammables. Mais peu de données sont disponibles sur leur comportement en situations abusives (surchauffe, feu, surcharge...). Cet article présente la comparaison des stabilités thermiques d'électrolytes à base de deux LI et de carbonates. Ces LI se révèlent stables jusqu'à 300 °C et très peu combustibles. Cependant, la formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est à prendre en compte selon les applications visées. Ces premiers résultats permettent de soutenir que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

**Mots-clés** Lithium-ion, batterie, électrolyte, sécurité, liquide ionique, stabilité thermique.

**Abstract** **Ionic liquids: innovating electrolytes for safer lithium-ion batteries**

Lithium-ion batteries are dominating nomad devices market, thus their safety must more than ever be carefully studied. Accordingly, replacing actual electrolytes (flammable and volatile carbonate mixtures) by hardly flammable and nonvolatile ionic liquids (IL) could be safer. However, little examination of the stability of ionic liquids under abuse conditions (fire, shortcut, overcharge...) was reported. This work investigates thermal stability of electrolytes based on carbonates and two IL. These IL are stable up to 300°C and are weakly combustible. However combustion tests revealed the emission of toxic or flammable species, requiring specific attention depending on the application. Based on this work, these IL-based electrolytes can be considered safer than carbonates and contribute to safety improvement in batteries.

**Keywords** Lithium-ion, battery, electrolyte, safety, ionic liquid, thermal stability.

Le stockage de l'énergie est au cœur des enjeux de notre société, notamment avec l'essor des énergies renouvelables et des véhicules électriques. Du fait de leurs performances, les batteries de technologie lithium-ion sont actuellement les plus utilisées, notamment pour les appareils nomades (63 % du marché mondial). Si leur dangerosité reste limitée pour des appareils de petite taille, elles peuvent poser

des problèmes de sécurité pour des applications telles que les véhicules électriques. Ces accumulateurs doivent en effet pouvoir résister à des situations de surchauffe, surcharge, sur-décharge ou choc.

Les batteries lithium-ion stockent de l'électricité par insertions-désinsertions successives des ions lithium dans chaque matériau d'électrode (*figure 1*) [1]. L'électrode positive est

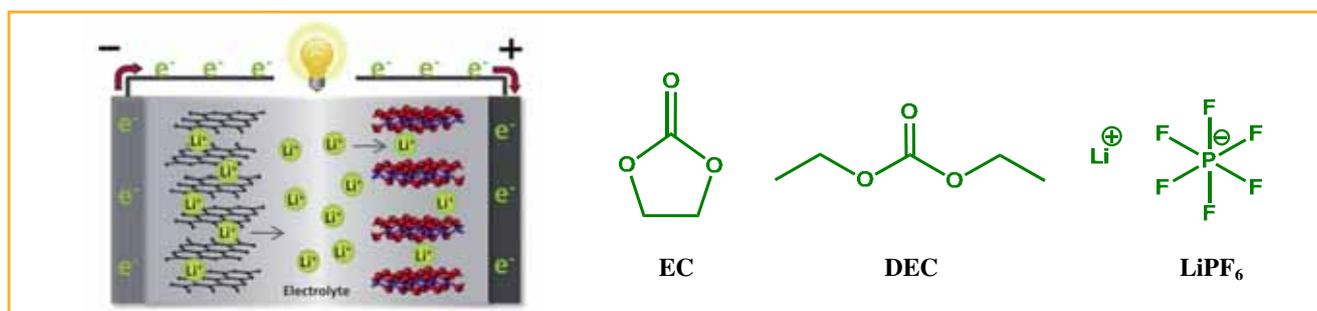


Figure 1 - À gauche : schéma d'une batterie en décharge ; à droite : carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC) et hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>). L'électrolyte utilisé ici, noté [EC:DEC][LiPF<sub>6</sub>], est un mélange équi-volumique de DEC et EC contenant 1 mol·L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub>.

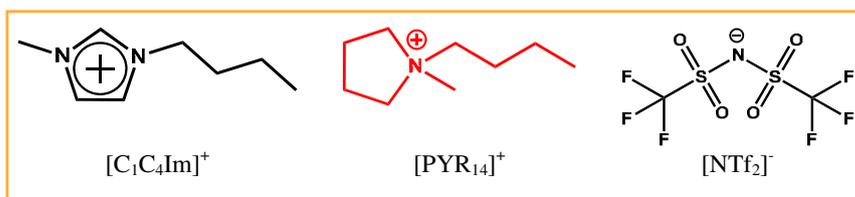


Figure 2 - Les cations 1-butyl-3-méthylimidazolium  $[C_1C_4Im]^+$ , 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium  $[PYR_{14}]^+$ , et l'anion  $[NTf_2]^-$ . Les électrolytes, contenant  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de sel de lithium  $LiNTf_2$ , sont notés  $[cation][Li][NTf_2]$ .

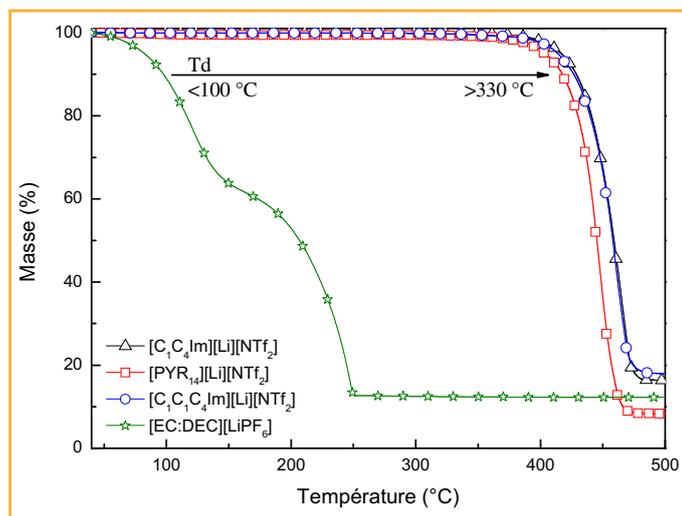


Figure 3 - Profils de stabilité thermique établis par ATG entre 30 et 500 °C pour  $[EC:DEC][LiPF_6]$  (Td : 50 °C),  $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$  (Td : 357 °C) et  $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$  (Td : 339 °C).

Échantillons de 10 mg ; vitesse de chauffe de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous argon ; creusets en aluminium scellés.

généralement un oxyde métallique utilisant des métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le nickel ou le manganèse. L'électrode négative est la plupart du temps du graphite. Ces deux électrodes sont séparées par un isolant électronique, imbibé d'une solution conductrice ionique appelée électrolyte. Pendant l'utilisation (décharge), les ions  $Li^+$  s'insèrent dans l'électrode positive, générant un flux d'électrons dans le circuit extérieur, qui alimente l'appareil connecté. Lors de la recharge, un courant est imposé pour forcer la migration des ions lithium vers l'électrode négative. L'alternance de charges et décharges est appelée cyclage électrochimique.

L'électrolyte est constitué de mélanges de carbonates (figure 1), qui solubilisent bien le sel de lithium et fournissent de bonnes performances électrochimiques. Cependant ces liquides volatils et inflammables peuvent mener à des problèmes de sécurité (incendie, explosion...). Pour les remplacer, certains sels fondus appelés liquides ioniques (LI) (sels fréquemment liquides à température ambiante) sont des candidats potentiels, pouvant présenter de bonnes performances [2-5]. Ils sont composés d'un cation souvent issu d'une amine et d'un anion généralement fluoré, et présentent une bonne conductivité ionique. Les LI sont liquides sur une large gamme de température [6], jusqu'à leur décomposition (et non leur ébullition), qui se produit généralement à une température élevée. De plus, ils possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, ce qui leur confère une faible inflammabilité [7] et les rend plus sécuritaires.

Cet aspect de sûreté des LI est un argument souvent avancé [8], mais peu soutenu par des expériences probantes. Les travaux menés dans le cadre de ces recherches visent à

comprendre leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des conditions dites abusives, telles qu'un échauffement de la batterie, un feu, une surcharge, un choc, etc.

## Stabilité thermique des électrolytes

Parmi les plus utilisés, les cations imidazolium et pyrrolidinium combinés à l'anion fluoré bis(trifluorométhanesulfonyl) imide  $[NTf_2]^-$  ont été sélectionnés (figure 2). Ces LI, dont la synthèse et la purification sont maîtrisées, présentent une haute stabilité thermique et des propriétés physico-chimiques adaptées à leur utilisation en batteries (viscosité, conductivité).

La détermination de la température de décomposition (Td) par analyse thermogravimétrique (ATG) est couramment utilisée pour déterminer la stabilité thermique des LI. Il s'agit de suivre la décomposition de l'échantillon (révélée par une perte de masse) pendant une montée en température dans des conditions contrôlées (atmosphère, rampe de chauffe). Suivant les paramètres expérimentaux utilisés, les valeurs de Td pour un même produit varient de plus de 100 °C. Une analyse critique des données de la littérature nous a menés à définir une procédure normalisée, permettant d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Ces électrolytes ont des températures de décomposition supérieures de 200 °C à celle des carbonates (figure 3).

Néanmoins, l'ATG ne permet pas d'identifier les produits de décomposition. Les deux électrolytes  $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$  et  $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$  ont été traités sous vide deux heures à 350 °C et analysés. Pour les deux solutions, des hydrocarbures gazeux inflammables (butènes) issus de l'élimination des chaînes alkyles cationiques ont été identifiés par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire et chromatographie en phase gazeuse (figure 4). La décomposition de l'anion, contenant du fluor et du soufre, a mené à la formation d'espèces toxiques telles que de l'acide fluorhydrique et le dioxyde de soufre [9].

## Comportement en combustion des électrolytes

Le comportement au feu de ces électrolytes a été également testé. Les chaleurs de combustion et les délais

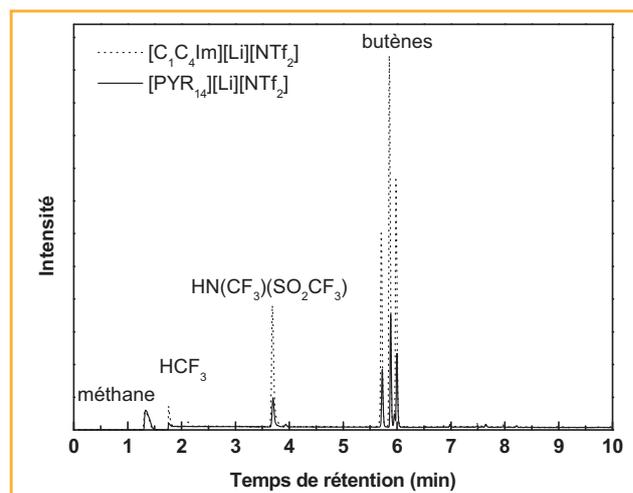


Figure 4 - Analyse par chromatographie des constituants de la phase gaz issue de la décomposition thermique des électrolytes.

Tableau - Comportement au feu des différents électrolytes.

	$[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$	$[PYR_{14}][Li][NTf_2]$	$[EC:DEC][LiPF_6]$ [10]
Délai d'inflammation (min)	5	5,5	0,5
Chaleur de combustion ( $MJ \cdot kg^{-1}$ )	7,7	8,2	15,2

d'inflammation de chaque électrolyte ont été déterminés par calorimétrie incendie (norme ISO 12 136), confirmant que ces LI ont une faible inflammabilité, en particulier celui basé sur l'imidazolium. Le délai d'inflammation est d'environ cinq minutes pour les électrolytes basés sur les LI, alors qu'il est de trente secondes pour les carbonates (voir *tableau*). Une fois leur combustion amorcée, les électrolytes à base de LI dégagent presque deux fois moins de chaleur ( $\sim 8$  vs  $14 MJ \cdot kg^{-1}$ ). À titre de comparaison, la chaleur de combustion du bois est de  $15 MJ \cdot kg^{-1}$ .

## Conclusion

Les électrolytes formés par dissolution de  $1 mol \cdot L^{-1}$  de  $LiNTf_2$  au sein de  $[C_1C_4Im][NTf_2]$  et  $[PYR_{14}][NTf_2]$  présentent une grande stabilité thermique comparés aux carbonates  $[EC:DEC][LiPF_6]$ , avec des températures de décomposition supérieures à  $300^\circ C$ . Les produits dérivés de l'imidazolium sont les plus stables comparés aux dérivés du pyrrolidinium. Ces deux LI sont des espèces très peu combustibles, avec un délai d'inflammation supérieur à cinq minutes (augmenté d'un facteur 10 par rapport aux électrolytes classiques). La formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est néanmoins à prendre en compte selon les applications visées. La recherche d'anion moins toxique, sans fluor, doit notamment être menée. Ces premiers résultats démontrent que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

Les auteurs remercient le docteur Sophie Mailley (CEA) et le professeur Christophe Len (ESCOM) pour leur contribution à ce travail.

## Références

- [1] Tarascon J.M., Vers des accumulateurs plus performants, *L'Act. Chim.*, **2002**, 251, p. 130.
- [2] Lewandowski A. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries: An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, **2009**, 194, p. 601.
- [3] Armand M. *et al.*, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, p. 621.
- [4] MacFarlane D.R. *et al.*, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 232.
- [5] Balducci A. *et al.*, Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project), *J. Power Sources*, **2011**, 196, p. 9719.
- [6] Ohno H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquid*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, **2011**.
- [7] Diallo A.O. *et al.*, Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 97, p. 228.
- [8] Galinski M. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 5567.
- [9] Chancelier L. *et al.*, Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 1967.
- [10] Eshetu G.G. *et al.*, Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the  $LiPF_6$  and  $LiFSI$  salts, *J. Power Sources*, **2014**, 269, p. 804.



L. Chancelier

**Léa Chancelier** (*auteur correspondant*) est docteure au CNRS-C2P2<sup>1</sup> et au CEA-LITEN<sup>2</sup>.

**Catherine C. Santini** est directrice de recherche émérite au CNRS-C2P2<sup>1</sup>.

**Alpha-Oumar Diallo** est docteur à l'INERIS<sup>3</sup> et à l'ESCOM<sup>4</sup>.

**Guy Marlair** est ingénieur, HDR et référent technique à l'INERIS<sup>3</sup>.

**Thibaut Gutel** est ingénieur-docteur au CEA-LITEN<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> UMR 5265 CNRS, C2P2, Bât. 308F, CPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne.

<sup>2</sup> CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble.

<sup>3</sup> INERIS, BP 2, F-60550 Verneuil-en-Halatte.

<sup>4</sup> UTC-ESCOM, EA 4297, BP 20529, F-60205 Compiègne.

Courriels : lea.chancelier@univ-lyon1.fr ; catherine.santini@univ-lyon1.fr ; cridiou@gmail.fr ; guy.marlair@ineris.fr ; thibaut.gutel@cea.fr

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

nous organisons  
votre communication  
• éditeur conseil  
• régie publicitaire  
• événements professionnels

RÉGISSEUR  
DE  
L'ACTUALITÉ  
CHIMIQUE

edif

102 ch Georges Clemenceau 4700 Arboussier  
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 46 00  
edif@edif.fr - www.edif.fr

# Développement d'un outil d'aide à la conception optimale d'une solution de climatisation solaire réversible à haute efficacité énergétique

Lorenzo Castillo Garcia, Sabine Sochard, Jean-Michel Reneaume et Marie Nghiem

- Résumé** Pour la production de froid, les machines à absorption permettent de remplacer une partie importante de la consommation électrique des cycles à compression par un apport de chaleur. Il est en effet moins coûteux de faire circuler des liquides que des gaz entre deux niveaux de pression. En sortie d'évaporateur, le réfrigérant est donc absorbé dans un solvant. La solution liquide est amenée à haute pression où le réfrigérant est séparé du solvant par un apport de chaleur (solaire ou résiduelle) avant d'être renvoyé vers le condenseur. Ce système offre également la possibilité de produire de la chaleur (utilisable pour l'eau chaude sanitaire par exemple) car l'absorption dégage de la chaleur. Pour modéliser au mieux le comportement de la machine à absorption (notamment en régime dynamique), les performances du générateur (quant à la pureté du réfrigérant) sont modélisées avec les outils du génie des procédés (modèle d'étages théoriques, équation d'état SRK pour le mélange, flash positif).
- Mots-clés** **Machine à absorption, efficacité énergétique, réfrigération solaire.**
- Abstract** **Development of a support tool for the optimal conception of a reversible solar cooling system solution with high energy performance**  
Absorption chillers allow a significant reduction in power consumption compared to vapor compression cycles. Indeed, it is less expensive to circulate liquids than gases between two pressure levels. The refrigerant vapor, produced by the evaporator, enters the absorber where it is mixed with the absorbent. This mixture is pumped to the high pressure of the system where the refrigerant is separated from the absorbent (regenerated) by applying heat (waste or solar heat) before entering the condenser. This system also provides the ability to generate heat (used for domestic hot water for example) since the absorption releases heat. In order to model as accurately as possible the absorption solar behavior, the generator performances (as regards refrigerant purity) are modeled using chemical engineering tools (theoretical plates model, SRK equation of state for the mixture, positive flash).
- Keywords** **Absorption chiller, energy efficiency, solar cooling.**

Dans le cadre des Investissements d'avenir (AMI Solaire) de l'Ademe, le projet SCRIB (dispositif « Solaire de climatisation réversible intégré au bâti ») réunit différents partenaires : Helioclim, CYTech, Tecsol et le LaTEP (Laboratoire de thermique, énergétique et procédés). L'objectif du projet est le développement d'une solution de climatisation solaire réversible à haute efficacité énergétique et à faible impact environnemental, répondant à l'ensemble des besoins thermiques des bâtiments industriels et tertiaires (climatisation, chauffage, froid industriel et eau chaude sanitaire). La solution technique retenue est constituée d'une machine à absorption utilisant le binaire eau/ammoniac couplée à des capteurs solaires thermiques à concentrateurs solaires innovants. Ce système, basé sur l'utilisation de l'énergie solaire, est une solution à faible impact environnemental, sans impact CO<sub>2</sub>, silencieuse et fiable, permettant de répondre au besoin de confort thermique des bâtiments en climatisation et chauffage (figure 1).

Le développement de cette solution passe par la fabrication d'un démonstrateur de recherche fonctionnel puis par la réalisation d'une installation pilote (démonstrateur préindustriel). Parallèlement à cela, la mission du LaTEP dans ce projet est de développer un outil logiciel d'aide à la conception optimale de telles machines. L'outil est conçu avec l'ambition d'être modulaire – en permettant de simuler différentes configurations de la machine à absorption – et intégré – en proposant des fonctionnalités allant de la simulation à l'optimisation et la régulation.

## Principe des machines à absorption

Dans tout cycle frigorifique, le fluide frigorigène liquide est amené à une pression basse où sa température d'évaporation est réduite. La chaleur nécessaire à son passage à l'état gazeux  $Q_E$  peut alors être captée dans le milieu à refroidir (source froide). Le fluide doit ensuite être amené à haute



Figure 1 - Climatisation solaire réversible intégrée au bâti.

pression où sa température de condensation étant plus importante, il pourra céder la chaleur dont il doit se débarrasser pour se condenser,  $Q_C$ , à un fluide à température ambiante (source chaude). Il est ensuite détendu à basse pression et le cycle peut recommencer.

Dans un cycle frigorifique classique à compression (figure 2a), après l'évaporateur, le fluide frigorigène est comprimé à l'aide d'un compresseur alimenté par l'énergie électrique.

Dans une machine à absorption (figure 2b), après l'évaporateur le fluide frigorigène gazeux est absorbé dans un solvant [1]. C'est le mélange liquide résultant, appelé solution riche, qui est alors amené à haute pression par le biais d'une pompe. Puis à cette pression, un apport de chaleur,  $Q_R$ , permet la séparation du fluide frigorigène, la solution restante est appelée solution pauvre. Cette séparation a lieu dans une colonne à distiller appelée générateur. Le fluide frigorigène à l'état vapeur est envoyé vers le condenseur et la solution pauvre est détendue, puis renvoyée vers l'absorbeur.

Les machines à absorption constituent une alternative intéressante au cycle frigorifique à compression car elles permettent de remplacer avantageusement l'apport électrique important pour la compression mécanique par un apport de chaleur, qui pourra être la ressource solaire ou bien une source de chaleur résiduelle (cogénération), tout en offrant la possibilité de produire également de la chaleur ( $Q_A$ ). Elles ne nécessitent qu'un apport électrique restreint pour la pompe.

## Développement de l'outil logiciel

La première étape consiste à modéliser le cycle en régime permanent puis en régime dynamique. La résolution du

modèle en régime permanent permettra de simuler le cycle pour faire dans un premier temps une analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement et de dimensionnement sur les performances du cycle, puis une véritable optimisation numérique en regard d'un critère fixé par l'utilisateur (COP : coefficient de performance, ou critère économique par exemple). Une fois le dimensionnement et le point de fonctionnement optimal déterminés, la résolution du modèle en régime dynamique permettra de simuler la réponse du système aux perturbations externes auxquelles il sera soumis (fluctuation de la charge...). L'objectif sera alors de concevoir le système de régulation

qui permettra de maintenir le système à son point de fonctionnement nominal.

Plusieurs auteurs ont déjà proposé des modèles dynamiques [2-4], mais dans ceux-ci, le fluide changeant d'état au condenseur et à l'évaporateur est supposé être du réfrigérant pur. Pour le couple  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , cette hypothèse n'est pas acceptable si l'on considère le régime dynamique, car la variation de la chaleur fournie au générateur entraînera en tête une modification importante de la quantité d'eau présente avec l'ammoniac, et donc une modification importante des températures au condenseur et à l'évaporateur. Seule une modélisation du générateur en tant qu'opération unitaire permettra de prédire cette quantité d'eau.

L'originalité de notre modélisation est l'utilisation des outils du génie des procédés. Tous les courants sont potentiellement binaires et l'utilisation du flash positif permet de tous les modéliser de la même façon sans préjuger de leur état physique [5]. Le générateur est modélisé grâce au concept d'étages théoriques de transfert en écrivant les équations MESH (« mass balance, equilibrium, summation, heat balance ») pour chaque étage [6]. Enfin, le mélange eau/ammoniac est décrit par un modèle d'équation d'état (SRK avec une règle de mélange asymétrique) [7-8].

La seconde originalité réside dans la modélisation des échangeurs de chaleur. L'état des courants n'étant pas fixé *a priori*, la modélisation des échangeurs est construite de manière à gérer l'apparition ou la disparition d'une phase en adaptant le coefficient de transfert dans la zone concernée. Les premiers résultats en régime permanent permettent, par exemple, de montrer l'influence du taux de reflux sur la pureté du fluide frigorigène et donc sur le coefficient de performance COP de la machine à absorption.

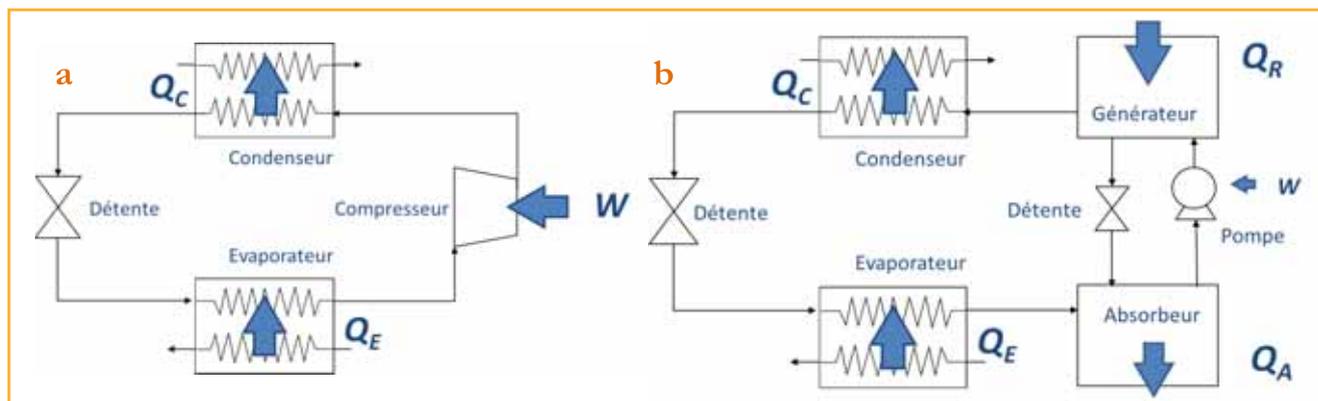


Figure 2 - Schéma de principe d'un cycle frigorifique a) à compression ; b) à absorption.

## Conclusion

Les machines à absorption couplées à de l'énergie solaire présentent une alternative intéressante concernant l'environnement pour répondre à l'ensemble des besoins thermiques des bâtiments. Les éléments du cycle tels que l'évaporateur, le condenseur, les échanges de chaleur, la compression et la détente sont bien connus dans le domaine de l'énergétique. Les deux éléments nouveaux, l'absorbeur et le générateur (distillation), sont deux appareils qui relèvent, eux, du génie chimique, et l'utilisation des outils du génie des procédés tels que le concept d'étages théoriques, les modèles thermodynamiques de solution réelle, les calculs de flash, permettent une modélisation fine des performances du cycle.

D'une manière générale, les nouvelles technologies de l'énergie devront dans les années à venir trouver leur place dans le mix énergétique à côté des énergies fossiles et du nucléaire. L'exemple des machines à absorption montre que l'apport de la chimie et des disciplines qui s'y rapportent peut être fondamental pour lever les verrous de ces nouvelles technologies.

## Références

- [1] Ziegler F., Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems, *Int. J. Therm. Sci.*, 1999, 38, p. 191.
- [2] Kohlenbach P., Ziegler F., A dynamic simulation model for transient absorption chiller performance. Part I: The model, *Int. J. Refrig.*, 2008, 31, p. 217.
- [3] Jeong S., Kang B.H., Karng W., Dynamic simulation of an absorption heat pump for recovering low grade waste heat, *Appl. Therm. Eng.*, 1998, 18, p. 1.

- [4] Evola G., Le Pierrès N., Boudehenn F., Papillon P., Proposal and validation of a model for the dynamic simulation of a solar-assisted single-stage LiBr/water absorption chiller, *Int. J. Refrig.*, 2013, 36, p. 1015.
- [5] Thery R., Llovel F., Meyer X., Gerbaud V., Joulia X., Modelling of a dynamic flash: the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams, *Comput. Chem. Eng.*, 2004, 28, p. 2469.
- [6] Seader J.D., The B.C. (before computers) and A.D. of equilibrium-stage operations, *Chem. Eng. Educ.*, 1985, 19, p. 88.
- [7] Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemic. Eng. Sci.*, 1972, 27, p. 1197.
- [8] Figueira F.L., Derjani-Bayeh S., Olivera-Fuentes C., Prediction of the thermodynamic properties of {ammonia + water} using cubic equations of state with the SOF cohesion function, *Fluid Phase Equilib.*, 2011, 303, p. 99.



L. Castillo Garcia

**Lorenzo Castillo Garcia** est doctorant, **Sabine Sochard**, maître de conférences, **Jean-Michel Reneaume**, professeur, au Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (LaTEP), École Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles (ENSGTI)\*. **Marie Nghiem** est ingénieur, chef de projet SCRIB, chez Helioclim\*\*.

\* LaTEP, EA 1932, ENSGTI – UPPA, Rue Jules Ferry, BP 7511, F-64075 Pau Cedex.

Courriels : lorenzo.castillogarcia@univ-pau.fr ; sabine.sochard@univ-pau.fr ; jean-michel.reneaume@univ-pau.fr

\*\* Helioclim SAS, Mandelieu Technology Center, Allée François Coli, bât. 9, F-06210 Mandelieu-La Napoule.

## EVAPORATEUR ROTATIF RC 900

Nouveauté 2014

Pompes pour le laboratoire

### ERGONOMIE ET SECURITÉ.

Pour une évaporation plus simple, plus efficace et plus sûre :

- Pilotage par télécommande sans fil
- Fixation rapide du ballon en un clip
- Réglage de l'inclinaison du ballon par un bouton pratique
- Large ouverture de nettoyage du condenseur
- Protection des personnes par écran polycarbonate

La combinaison du RC 900 avec le groupe de pompage SC 920 et le chiller C 900 constitue un système homogène, efficace et ergonomique dont vous apprécierez les qualités au quotidien.



Pour toutes questions et requêtes pour vos applications Gaz ou Liquides, contacter nous !

[www.knf.fr](http://www.knf.fr) • [info@knf.fr](mailto:info@knf.fr) • 03 89 70 35 00



# Diagnostic précoce et non invasif des neuropathies des petites fibres

Amandine Calmet, Hanna Ayoub, Virginie Lair et Sophie Griveau

**Résumé** La neuropathie des petites fibres est un dysfonctionnement engendré par des maladies telles que le diabète. Il est maintenant possible de diagnostiquer et de quantifier cette atteinte grâce à la technologie Sudoscan™ qui permet un dépistage précoce, rapide et non invasif. Cette technique est fondée sur la mesure de la conductance électrochimique de la peau, qui dépend de l'innervation des glandes sudoripares et de leur perméabilité aux ions chlorure et aux protons.

**Mots-clés** Neuropathie, détection électrochimique, dépistage non invasif.

**Abstract** **Early and non-invasive diagnosis of small fiber neuropathy**

Small fiber neuropathy is a dysfunction caused by diseases such as diabetes. Nowadays, it is possible to diagnose neuropathy with Sudoscan™ patent technology, which provides a rapid and non-invasive early diagnosis. This technology is based on the measurement of the electrical conductance of the skin, which is related to the sweat glands innervation and their permeability to chloride and proton ions.

**Keywords** Neuropathy, electrochemical detection, non-invasive diagnosis.

## Qu'est-ce que la neuropathie des petites fibres nerveuses ?

C'est une atteinte des petites fibres périphériques fines et non myélinisées. Elle se traduit par des douleurs de types picotement, engourdissement ou brûlure, mais se développe souvent sans signes ressentis par le patient. La neuropathie des petites fibres s'observe principalement dans le diabète de type 2, mais aussi dans les états prédiabétiques, le syndrome métabolique et les maladies cardiovasculaires associées, l'amylose, ou dans le cadre d'une neurotoxicité induite par une chimiothérapie ou l'alcoolisme [1]. La neuropathie périphérique représentée avec la rétinopathie, l'atteinte rénale et les maladies cardiovasculaires une complication du diabète de type 2 dont la prévalence accrue dans les pays développés et en voie de développement est génératrice de coûts croissants [2]. Les glandes sudoripares eccrines sont innervées par des petites fibres du système nerveux autonome dont l'atteinte et la réduction de densité (figure 1) dégradent la perméabilité de ces glandes aux ions chlorure et aux protons.

## Pourquoi développer un test précoce, rapide et non invasif des neuropathies des petites fibres nerveuses ?

Un dépistage, rapide et non invasif des neuropathies périphériques à un stade précoce où l'atteinte est réversible permettrait de freiner la progression et d'empêcher la survenue de complications de ces maladies. La technologie brevetée Sudoscan™ [3] permet l'analyse de la fonction sudomotrice [4] par l'intermédiaire de mesure de la conductance

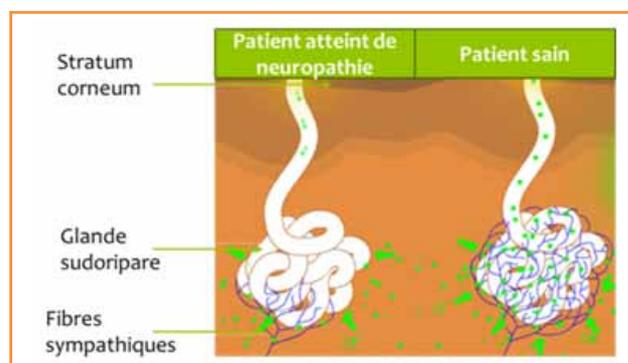


Figure 1 - Schéma des glandes sudoripares chez un patient sain et un patient malade.

électrochimique de la peau, qui caractérise la fonction sudorale pilotée par des petites fibres nerveuses. Par rapport aux autres méthodes utilisées pour la détection des neuropathies, Sudoscan™ est non invasif, rapide (< 2 min), quantitatif et reproductible. Plus précisément, la mesure est basée sur la réponse électrochimique à l'aide d'électrodes placées sur la peau qui constituent le dispositif capteur aux flux des ions extraits à travers la peau. Il s'agit donc de la mesure de courant via l'imposition de tensions de faibles amplitudes entre quatre électrodes appliquées sur des régions du corps où la densité des glandes sudoripares est élevée (paumes des mains et plantes des pieds). La réponse caractéristique obtenue à l'anode est composée de trois zones spécifiques nommées « offset » (décalage par rapport à l'origine, zone 1), zone linéaire (zone 2) et décollement par rapport à la droite (zone 3) (figure 2).

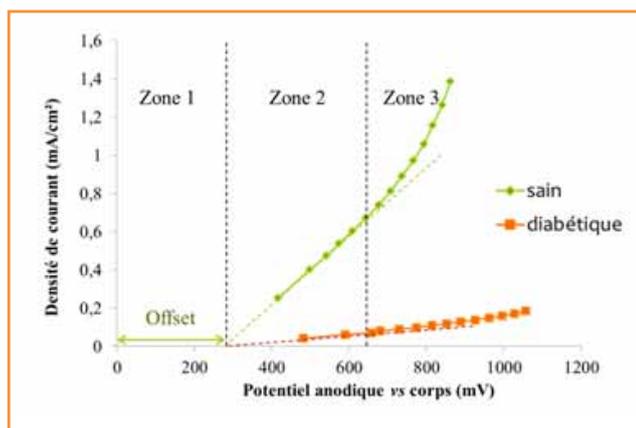


Figure 2 - Allure typique de réponse électrochimique obtenue lors d'une mesure expérimentale sur un patient par la technologie Sudoscan™.

La mesure de la conductance, exprimée en microsiemens ( $\mu S$ ), permet de connaître l'état des petites fibres périphériques en traitant les données brutes avec un algorithme breveté. De nombreuses études ont permis d'établir des normes et les niveaux de conductances pour définir l'absence de neuropathie, une neuropathie modérée et une atteinte sévère. Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des principaux composants chimiques contenus dans la sueur sur l'évolution des densités de courant mesurées [5]. En particulier, l'influence de la concentration de plusieurs espèces (ions chlorure, carbonate, urée, lactate, proton) a été étudiée sur le comportement électrochimique des électrodes composées de nickel ou d'aciers inoxydables biocompatibles. Ensuite, il nous a fallu parvenir à reproduire *in vitro* le comportement *in vivo* [6].

## Conclusion

Ces études réalisées *in vitro* à l'aide de cellules électrochimiques classiques (trois électrodes, électrolyte mimant la composition de la sueur) permettent d'affiner la compréhension des phénomènes chimiques et électrochimiques mis en jeu dans la technologie Sudoscan™ développée pour le diagnostic et le suivi des neuropathies de petites fibres.

Nos résultats seront comparés avec ceux obtenus chez des patients dont le suivi médical est assuré en parallèle.

Les auteurs remercient Fethi Bedioui (UTCBS), Philippe Brunswick, Jean Henri Calvet et Kamel Khalfallah (Impeto Medical), et Michel Cassir (I2E) pour leur implication dans ces travaux.

## Références

- [1] Tesfaye S., Boulton A.J., Dyck P.J., Freeman R., Horowitz M., Kemper P., Lauria G., Malik R.A., Spallone V., Vinik A., Bernardi L., Valensi P., Diabetic neuropathies: update on definition, diagnostic criteria, estimation of severity and treatments, *Diabetes Care*, **2010**, *33*, p. 2285.
- [2] Zimmet P., Alberti K.G.M.M., Shaw J., Global and societal implications of the diabetes epidemic, *Nature*, **2001**, *414*, p. 782.
- [3] Brunswick P., Bocquet N., *Système d'analyse électrophysiologique*, Brevet France 0753461, **2009**.
- [4] Casellini C.M., Parson H.K., Richardson M.S., Nevoret M.L., Vinik A.I., Sudoscan, a noninvasive tool for detecting diabetic small fiber neuropathy and autonomic dysfunction, *Diabetes Technol. Ther.*, **2013**, *15*, p. 948.
- [5] Ayoub H., *Caractérisation électrochimique de matériaux d'électrodes d'un dispositif capteur pour le diagnostic clinique du dysfonctionnement sudomoteur*, Thèse de doctorat, UPMC, **2011**.
- [6] Calmet A., Khalfallah K., Ayoub H., Lair V., Griveau S., Brunswick P., Bedioui F., Cassir M., Small fiber neuropathy diagnosis by a non-invasive electrochemical method: mimicking the *in-vivo* responses by optimization of electrolytic cell parameters, *Electrochim. Acta*, **2014**, *140*, p. 37.



A. Calmet

**Amandine Calmet** est doctorante à Chimie ParisTech<sup>1-2</sup>.

**Hanna Ayoub** est ingénieur de recherche chez Impeto Medical<sup>3</sup>.

**Virginie Lair** et **Sophie Griveau** sont maîtres de conférences à Chimie ParisTech<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Équipe Interfaces, Électrochimie et Énergie (I2E), Institut de Recherche de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.

Courriels : amandine.calmet@chimie-paristech.fr ;

virginie.lair@chimie-paristech.fr;

sophie.griveau@chimie-paristech.fr

<sup>2</sup> UTCBS, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.

<sup>3</sup> Impeto Medical, 17 rue Campagne Première, F-75014 Paris.

Courriel : hanna.ayoub@impeto-medical.com



www.vide.org

FORMER - INFORMER - PROMOUVOIR



Une synergie active entre les milieux académiques, scientifiques et industriels



Formation continue



Expertises



Publications



Congrès et Salons

# Ingénierie tissulaire du ligament : polymères dégradables et cellules souches au service de la régénération

Adrien Leroy, Benjamin Nottelet, Xavier Garric, Danièle Noël et Jean Coudane

**Résumé** À l'interface des sciences des matériaux, de la biologie et de la médecine, l'ingénierie tissulaire a pour vocation de régénérer des tissus lésés, voire détruits. Cette discipline présente un intérêt tout particulier pour la réparation du ligament croisé antérieur, ligament du genou doté d'une faible capacité de cicatrisation. Cet article introduit un projet d'ingénierie tissulaire du ligament reposant d'une part sur la conception d'une matrice de régénération textile à base de polymères dégradables originaux et sélectionnés en fonction de leurs propriétés mécaniques, et d'autre part sur l'utilisation de cellules souches mésenchymateuses qui, associées à la matrice, doivent permettre la régénération des tissus.

**Mots-clés** **Ligament, biomatériaux, ingénierie tissulaire, matrice de régénération, polylactide, cellules souches mésenchymateuses, stimulation mécanique.**

**Abstract** **Ligament tissue engineering: association of degradable polymers and stem cells for regeneration**  
At the interface between materials sciences, biology and medicine, tissue engineering is dedicated to the regeneration of wounded or destroyed tissues. This discipline is of particular interest for the anterior cruciate ligament repair, a ligament of the knee with a poor healing capacity. This article introduces a ligament tissue engineering project lying on the one hand on the design of a textile regeneration scaffold based on original degradable polymers selected for their mechanical properties, and on the other hand on the use of mesenchymal stem cells, which in association with the scaffold should allow the regeneration of tissues.

**Keywords** **Ligament, biomaterials, tissue engineering, regeneration scaffold, polylactide, mesenchymal stem cells, mechanical stimulation.**

## Rupture du ligament croisé : à la recherche du remède miracle

Ligaments et tendons jouent un rôle primordial au sein du corps humain et du système musculo-squelettique, en assurant notamment la transmission des forces et la stabilité des articulations. Parmi eux, le ligament croisé antérieur du genou (LCA) est particulièrement sollicité et sa rupture est de plus en plus fréquente. Le vieillissement de la population et l'intensification des pratiques sportives sont à l'origine de la hausse du nombre de déchirures du LCA, la fameuse « rupture du croisé ». La faible capacité de cicatrisation spontanée du LCA a poussé les chirurgiens à développer et améliorer les techniques de réparation qui permettent aujourd'hui d'obtenir de très bons résultats, en particulier grâce aux autogreffes. Ces techniques opératoires consistent à reconstruire le LCA à l'aide de tissus prélevés sur le patient (tendon rotulien, tendons de la patte d'oie). Néanmoins, ces procédures comportent encore des inconvénients, notamment des risques liés au prélèvement du greffon et à la morbidité du site donneur, ce qui motive la quête actuelle vers un substitut ligamentaire idéal.

Avec l'essor des biomatériaux, une première tentative de développement de prothèses synthétiques définitives a été menée dans les années 1980-90. L'omission de la prise en

compte du comportement mécanique à long terme de ces structures a conduit à l'implantation de prothèses bien souvent inadaptées et à de nombreuses ruptures engendrant des complications et nécessitant de nouvelles opérations. Ces dernières années, une nouvelle stratégie ne cherchant plus seulement à remplacer le ligament mais à le reconstruire a vu le jour : il s'agit de l'ingénierie tissulaire [1-2]. Cette discipline d'interface repose généralement sur deux fondements : la conception d'une matrice résorbable qui joue le rôle de support temporaire de régénération, et l'apport cellulaire qui permet la reformation des tissus.

## La matrice : un support indispensable

Dans le cadre de l'ingénierie tissulaire, le premier défi pour la reconstruction du LCA réside dans la conception de la matrice. Idéalement, celle-ci doit non seulement favoriser la colonisation cellulaire nécessaire à la formation des tissus, mais aussi être capable de jouer le rôle du ligament pendant sa régénération. En d'autres termes, la matrice doit reproduire au mieux les propriétés mécaniques si particulières du LCA (figure 1) liées à sa structure hiérarchisée constituée, entre autres, de faisceaux de fibres ondulées de collagène.

Pour parvenir à ce résultat, plusieurs stratégies ont d'ores et déjà été explorées [3-5]. Certains polymères naturels

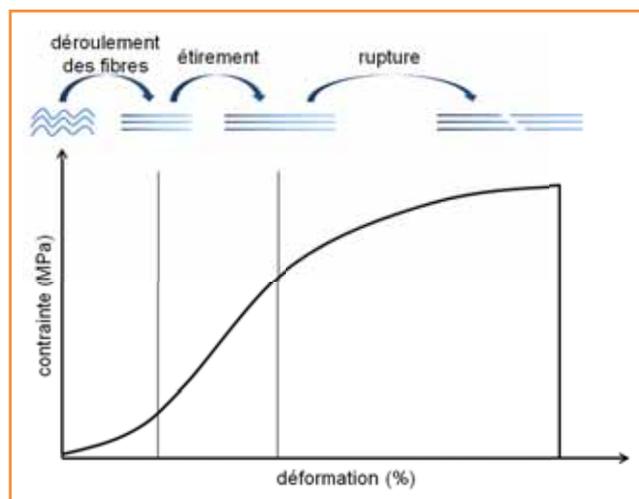


Figure 1 - Profil déformation-contrainte en traction d'un ligament.

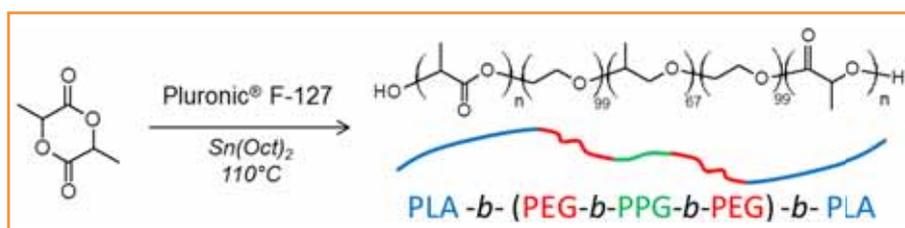


Figure 2 - Synthèse du copolymère à blocs PLA-Pluronic®-PLA.

comme la soie ou le collagène ont conduit à des résultats prometteurs, mais leur comportement mécanique reste souvent éloigné de celui du LCA. Le collagène est par exemple particulièrement sensible à la dégradation, même après avoir été réticulé. Les caractéristiques des polymères synthétiques comme le polylactide (PLA), le polyglycolide (PGA), la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et leurs copolymères sont, quant à elles, plus facilement modulables. À l'instar de certaines équipes travaillant sur cette thématique [5-6], nous avons choisi le PLA comme matériau de base. Historiquement étudié au sein de notre laboratoire, ce polymère très répandu dans le domaine biomédical a la particularité d'être biocompatible et entièrement biorésorbable en milieu physiologique. Nous avons

cependant choisi d'associer par copolymérisation le PLA au Pluronic® F-127, un copolymère de poly(éthylène glycol) (PEG) et de poly(propylène glycol) (PPG). Cette association réalisée grâce à la polymérisation par ouverture de cycle (POC) du lactide amorcée par les hydroxyles terminaux du Pluronic® (figure 2) permet de moduler les propriétés du PLA, polymère rigide et hydrophobe. L'apport des blocs de PEG et PPG donne en effet une certaine flexibilité et permet ainsi de se rapprocher des propriétés mécaniques du LCA tout en augmentant l'hydrophilie du matériau pour moduler la cinétique de dégradation.

Une série de copolymères triblocs PLA-Pluronic®-PLA a été synthétisée en contrôlant les paramètres macromoléculaires critiques (masses molaires, cristallinité et hydrophilie). Une étude de dégradation *in vitro* a été menée afin de sélectionner les meilleurs d'entre eux, en particulier grâce au suivi de l'évolution de leurs propriétés mécaniques au cours de la dégradation [7]. Enfin, le copolymère sélectionné (PLA<sub>94</sub>-Pluronic®-PLA<sub>94</sub>, masse molaire de 200 kg/mol)<sup>(1)</sup> a été mis en forme. Des fibres d'un diamètre de 150  $\mu$ m ont été obtenues par micro-extrusion, puis un procédé combinant torsadage et tresage des fibres a permis d'aboutir à une matrice présentant une architecture textile (figure 3).

Les intérêts d'une telle structure sont multiples : l'agencement textile confère aux fibres une certaine mobilité, une capacité à glisser les unes par rapport aux autres qui va engendrer des propriétés mécaniques améliorées, notamment en termes d'élasticité (figure 3). Le profil

mécanique en traction d'une matrice textile est d'ailleurs très similaire à celle d'un ligament (figure 1).

## Le moment de vérité : la régénération tissulaire

Le second avantage de l'architecture textile réside dans sa porosité. Il faut garder à l'esprit que la matrice a un rôle temporaire et est destinée à être éliminée de l'organisme. Or la porosité inhérente à cette structure est favorable à la colonisation cellulaire. Afin de mettre cet avantage à profit, ces matrices ont étéensemencées avec des cellules souches mésenchymateuses (CSM). Ces cellules adultes possèdent un vaste potentiel de différenciation, notamment vers le type cellulaire fibroblastique qui est le principal type constitutif des ligaments. Une importante colonisation et prolifération cellulaire au sein de l'architecture textile a été mise en évidence suite à cet ensemencement (figure 4). Après la colonisation cellulaire, une seconde étape a consisté en une stimulation de la différenciation des CSM. Pour cela, un milieu de différenciation favorisant le phénotype ligamentaire a été sélectionné et associé à un dispositif de stimulation mécanique cyclique des matrices. Sous l'effet combiné de ces deux facteurs, nous avons pu constater par RT-qPCR l'expression de marqueurs de différenciation [8], notamment la *ténascine-C*, la *ténomoduline* et *scleraxis*, des protéines caractéristiques de la matrice extracellulaire des fibroblastes ligamentaires.

L'approche retenue en combinant biomatériaux originaux et CSM permet ainsi, en accord avec nos objectifs, d'obtenir un ensemble de propriétés (mécaniques, de dégradation et de prolifération/différenciation)

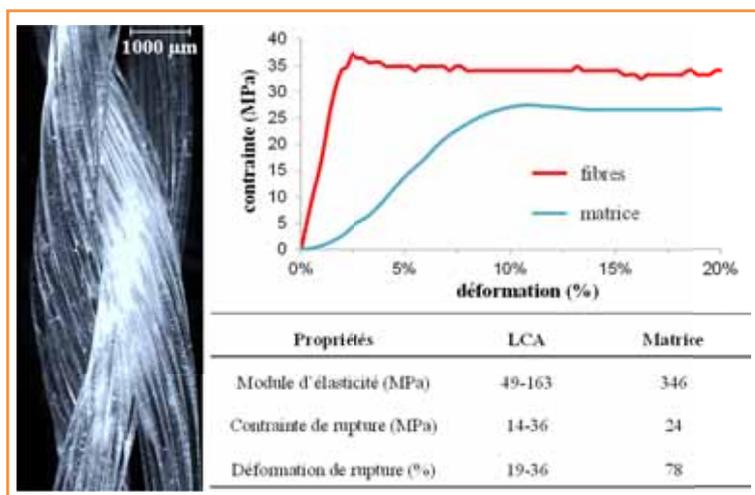


Figure 3 - Une matrice textile et ses propriétés mécaniques.

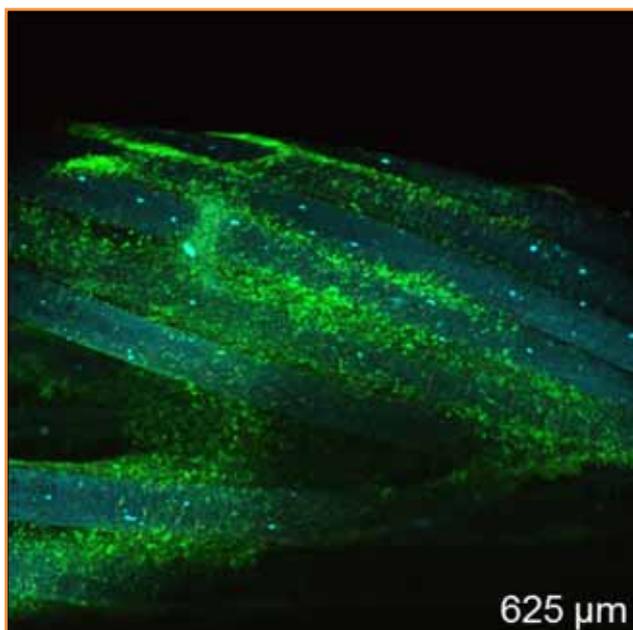


Figure 4 - Marquage fluorescent de CSM colonisant une matrice.

adaptées à la régénération ligamentaire. Nous envisageons pour la suite de ce projet d'effectuer les premières implantations *in vivo* de nos matrices textiles dans le but de confirmer ces résultats.

Les auteurs remercient le Pr Sophie Duquesne (ENSCL) pour la mise à disposition de la micro-extrudeuse, le Dr Benoît Charlot (Institut d'Électronique du Sud) pour la conception du dispositif de stimulation mécanique, ainsi que Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche pour le financement de thèse d'Adrien Leroy.

### Note et références

- (1) PLA<sub>94</sub> : PLA constitué de 94 % de motifs stéréoisomères L-lactique et 6 % de D-lactique.
- [1] Saxena A., Tissue engineering and regenerative medicine research perspectives for pediatric surgery, *Pediatr. Surg. Int.*, **2010**, 26, p. 557.
- [2] Khademhosseini A., Vacanti J., Langer R., Progress in tissue engineering, *Sci. Am.*, **2009**, 300, p. 64.
- [3] Kew S., Gwynne J., Enea D., Abu-Rub M., Pandit A., Zeugolis D., Brooks R., Rushton N., Best S., Cameron R., Regeneration and repair of tendon and ligament tissue using collagen fibre biomaterials, *Acta Biomater.*, **2011**, 7, p. 3237.
- [4] Rodrigues M., Reis R., Gomes M., Engineering tendon and ligament tissues: present developments towards successful clinical products, *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **2012**, 7, p. 673.
- [5] Laurencin C., Freeman J., Ligament tissue engineering: an evolutionary materials science approach, *Biomaterials*, **2005**, 26, p. 7530.
- [6] Surrao D., Waldman S., Amsden B., Biomimetic poly(lactide) based fibrous scaffolds for ligament tissue engineering, *Acta Biomater.*, **2012**, 8, p. 3997.
- [7] Leroy A., Pinese C., Bony C., Garric X., Noël D., Nottelet B., Coudane J., Investigation on the properties of linear PLA-ploxamer and star PLA-ploxamine block copolymers for temporary biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*, **2013**, 33, p. 4133.
- [8] Doroski D., Brink K., Temenoff J., Techniques for biological characterization of tissue-engineered tendon and ligament, *Biomaterials*, **2007**, 28, p. 187.



A. Leroy

Adrien Leroy a réalisé son doctorat au sein de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM)\* et de l'U844 (Inserm)\*\*. Il a reçu le **prix de la Société Chimique de France pour sa communication orale** lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

**Benjamin Nottelet** (auteur correspondant) est maître de conférences, **Xavier Garric** et **Jean Coudane**, professeurs, à l'IBMM\*.

**Danièle Noël** est directrice de recherche à l'Inserm\*\*.

\* Institut des Biomolécules Max Mousseron (UMR CNRS 5247), Département des Biopolymères artificiels, Faculté de Pharmacie, 15 avenue Charles Flahault, BP 14 491, F-34093 Montpellier Cedex 5. Courriels : leroy.adrien@gmail.com ; benjamin.nottelet@univ-montp1.fr

\*\* Unité Inserm 844 - Cellules souches mésenchymateuses, environnement articulaire et immunothérapies de la polyarthrite rhumatoïde, ENSCM, Université Montpellier 1 et Montpellier 2.

## Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (LHCEP)

UMR 5278  
CNRS/UCBL/CNES/HERAKLES- SAFRAN

**Directeur H. DELALU**

Université Claude Bernard Lyon  
22, avenue Gaston Berger  
69622 Villeurbanne Cedex  
Tél. : 04.72.43.26.64  
Secrétariat : 04 72 44 84 00  
Email : delalu@univ-lyon1.fr

# PfA-M1 : une nouvelle cible thérapeutique dans la lutte contre le paludisme

Bérénice Chaillou, Germain Revelant, Sébastien Albrecht, Marjorie Schmitt, Isabelle Florent

**Résumé** Le paludisme est une maladie infectieuse due aux parasites du genre *Plasmodium*, qui entraîne encore aujourd'hui de nombreuses victimes dans les régions intertropicales d'Afrique, d'Amérique et d'Asie. Les traitements actuels rencontrent des problèmes de coûts élevés et de résistance, d'où la nécessité de développer de nouveaux traitements. Dans cet article, les auteurs s'intéressent à une nouvelle cible : la métallo-aminopeptidase PfA-M1. L'inhibition de cette aminopeptidase montre qu'elle est essentielle à la survie et à la croissance du parasite. La conception, la synthèse et l'évaluation biologique d'inhibiteurs de PfA-M1 de type aminobenzosubérone sont présentées.

**Mots-clés** Paludisme, *Plasmodium falciparum*, métalloaminopeptidase, PfA-M1, inhibiteurs, aminobenzosubérone.

**Abstract** **PfA-M1: a new therapeutical target against malaria**

Malaria is an infectious disease due to *Plasmodium* parasites, still causing numerous deaths in intertropical areas of Africa, America and Asia. Existing treatments face problems of high cost and resistance, hence the need to develop new compounds. In this article, the authors are interested in a new target, PfA-M1 metallo-aminopeptidase. Inhibition of this aminopeptidase shows it is essential for parasite survival and growth. The design, synthesis and biological test of PfA-M1 inhibitors based on an aminobenzosuberone scaffold are described.

**Keywords** Malaria, *Plasmodium falciparum*, metalloaminopeptidase, PfA-M1, inhibitors, aminobenzosuberone.

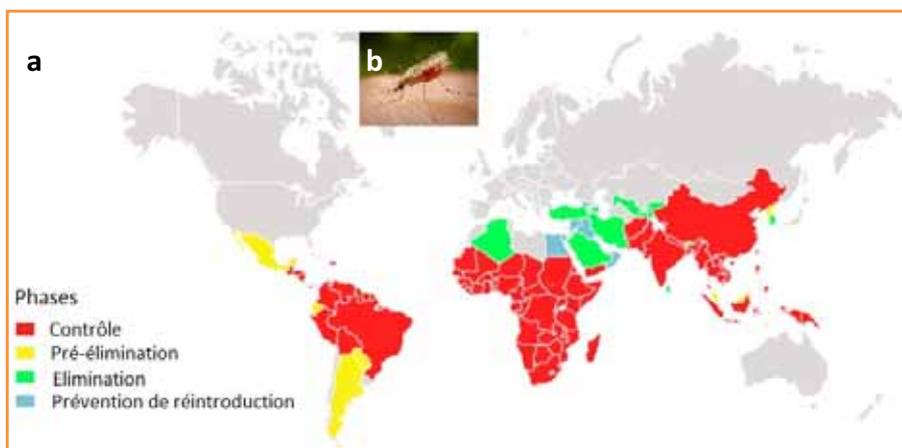
## Le paludisme, un fléau mondial

Le paludisme reste aujourd'hui une maladie infectieuse préoccupante et mortelle à travers l'Afrique, l'Asie et l'Amérique. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) estime qu'en 2013, 207 millions de personnes ont contracté la maladie et 627 000 personnes en sont décédées [1]. La grande majorité des victimes sont les enfants de moins de cinq ans et les femmes enceintes.

Le paludisme est endémique dans 104 pays, essentiellement situés dans les zones intertropicales d'Amérique, d'Asie et d'Afrique, qualifiées de « ceinture de pauvreté » (figure 1a). L'Afrique est de loin le continent le plus touché, avec 90 % des décès dans cette zone en 2013. Les conséquences de cette maladie entraînent de grandes difficultés économiques conduisant à une diminution du produit intérieur brut (PIB), pouvant atteindre - 1,3 % dans les pays où la transmission palustre est intense. Les familles et communautés se retrouvent alors dans une spirale de paupérisation.

Le paludisme est une maladie infectieuse due à des parasites du genre

*Plasmodium* transmis par des moustiques de type *Anopheles* (figure 1b). *Plasmodium* a un cycle complexe de reproduction orchestré alternativement chez ses deux hôtes, moustique et *Homo sapiens* selon trois grandes phases : la reproduction sexuée chez l'anophèle, suivie d'une phase hépatique chez l'Homme et du cycle érythrocytaire ou reproduction asexuée (figure 2). Il existe cinq espèces de *Plasmodium* pathogènes



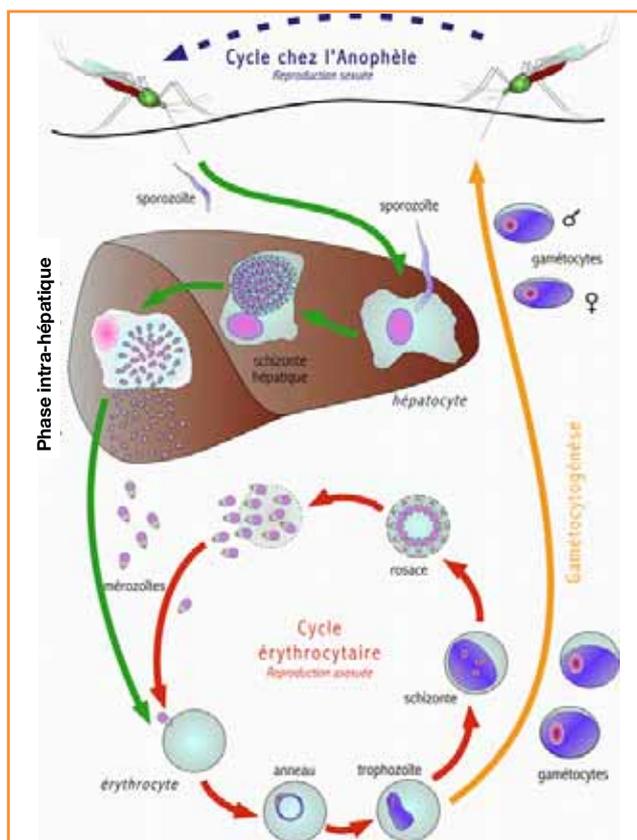


Figure 2 - Cycle de vie et de reproduction de *Plasmodium* [3].

chez l'Homme : *P. falciparum*, *P. vivax*, *P. malariae*, *P. ovale* et *P. knowlesi*. Les *P. falciparum* et *P. vivax* sont les plus répandus et le *P. falciparum* est le plus mortel.

Les symptômes de l'infection apparaissent au bout de sept jours après la piqûre de moustique et se caractérisent par des épisodes fébriles aigus. Les premiers symptômes peuvent être modérés et difficiles à attribuer au paludisme, ce qui rend le diagnostic difficile. S'il n'est pas traité dans les 24 heures, le paludisme à *P. falciparum* peut évoluer vers une affection sévère, souvent mortelle chez les plus fragiles.

## La lutte contre le paludisme

Il n'y a actuellement aucun vaccin homologué et les moyens existants pour lutter contre le paludisme sont la lutte directe contre les moustiques, appelée lutte antivectorielle, ainsi que les médicaments visant la reproduction du parasite chez l'Homme.

Dans le cadre de la lutte antivectorielle, l'OMS préconise l'utilisation de moustiquaires imprégnées d'insecticide pour toutes les populations exposées au risque d'infection, ainsi que la pulvérisation intradomiciliaire d'insecticides. Dans cette lutte, nous pouvons également citer des travaux cherchant à détruire le parasite directement chez l'anophèle [4].

L'arsenal thérapeutique chez l'Homme est quant à lui composé de trois classes principales de médicaments : les dérivés quinoléines, dont les plus connus sont la quinine et la chloroquine, les antifolates, et plus récemment les dérivés d'artémisinine (figure 3).

La situation reste cependant préoccupante car dans la plupart des régions du monde, le parasite a développé des processus de résistance, rendant plus ou moins inefficaces

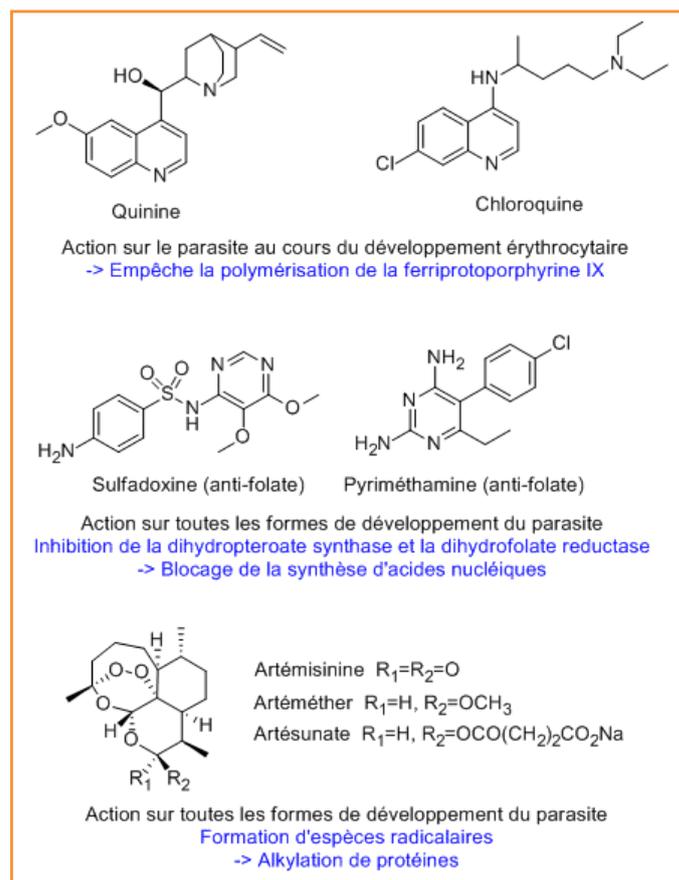


Figure 3 - Exemples représentatifs de composés antipaludiques.

les anciens traitements (quinine et chloroquine), vendus à bas prix. L'OMS préconise actuellement l'utilisation de combinaison médicamenteuse à base d'artémisinine en tant que traitement de première ligne contre le paludisme à *P. falciparum*. Ces dérivés d'artémisinine sont extrêmement efficaces, mais restent malheureusement coûteux pour les populations défavorisées et présentent des problèmes de neurotoxicité lors de prises à long terme [5]. De plus, des cas de résistance ont été identifiés dans quatre pays de la sous-région du Grand Mékong : Cambodge, Myanmar, Thaïlande et Viet Nam [1, 6].

Rien n'est acquis à ce jour, ce qui encourage fortement la communauté scientifique à la découverte d'alternatives aux options thérapeutiques existantes. L'identification de nouvelles cibles thérapeutiques est donc indispensable ; nous pouvons par exemple citer la N-myristoyltransférase (NMT), une enzyme essentielle à la survie et la propagation du parasite [7]. Par ailleurs, il est également important de concevoir de nouveaux composés peu coûteux et peu toxiques.

## Vers de nouveaux traitements antipaludiques

### Une nouvelle cible thérapeutique : PfA-M1

Récemment, l'aminopeptidase PfA-M1 (*Plasmodium falciparum* aminopeptidase de la famille M1) a émergé comme candidate potentielle pour la conception d'une nouvelle classe de médicaments antipaludéens [8-9]. Cette enzyme catalyse le clivage d'acides aminés d'un peptide/d'une protéine à l'extrémité N-terminale. PfA-M1 est une métallo-enzyme possédant dans son site actif un cofacteur métallique ion zinc,

### Le cycle érythrocytaire de *Plasmodium*

Le cycle érythrocytaire correspond à l'invasion des érythrocytes par les parasites relargués par le foie infecté. Pour sa survie et sa croissance, le parasite catabolise jusqu'à 75 % des protéines des érythrocytes, dont majoritairement l'hémoglobine. La complémentarité des endopeptidases bien connues aujourd'hui (plasmepsine, falcipaine, falcylisine) et des exopeptidases dont *PfA-M1* fournit les acides aminés indispensables au métabolisme de ce dernier.

essentiel à la catalyse. Elle présente une large spécificité de substrats (acides aminés basiques, aromatiques et hydrophobes).

Cette aminopeptidase a un rôle essentiel lors du cycle érythrocytaire de *Plasmodium* [10-12]. Elle est impliquée dans la dernière étape du catabolisme de l'hémoglobine en assurant l'hydrolyse des dipeptides en acides aminés, indispensables au métabolisme du parasite (voir encadré).

D'après des données de protéomique, *PfA-M1* est exprimée à divers stades du cycle de vie du parasite (mérozoïte, trophozoïte, gamétocyte, sporozoïte et anneau) [13-14]. Ainsi, son rôle ne se limiterait pas à cette unique activité d'hémoglobinase mais son inhibition est létale pour le parasite. En effet, le blocage de son activité par des analogues de dipeptide (bestatine, figure 4) empêche la croissance de *P. falciparum* (souche sauvage et souche résistante à la chloroquine) en culture et réduit de 92 % la parasitémie dans un modèle murin d'infection à *P. chabaudi chabaudi* sans sérieuse toxicité [9, 12, 14-16].

### Conception d'inhibiteurs puissants et sélectifs de *PfA-M1*

*PfA-M1* possède dans son site actif un ion zinc essentiel à la catalyse. Parmi les inhibiteurs de *PfA-M1* décrits à ce jour, une première classe se compose, de façon classique, d'un

groupe chélatant le métal dans une structure de type peptidique, comme les acides hydroxamiques, peu sélectifs (figure 4). Des analogues de l'intermédiaire tétraédrique de l'état de transition ont également été développés, i.e. des acides phosphiniques et des analogues de bestatine [16-19]. Ces inhibiteurs présentent l'inconvénient d'être peu sélectifs de la famille M1. Bien que des activités d'inhibition de l'ordre du nanomolaire soient observées *in vitro* sur cette enzyme, la croissance du parasite n'est inhibée qu'à des concentrations mille fois plus élevées, ce qui peut être lié à la biodisponibilité et perméabilité des composés étudiés.

Ces dernières années, notre laboratoire a conçu et développé des inhibiteurs de l'APN/CD13 de mammifère, ectoenzyme ubiquitaire multifonctionnelle qui semble impliquée dans la régulation de peptides signaux, ainsi que dans les processus d'activation et de migration cellulaire [20]. Des composés de type aminobenzosubérone se sont avérés particulièrement puissants et sélectifs de l'APN/CD13, interagissant avec le cœur de la machinerie catalytique (figure 4) [21-23]. *PfA-M1* et l'APN/CD13 de mammifère appartiennent toutes deux à la famille M1 des aminopeptidases. Bien qu'elles ne présentent que 30 % d'homologie de séquence, elles ont un repliement similaire et les acides aminés catalytiques sont extrêmement conservés. En tenant compte des particularités structurales liées à l'espèce considérée, nous pouvons adapter ce châssis moléculaire à *PfA-M1*.

Afin de prédire l'orientation de ces composés dans le site actif de l'enzyme et de pouvoir ainsi guider la synthèse organique, nous avons mené des simulations de docking moléculaire pour le complexe *PfA-M1*-aminobenzosubérone **I** (figure 5) [24]. Ce modèle souligne l'interaction du substituant phényle **A** dans le sous-site  $S'_1$  qui peut être modulé afin d'optimiser l'occupation de ce sous-site. Par ailleurs, nos molécules ne développeraient aucune interaction avec le sous-site  $S_1$  de l'enzyme, indication qui peut être également exploitée (substitutions en position 9).

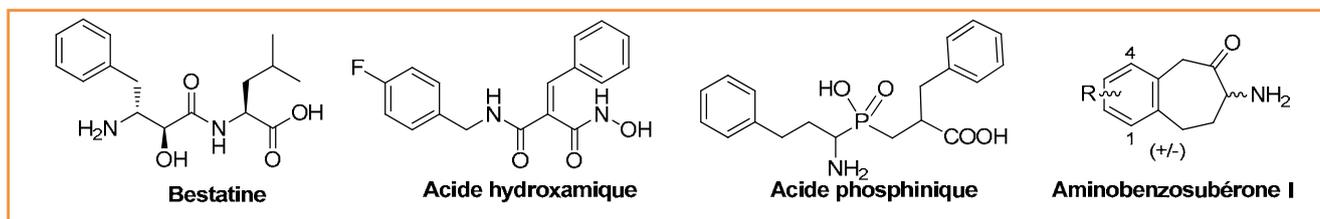


Figure 4 - Différentes classes d'inhibiteurs de *PfA-M1*.

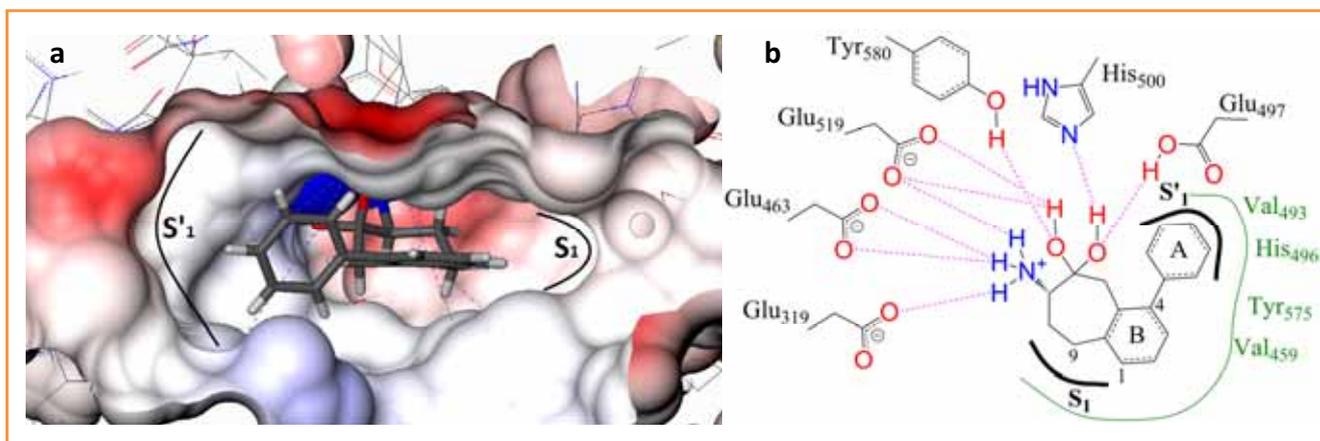
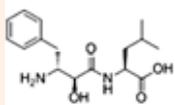
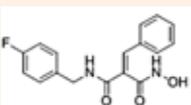
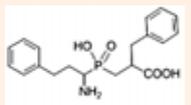
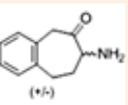
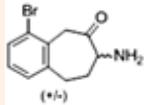
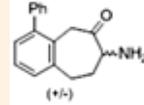


Figure 5 - a) Docking moléculaire d'un analogue aminobenzosubérone dans le site actif de *PfA-M1* (sphère bleue : ion zinc) obtenu à l'aide du programme FlexX du logiciel LeadIT 2.1.6 (BioSolveIT GmbH, Allemagne) ; b) mode de liaison proposé dans le site catalytique.

Tableau - Activités *in vitro* sur l'enzyme recombinante PfA-M1 et activités *in cellulo* (3D7 : souche sauvage ; FcB1 : souche résistante à la chloroquine).

						
$K_i$ rPfA-M1 ( M)	0,478	0,006	0,079	-	1,5	0,4
IC <sub>50</sub> 3D7 ( M)	8-14	-	24-62	76	31	12
IC <sub>50</sub> FcB1 ( M)	10	24	-	56	22	4
Ratio IC <sub>50</sub> /K <sub>i</sub>	16-29	4 000	303-784	-	14	10
Réf.	[16]	[19]	[25]			

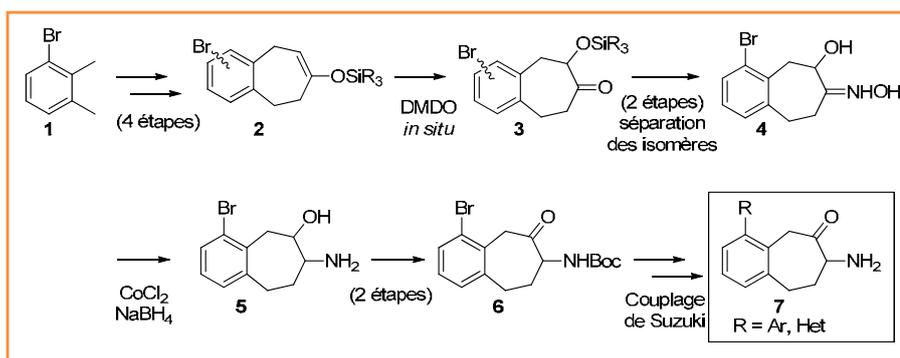


Figure 6 - Synthèse des analogues aminobenzosubérone ciblant PfA-M1.

La figure 6 illustre la voie de synthèse donnant accès à une variété d'analogues aminobenzosubérone substitués en position 4. L'intermédiaire clé silyloxy-cétone **3** est obtenu par oxydation de Rubottom de l'énol silylé **2**, lui-même synthétisé en quatre étapes à partir des produits commerciaux. Une séquence oximation/désilylation permet de former les deux isomères de l'oxime **4**, qui sont alors séparés par chromatographie. La réduction de l'oxime par le système NaBH<sub>4</sub>/CoCl<sub>2</sub> est effectuée sans déhalogénéation du cycle aromatique. La protection de l'amine et l'oxydation de l'alcool conduisent au composé **6**, qui peut être couplé à divers aromatiques via un couplage de Suzuki, puis déprotégé. Le couplage, réalisé à l'avant-dernière étape de la synthèse, permet de générer une grande diversité de composés.

Actuellement, de nouvelles voies de synthèse permettant de concevoir des composés favorisant les interactions avec le sous-site S<sub>1</sub> sont à l'étude dans le laboratoire.

### Inhibition du développement de Plasmodium in cellulo

Les analogues aminobenzosubérone décrits précédemment ont été évalués *in vitro* sur l'enzyme recombinante PfA-M1<sup>(1)</sup> et *in cellulo* sur la croissance de *P. falciparum*. Quelques exemples représentatifs sont rapportés dans le tableau en comparaison avec les données de la littérature. Les relations structure-activité déterminées sont particulièrement encourageantes : plus l'inhibiteur est puissant sur l'enzyme, plus son activité antiparasitaire est intéressante. Nos composés inhibent la croissance du parasite et ont des activités *in cellulo* similaires aux composés de la littérature. Ils ont l'avantage de présenter une bonne pénétration cellulaire et parasitaire puisque le ratio entre l'activité *in vitro* et *in cellulo* n'est que de dix. De plus, ce châssis moléculaire offre de grandes

possibilités de modification et donc d'optimisation de l'affinité pour PfA-M1. D'autres analogues aminobenzosubérone sont en cours de synthèse et laissent penser qu'une amélioration de l'activité *in vitro* conduira à une amélioration de l'activité *in cellulo*.

### Conclusion

Notre laboratoire conçoit et développe des inhibiteurs particulièrement spécifiques des aminopeptidases de la famille M1. Ces composés inhibent la croissance du parasite avec des IC<sub>50</sub> de l'ordre du micromolaire en corrélation très étroite avec l'inhibition de PfA-M1. Nous avons montré que ce châssis moléculaire offre une bonne pénétration cellulaire et parasitaire, signifiant que des composés de cette famille encore plus puissants *in vitro* vont permettre de diminuer fortement les concentrations effectives sur le parasite, en accord avec le développement actuel de nouveaux analogues au sein de notre laboratoire. Ce sont également d'importants outils biologiques qui vont permettre de parfaire notre connaissance sur le rôle de PfA-M1 dans les différents stades du cycle érythrocytaire et/ou du cycle complet de reproduction de *Plasmodium*.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale pour la Recherche pour son soutien financier (ANR-12-BS07-0020-01), le Pr Céline Tarnus, porteur du projet ANR, Emmanuel Salomon, assistant ingénieur CNRS, pour sa participation au projet et l'Université de Haute Alsace pour la bourse de thèse MERT.

### Note et références

- (1) La protéine recombinante rPfA-M1 a été produite et purifiée dans notre laboratoire. L'ADN génomique de *P. falciparum* PfA-M1, amplifié par PCR, a été inséré dans le vecteur pET45b (+). Le plasmide recombinant ainsi obtenu a été transformé dans *E. coli* Rosetta2 (DE3).
- [1] World Malaria Report, 2013, World Health Organization.
- [2] www.worldmaliareport.org (rubrique « GMP Map Gallery »), consulté le 24/04/2014.
- [3] http://ebischoff.free.fr/Palu/palu.html (rubrique « Qu'est ce que le paludisme ? »), consulté le 24/04/2014.
- [4] Wang S., Ghosh A.K., Bongio N., Stebbings K.A., Lampe D.J., Jacobs-Loren M., Fighting malaria with engineered symbiotic bacteria from vector mosquitoes, *PNAS*, 2012, 109, p. 12734.
- [5] Li Q., Hickman M., Toxicokinetic and toxicodynamic (TK/TD) evaluation to determine and predict the neurotoxicity of artemisinins, *Toxicology*, 2011, 279, p. 1.
- [6] Ariey F. et al., A molecular marker of artemisinin-resistant *Plasmodium falciparum* malaria, *Nature*, 2014, 505, p. 50.
- [7] Wright M.H. et al., Validation of N-myristoyltransferase as an antimalarial drug target using an integrated chemical biology approach, *Nat. Chem.*, 2014, 6, p. 112.

- [8] Rawlings N.D., Salvesen G., *Handbook of Proteolytic Enzymes*, 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, Elsevier, **2013**, p. 445-448.
- [9] Skinner-Adams T.S. *et al.*, *Plasmodium falciparum* neutral aminopeptidases: new targets for anti-malarials, *Trends Biochem. Sci.*, **2010**, *35*, p. 53.
- [10] Ragheb D., Dalal S., Bompiani K.M., Ray W.K., Klemba M., Distribution and biochemical properties of an M1-family aminopeptidase in *Plasmodium falciparum* indicate a role in vacuolar hemoglobin catabolism, *J. Biol. Chem.*, **2011**, *286*, p. 27255.
- [11] Dalal S., Klemba M., Roles for two aminopeptidases in vacuolar hemoglobin catabolism in *Plasmodium falciparum*, *J. Biol. Chem.*, **2007**, *282*, p. 35978.
- [12] Harbut M.B. *et al.*, Bestatin-based chemical biology strategy reveals distinct roles for malaria M1- and M17-family aminopeptidases, *PNAS*, **2011**, *108*, p. 526.
- [13] Azimzadeh O., Sow C., Gèze M., Nyalwidhe J., Florent I., *Plasmodium falciparum* PfA-M1 aminopeptidase is trafficked via the parasitophorous vacuole and marginally delivered to the food vacuole, *Malaria J.*, **2010**, *9*, p. 189.
- [14] Lasonder E. *et al.*, Proteomic profiling of *Plasmodium* sporozoite maturation identifies new proteins essential for parasite development and infectivity, *PLoS Pathog.*, **2008**, *4(10)*:e1000195.
- [15] Nankya-Kitaka M.F., Curley G.P., Gavigan C.S., Bell A., Dalton J.P., *Plasmodium chabaudi chabaudi* and *P. falciparum*: inhibition of aminopeptidase and parasite growth by bestatin and nitrobestatin, *Parasitol. Res.*, **1998**, *84*, p. 552.
- [16] McGowan S. *et al.*, Structural basis for the inhibition of the essential *Plasmodium falciparum* M1 neutral aminopeptidase, *PNAS*, **2009**, *106*, p. 2537.
- [17] Chan W.W.-C., Dennis P., Demmer W., Brand K., Inhibition of leucine aminopeptidase by amino acid hydroxamates, *J. Biol. Chem.*, **1982**, *257*, p. 7955.
- [18] Wilkes S.H., Prescott J.M., The slow, tight binding of bestatin and amastatin to aminopeptidases, *J. Biol. Chem.*, **1985**, *260*, p. 13154.
- [19] Flipo M., Beghyn T., Leroux V., Florent I., Deprez B.P., Deprez-Poulain R.F., Novel selective inhibitors of the zinc plasmidial aminopeptidase PfA-M1 as potential antimalarial agents, *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, p. 1322.
- [20] Mina-Osorio P., The moonlighting enzyme CD13: old and new functions to target, *Trends Mol. Med.*, **2008**, *14*, p. 361.
- [21] Al-Lakkis-Wehbe M., Chaillou B., Defoin A., Albrecht S., Tarnus C., Synthesis of amino-hydroxy-benzocycloheptenones as potent, selective, non-peptidic dinuclear zinc metalloaminopeptidase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *21*, p. 6447.
- [22] Albrecht S., Al-Lakkis-Wehbe M., Orsini A., Defoin A., Pale P., Salomon E., Tarnus C., Weibel J.-M., Amino-benzosuberone: a novel warhead for selective inhibition of human aminopeptidase-N/CD13, *Bioorg. Med. Chem.*, **2011**, *19*, p. 1434.
- [23] Maieleanu C., Schmitt C., Faux N., Sir G., Le Nouën D., Defoin A., Tarnus C., A novel amino-benzosuberone derivative is a picomolar inhibitor of mammalian aminopeptidase N/CD13, *Bioorg. Med. Chem.*, **2011**, *19*, p. 5716.
- [24] Schechter I., Berger A., On the size of the active site in proteases. I. Papain, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1967**, *27*, p. 157.
- [25] Grembecka J., Mucha A., Cierpicki T., Kafarski P., The most potent organophosphorus inhibitors of leucine aminopeptidase. Structure-based design, chemistry, and activity, *J. Med. Chem.*, **2003**, *46*, p. 2641.



B. Chaillou

**Bérénice Chaillou** est doctorante, **Germain Revelant**, post-doctorant, **Sébastien Albrecht** (auteur correspondant), maître de conférences, à l'Université de Haute-Alsace<sup>1</sup>.

**Marjorie Schmitt** est chargée de recherche à l'ECPM, Université de Strasbourg<sup>2</sup>.

**Isabelle Florent** est professeur, Unité « Molécules de communication et adaptation des micro-organismes (MCAM), CNRS/MNHN<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique, EA4566, Université de Haute Alsace-ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex.

Courriels : berenice.chaillou@uha.fr ; germain.revelant@uha.fr ; sebastien.albrecht@uha.fr

<sup>2</sup> Université de Strasbourg, ECPM, Laboratoire de Chimie Moléculaire, CNRS UMR 7509, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : marjorie.schmitt@uha.fr

<sup>3</sup> CNRS/MNHN, UMR 7245 MCAM, F-75231 Paris.

Courriel : florent@mnhn.fr

## Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques



Le LSFC est une Unité Mixte de Recherche CNRS - Saint-Gobain basée sur le site du Centre de Recherches et d'Etudes Européen de Saint-Gobain, à Cavaillon (84).



### Nos thématiques de recherche concernent les matériaux céramiques fonctionnels :

- Génération de structures poreuses hiérarchiques dans les matériaux.
- Contrôle de la microstructure des matériaux céramiques à l'échelle du grain pour optimiser leurs propriétés fonctionnelles (en particulier conduction ionique et électronique).
- Compréhension des interactions entre la surface des matériaux céramiques conducteurs et les espèces gazeuses réactives.

Nous participons à plusieurs projets collaboratifs nationaux et internationaux dans les domaines de l'énergie et de l'environnement.

*Le laboratoire accueille de nombreux étudiants en stage, en thèse et en post-doctorat.*

LSFC  
Saint-Gobain CREE  
550 av A. Jauffret  
84306 Cavaillon

Directrice : Caroline Tardivat  
caroline.tardivat@saint-gobain.com  
+33 (0) 4 32 50 03 13  
<http://lsfc.cnrs-mrs.fr>

# Développement d'une nouvelle méthode analytique microfluidique pour la détection et le dosage du méthanal gazeux

Maud Guglielmino, Alaa Allouch, Pierre Bernhardt, Christophe A. Serra, et Stéphane Le Calvé

**Résumé** Cet article présente le développement d'une nouvelle méthode analytique colorimétrique basée sur un système microfluidique pour la détection du méthanal gazeux en air intérieur afin de répondre aux futures réglementations françaises. Le principe est basé sur deux étapes distinctes : la première consiste à piéger puis faire réagir rapidement le méthanal avec un agent dérivatif sélectif dans un écoulement annulaire ; la seconde réside dans sa détection colorimétrique (ou alternativement fluorimétrique) dans une cellule équipée d'un guide d'onde à cœur liquide. Actuellement, le rendement de piégeage du méthanal en solution aqueuse est d'environ 90 % et la limite de détection gazeuse est de l'ordre de  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Des travaux sont en cours pour améliorer ces performances qui sont déjà très prometteuses.

**Mots-clés** Méthanal, air intérieur, colorimétrie, méthode analytique.

**Abstract** **Detection and quantification of airborne methanal: development of a novel microfluidic analytical method**

This paper presents the development of a novel colorimetric analytical method based on microfluidic technologies for the detection of airborne methanal concentrations requested by future recommendation in France. The working principle is based on two distinct steps: methanal uptake and reaction in an annular flow on the one hand and colorimetric (or fluorimetric) detection with liquid core waveguide on the other hand. The uptake yield of gaseous methanal in aqueous solution is around 90% and the detection limit in gas phase is about  $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . These results are very promising and could still be improved in the near future.

**Keywords** Methanal, indoor air, colorimetry, analytical method.

Le méthanal est le polluant majeur de l'air intérieur compte tenu de ses multiples sources d'émission (matériaux, combustion, peinture, etc.). Plusieurs études ont montré que les concentrations de méthanal en air intérieur sont 2 à 15 fois plus élevées que celles mesurées en air extérieur ; elles varient typiquement de  $10$  à  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [1-3]. En outre, Marchand a montré que le méthanal est impliqué dans les maladies allergisantes, particulièrement pour les personnes asthmatiques [4]. Depuis 2004, le méthanal est considéré comme un composé cancérigène avéré pour l'Homme par l'Agence internationale de recherche contre le cancer [5]. Dès 2015, les réglementations françaises auront pour but de limiter à  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  les concentrations en méthanal dans les établissements recevant du public, puis à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en 2022 [6]. Au niveau européen, aucune réglementation n'existe concernant les établissements recevant du public.

Sur la base d'un précédent développement analytique et technologique mené au laboratoire [7], le but de ce travail est de développer une nouvelle méthode analytique de détection du méthanal, qui conserve précision (avec une limite de détection proche de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), sélectivité au méthanal et rapidité d'analyse (10 minutes), mais qui confère également une autonomie en réactifs suffisante pour réaliser des mesures de terrain sur de longues durées, typiquement un mois.

## Résultats et discussion

La figure 1 présente le schéma de principe de la nouvelle méthode analytique développée. De nouvelles technologies, pour lesquelles un brevet a récemment été déposé [8], ont été développées pour le piégeage du méthanal et sa détection par fluorimétrie. L'étape concernant la réaction chimique a été étudiée en détail pour une meilleure compréhension ; elle reste actuellement inchangée.

### Focus sur la réaction chimique

La réaction de Hantzsch [9] entre l'acétylacétone et le méthanal produisant la

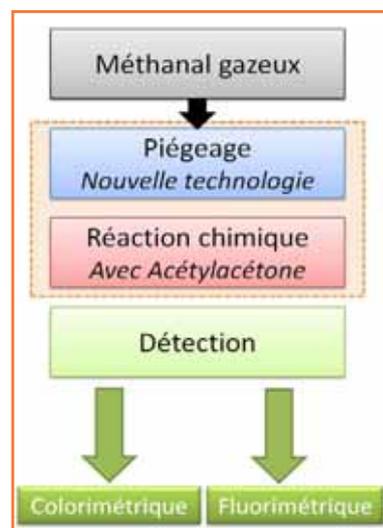


Figure 1 - Schéma de principe de la méthode analytique microfluidique du méthanal gazeux.

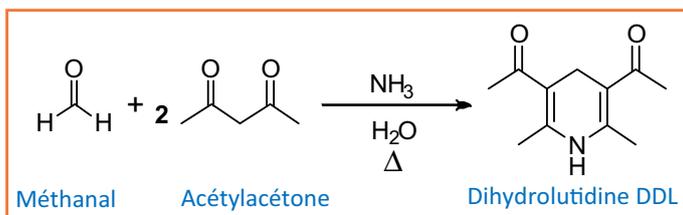


Figure 2- Réaction de Hantzsch entre le méthanal et l'acétylacétone produisant la DDL.

Tableau - Récapitulatif des conditions expérimentales et des constantes de vitesse entre l'acétylacétone et différents aldéhydes : méthanal, glyoxal, éthanal et hexanal.

Aldéhyde	T (°C)	[Aldéhyde] (mol·L <sup>-1</sup> )	[Acétylacétone] (mol·L <sup>-1</sup> )	k (± Δk) (L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
Méthanal	65	3,35 × 10 <sup>-5</sup>	2,00 × 10 <sup>-2</sup>	94 ± 5
Glyoxal	65	4,00 × 10 <sup>-4</sup>	8,00 × 10 <sup>-2</sup>	0,031 ± 0,002
Éthanal	65	3,16 × 10 <sup>-4</sup>	8,00 × 10 <sup>-2</sup>	0,016 ± 0,001
Hexanal	65	3,26 × 10 <sup>-4</sup>	8,00 × 10 <sup>-2</sup>	0,009 ± 0,001

3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) est représentée en figure 2.

Une étude cinétique réalisée à différentes températures (de 40 à 65 °C) a permis d'extraire des informations importantes relatives à cette réaction. En effet, la réaction est complète en près de 80 s à 65 °C, qui est la température optimale. Les constantes de vitesses  $k$  ont pu être déterminées à partir des droites de pseudo-premier ordre pour les différentes températures et  $k = 94 \pm 5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour 65 °C. La représentation d'Arrhénius nous a permis de déterminer l'énergie d'activation  $E_a = 76 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Sélectivité de l'acétylacétone

Trois autres aldéhydes – l'éthanal et l'hexanal (présent en quantité significative dans l'air intérieur) ainsi que le glyoxal (dissolution très rapide dans l'eau [10]) – ont été testés afin d'étudier la sélectivité de l'acétylacétone vis-à-vis du méthanal. Le tableau présente les constantes de vitesse des différents aldéhydes avec l'acétylacétone et montre qu'aucune interférence avec les autres aldéhydes n'est possible au regard de leurs constantes de vitesse très faibles (plus de mille fois inférieures à celle du méthanal) et du temps de réaction très court.

### Performances analytiques de la méthode

Finalement, la combinaison des différentes étapes permet de réaliser une calibration gazeuse sur une gamme de concentration de méthanal variant de 0 à 150  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (figure 3) et ainsi de déterminer le rendement de piégeage du méthanal. Ce dernier est élevé avec une valeur de  $88 \pm 12 \%$  et la limite de détection obtenue est de  $1,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , soulignant le potentiel très prometteur de cette nouvelle méthode analytique.

### Conclusions

Une nouvelle méthode analytique colorimétrique, basée sur trois étapes clés, pour la détection en temps réel du méthanal gazeux a été développée. Ainsi, le piégeage et la réaction chimique ont été combinés en une seule étape favorisant un temps total d'analyse réduit. L'utilisation d'une nouvelle technologie pour le piégeage donne des résultats

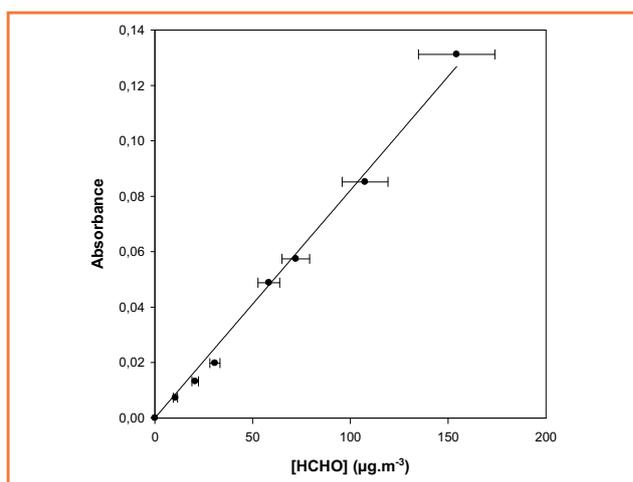


Figure 3 - Calibration du méthanal gazeux - évolution de l'absorbance en fonction des concentrations de méthanal.

Les barres d'erreurs des concentrations de méthanal gazeux correspondent aux incertitudes liées à la génération des concentrations par la source de méthanal.

prometteurs avec un rendement de piégeage d'environ 90 % et une limite de détection proche de  $1,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Cette nouvelle méthode analytique a significativement augmenté l'autonomie des réactifs puisque 100 mL permettent de réaliser près de 20 000 analyses contre seulement quinze avec le précédent instrument.

Les auteurs remercient l'Ademe et la région Alsace, qui ont financé ce travail dans le cadre de la thèse de Maud Guglielmino, REALISE, le programme PRIMEQUAL, OSEO (projet MINI FORMALAIR A1106007) et l'ANR (projet CAPFEIN, ANR-11-ECOT-0013).

### Références

- [1] Wang B., Lee S.C., Ho K.F., Characteristics of carbonyls: concentrations and source strengths for indoor and outdoor residential microenvironments in China, *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, p. 2851.
- [2] Gilbert N.L., Guay M., Gauvin D., Dietz R.N., Chan C.C., Lévesque B., Air change rate and concentration of formaldehyde in residential indoor air, *Atmos. Environ.*, **2008**, *42*, p. 1336.
- [3] Wang X., Wang H., Wang S., Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and OH radicals in a rural area, *Atmos. Environ.*, **2010**, *44*, p. 2074.
- [4] Marchand C., *Incidence des teneurs en aldéhydes mesurées dans l'air intérieur et extérieur sur des patients sujets à l'asthme*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2005**.
- [5] IARC, *Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldéhyde [50-00-0]*, The IARC monograph series, **2004**, vol. 88.
- [6] Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, *Journal Officiel*, 4 déc. **2011**, n° 281, p. 20530.
- [7] Le Calvé S., Zheng W.Y., Ponche J.L., Bernhardt P., *Device and method for determining the concentration of a compound in an aqueous or gaseous phase*, Brevet français WO2010142908, **2012**.
- [8] Le Calvé S., Allouch A., Bernhardt P., Guglielmino M., Serra C.A., *Dispositif microfluidique pour l'analyse de polluants en écoulement*, Brevet français FR 1450294, **2014**.
- [9] Eisner U., Kuthan J., Chemistry of dihydropyridines, *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, p. 1.
- [10] Ip H.S.S., Huang X.H.H., Yu J.Z., Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophysical Research Letters*, **2009**, *36*, p. L01802.



M. Guglielmino

Maud Guglielmino (auteur correspondant) est doctorante, Alaa Allouch, post-doctorant, Pierre Bernhardt, ingénieur de recherche, Christophe A. Serra, professeur, et Stéphane Le Calvé, chargé de recherche, à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg\*.

Maud Guglielmino a reçu le **prix de la Fondation de la Maison de la Chimie pour sa communication orale** lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

\* ICPEES, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg. Courriel : maud.guglielmino@etu.unistra.fr

# Dégradation du méthanal en solution par photocatalyse $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Anaëlle Cloteaux, Fabien Gérardin, Dominique Thomas, Jean-Claude André et Noël Midoux<sup>†</sup>

**Résumé** L'élimination du méthanal, composé cancérigène, est devenue une priorité pour le traitement d'effluents industriels ou hospitaliers. Cette étude a pour objectif de mettre en évidence la capacité de la photocatalyse à dégrader le méthanal et d'obtenir les données cinétiques correspondantes. L'influence de la concentration initiale en polluant et de l'irradiance sur la vitesse de dégradation a été modélisée. Ce modèle cinétique est un élément indispensable pour la conception et le dimensionnement d'un procédé photocatalytique industriel de traitement des effluents contenant du méthanal.

**Mots-clés** Méthanal, photocatalyse, cinétique réactionnelle, modélisation.

**Abstract** Degradation of methanal in solution by photocatalysis  $\text{TiO}_2/\text{UV}$

The elimination of methanal, a carcinogenic compound, has become a priority for industrial or hospital effluent treatment. This study aims to highlight the ability of photocatalysis to degrade methanal and to obtain the corresponding kinetic data. The influence of the initial pollutant concentration and the irradiance on the degradation rate was modeled. This kinetic model is an essential tool for the design and sizing of a photocatalytic industrial treatment for methanal abatement of effluents.

**Keywords** Methanal, photocatalysis, reaction kinetics, modeling.

Le méthanal (formaldéhyde,  $\text{HCOH}$ ) gazeux ou en solution est un composé particulièrement toxique (cancérigène de catégorie I) [1]. Son élimination est devenue une priorité dans les procédés de traitement d'effluents industriels ou hospitaliers. La capacité oxydante de la photocatalyse a été prouvée pour un large panel de polluants. L'objectif est de mettre en évidence la capacité de la photocatalyse à dégrader le méthanal et d'étudier sa cinétique de dégradation. Ces données cinétiques constituent la base nécessaire pour concevoir un procédé industriel efficace de traitement des effluents contenant du méthanal.

le photocatalyseur ou irradiance ( $\text{W m}^{-2}$ ), concentration en polluant  $C$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ), masse de photocatalyseur, pH, concentration en oxygène dissous, agitation, etc. L'importance des paramètres irradiance et concentration en polluant conduit à les étudier en priorité, les autres paramètres étant maintenus constants.

La dégradation du méthanal est réalisée en phase liquide dans un réacteur fermé en verre borosilicate. Le photocatalyseur utilisé est du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sous forme cristalline anatase à 80 % et rutile à 20 % à raison de  $100 \text{ g m}^{-3}$  en solution. En phase liquide, le catalyseur est composé de particules

## La photocatalyse

La photocatalyse, procédé de catalyse hétérogène, repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde adéquate pour permettre la transition bande de valence-bande de conduction (BV-BC) et la formation des radicaux libres, responsables du processus oxydatif (figure 1).

Pour ses performances et sa facilité d'utilisation, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le photocatalyseur le plus couramment employé. Il peut être mis en œuvre de diverses manières, en suspension ou déposé sur la surface d'un réacteur, d'un garnissage ou d'un monolithe. Les paramètres qui influencent les performances sont nombreux : densité de flux de photons atteignant

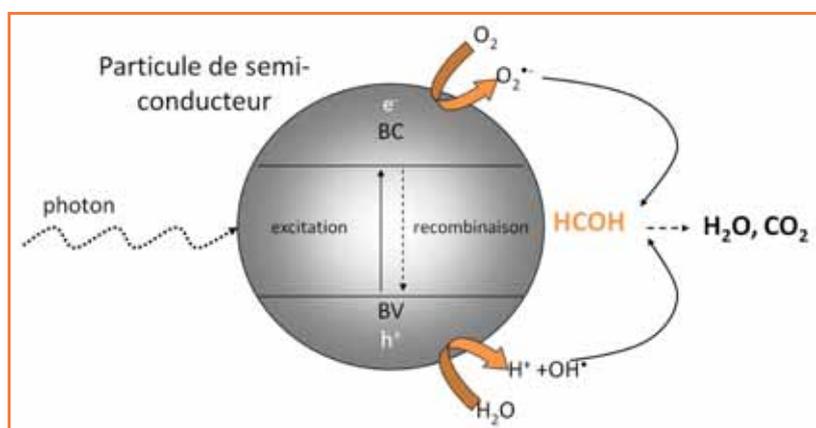


Figure 1 - Réactions au niveau d'un grain de semi-conducteur (BC : bande de conduction ; BV : bande de valence).

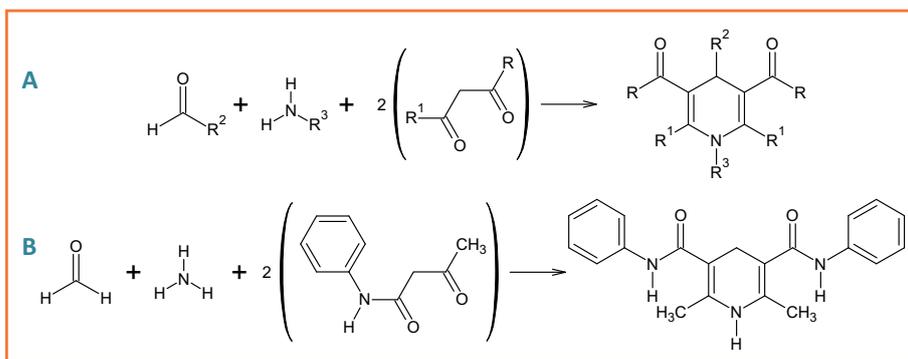


Figure 2 - Schéma (A) de la réaction de Hantzsch, (B) de l'utilisation de l'acétoacétanilide pour la détection du méthanal [3].

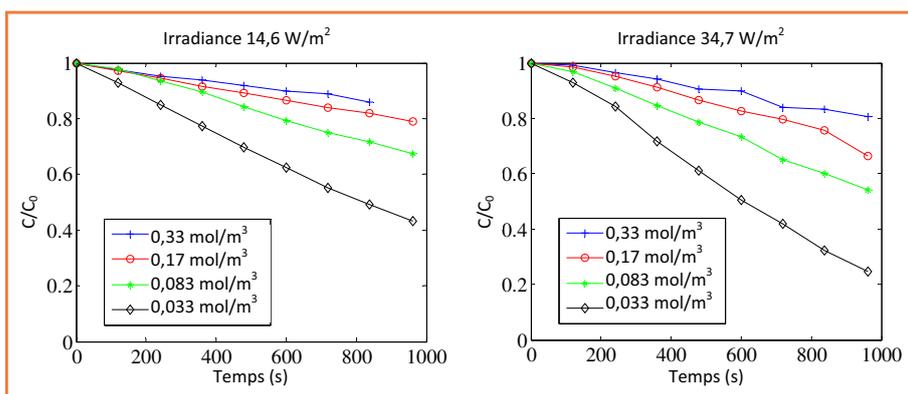


Figure 3 - Évolution du rapport  $C/C_0$  au cours du temps pour différentes concentrations initiales et pour deux irradiances.

élémentaires d'environ 30 nm qui forment des agrégats de l'ordre de 0,1-0,3  $\mu\text{m}$  [2]. L'irradiation du réacteur est réalisée par des lampes UV-A (Philips TL-D 18W BLB) dont le spectre d'émission est centré sur 365 nm, sans action sur le méthanal. La technique analytique pour déterminer la concentration en HCOH est une méthode par dérivation basée sur la réaction de Hantzsch (figure 2). Lors de la dérivation (réaction B), le formaldéhyde est converti en un composé qui est dosé par spectrofluorimétrie (excitation à 370 nm, émission à 470 nm). La concentration en méthanal est suivie au cours du temps pendant 1 h après le début de l'irradiation.

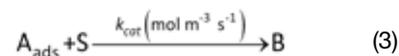
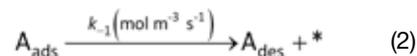
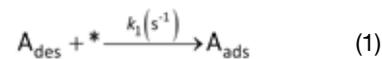
### Influence de l'irradiance et de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

Les concentrations initiales en méthanal  $C_0$  sont comprises entre  $3,3 \times 10^{-2}$  et  $0,33 \text{ mol m}^{-3}$ , soit entre 1 et  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , et l'irradiance moyenne est fixée à  $14,6 \text{ W m}^{-2}$  ou à  $34,7 \text{ W m}^{-2}$ . La dégradation du méthanal par photocatalyse est d'autant plus rapide que le flux lumineux incident est important (figure 3).

### Détermination des paramètres cinétiques

Afin de s'affranchir de tout effet éventuel de la présence de sous-produits sur la cinétique de dégradation du méthanal, l'étude cinétique a porté sur les vitesses initiales de dégradation déterminées entre 0 et 360 s (figure 4).

Le mécanisme des réactions de photocatalyse, quoique couramment étudié, fait encore l'objet de débats, et plusieurs modèles cinétiques ont été proposés [4-6]. Les étapes considérées sont celles d'adsorption du composé A, de désorption et de réaction entre A et une espèce active S :



En faisant des hypothèses sur les vitesses de ces étapes et sur leur dépendance vis-à-vis de l'irradiance, il est possible de construire différents modèles (voir tableau p. 62). Un quatrième modèle cinétique de type loi de puissance est également envisagé (modèle IV).

La confrontation des données expérimentales (vitesse de réaction  $r$  exprimée en  $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) est réalisée avec les résultats prévus par les quatre modèles présentés. Pour cette comparaison, une optimisation paramétrique qui minimise l'écart au sens des moindres carrés est réalisée pour chacun des modèles. Les valeurs optimales des paramètres cinétiques et les valeurs du coefficient de corrélation de Pearson  $R$  pour ces cas optimaux sont regroupées dans le tableau. La meilleure corrélation est obtenue

pour la loi cinétique de type puissance du modèle IV. Ce modèle, bien que non phénoménologique, décrit de manière satisfaisante les vitesses expérimentales ( $R > 0,95$ ).

### Conclusion

Les travaux d'Ollis [4, 7] et d'Emeline *et coll.* [5] sur les modèles cinétiques ont montré que différents mécanismes réactionnels peuvent mener à des lois cinétiques de même forme. Ainsi l'adéquation entre un modèle cinétique et des données expérimentales n'est pas suffisante pour valider un

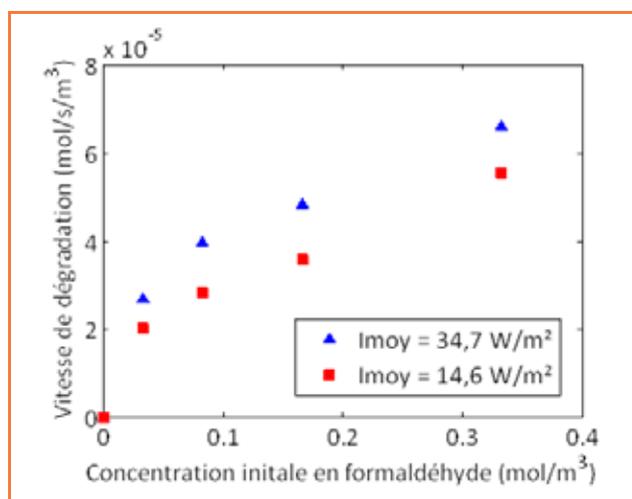


Figure 4 - Vitesses de dégradation initiales expérimentales.

Tableau - Modèles de lois cinétiques utilisées dans ces travaux.					
Modèle	Hypothèses	Loi cinétique	Réf.	Paramètres optimisés	R
I	Étapes (1), (2) et (3). AEQS sur les étapes (1), (2) et (3). La formation d'espèces actives est proportionnelle à l'irradiance.	$r = \frac{aIC}{1 + bI + dC}$	[4]	$a = 5,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 3,5 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ $d = 7,1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	0,944
II	Étapes (1), (2) et (3). Ajout d'une étape de désactivation des espèces actives. L'équilibre d'adsorption/désorption dépend de l'irradiance.	$r = \frac{aIC}{bI + dC}$	[5]	$a = 4,8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 7,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ $d = 1,5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	0,920
III	Étapes (1), (2) et (3). L'étape 3 est limitante. La formation d'espèces actives est proportionnelle à l'irradiance.	$r = \frac{aIC}{1 + dC}$	[6]	$a = 3,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $d = 8,8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	0,869
IV	Loi non phénoménologique	$r = aI^n C^m$		$a = 3,6 \times 10^{-5} \text{ m}^{2n} \text{ W}^{-n} \text{ m}^{3m} \text{ mol}^{-m} \text{ s}^{-1}$ $n = 0,29$ $m = 0,39$	0,983

mécanisme réactionnel. L'influence de la concentration initiale en polluant et de l'irradiance sur la dégradation photocatalytique du méthanal a été modélisée de manière satisfaisante par une loi de puissance. En conclusion, bien que n'apportant pas d'information sur le mécanisme, cette étude cinétique fournit les éléments indispensables à l'ingénieur pour la conception d'un procédé photocatalytique industriel pour le traitement des effluents contenant du méthanal. Une étude complémentaire sur l'influence de la présence de co-polluants serait par ailleurs nécessaire pour permettre d'appliquer cette solution technologique aux traitements des effluents réels.

## Références

- [1] IARC, Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, World Health Organization, Lyon (France), **2006**, 88, p. 478.
- [2] Dijkstra M.F.J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H.J., Winkelman J.G.M., Beenackers A., Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, *Catal. Today*, **2001**, 66, p. 487.
- [3] Li Q., Sritharathikhun P., Motomizu S., Development of novel reagent for Hantzsch reaction for the determination of formaldehyde by spectrophotometry and fluorometry, *Anal. Sci.*, **2007**, 23, p. 413.
- [4] Ollis D.F., Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 2439.
- [5] Emeline A.V., Ryabchuk V., Serpone N., Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2000**, 133, p. 89.

[6] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F., Zahraa O., *Cinétique et Catalyse*, Tec & Doc, Lavoisier, **1996**.

[7] Ollis D.F., Kinetic disguises in heterogeneous photocatalysis, *Top. Catal.*, **2005**, 35, p. 217.



A. Cloteaux

**Anaëlle Cloteaux** est doctorante au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)\* et à l'INRS\*\*.

Elle a reçu le **prix de la Fédération Gay-Lussac pour sa communication par affiche** présentée lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

**Dominique Thomas** est professeur à l'Université de Lorraine\*, **Jean-Claude André**, directeur de recherche au CNRS\*, **Noël Midoux†**, professeur à l'Université de Lorraine\*.

**Fabien Gérardin** est responsable d'étude à l'INRS\*\*.

\* Université de Lorraine, LRGP, UMR 7274 CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, F-54001 Nancy.

Courriels : anaëlle.cloteaux@inrs.fr ;

dominique.thomas@univ-lorraine.fr ;

jean-claude.andre@univ-lorraine.fr

\*\* Institut National de Recherche et de Sécurité, Rue du Morvan, CS 60027, F-54519 Vandœuvre Cedex.

Courriel : fabien.gerardin@inrs.fr

La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,  
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance

# Des microgels stimulables pour l'amplification de l'électrochimiluminescence

Florent Pinaud, Neso Sojic et Valérie Ravaine

**Résumé** Dans ces travaux, des microgels redox thermosensibles contenant des complexes de ruthénium ont été synthétisés. L'étude de leurs propriétés d'électrochimiluminescence a permis de mettre en évidence une amplification inattendue du signal pouvant atteindre deux ordres de grandeur lors de la transition de phase volumique. Ce phénomène est principalement causé par la diminution de la distance entre les complexes de ruthénium lors de la contraction, favorisant ainsi le processus d'annihilation dans les microgels. Ce principe général pourra être exploité pour le développement d'une nouvelle gamme de biocapteurs électrochimiluminescents à base de microgels.

**Mots-clés** Nanoparticules, microgels stimulables, électrochimiluminescence, biodétection.

**Abstract** **Stimuli-responsive microgels for electrochemiluminescence amplification**  
In the present work, redox thermoresponsive microgels bearing ruthenium complex were synthesized. Investigation of electrogenerated chemiluminescence properties shows an unexpected amplification up to two orders of magnitude at the volume phase transition. The origin of this phenomenon is explained by the decrease in the average distance between adjacent ruthenium complexes at the swell-collapse transition, which favors the annihilation process in the microgels. This general principle offers the opportunity to develop a new range of electrogenerated chemiluminescent biosensors based microgels.

**Keywords** Nanoparticles, stimuli-responsive microgels, electrochemiluminescence, biosensing.

Souvent classés parmi les matériaux dits « intelligents », les hydrogels stimulables suscitent un intérêt grandissant pour leurs applications biomédicales telles que la délivrance d'actifs, le diagnostic ou encore l'ingénierie tissulaire [1]. Ces réseaux de polymères gonflés d'eau sont intrinsèquement biocompatibles et peuvent moduler leurs propriétés de gonflement en réponse à des changements environnementaux tels que la température, le pH ou encore la concentration d'une espèce en solution. Ces variations sont à l'origine d'un changement de la plupart de leurs propriétés physiques (volume, indice de réfraction, porosité, etc.) qui peuvent être exploitées pour la construction de capteurs. En outre, la dynamique de réponse des hydrogels est d'autant plus rapide que leurs dimensions sont petites [2]. Leur miniaturisation à l'échelle des particules colloïdales appelées microgels offre donc des avantages tant sur le plan de la résolution spatiale que temporelle. Des biocapteurs à base d'hydrogels ou de microgels ont ainsi été développés [3]. Ils associent un élément de reconnaissance moléculaire, tel qu'une enzyme ou un ligand, à la matrice. Le processus de reconnaissance moléculaire de l'espèce cible engendre un changement physico-chimique (interactions polymère-solvant, densité de charge ou de réticulation, conformation, etc.) qui provoque la modulation du gonflement [4]. Des microgels sensibles à des cations [5], au glucose [6-9] ou à un antigène [10] ont ainsi été obtenus.

Parmi les différents signaux détectés, la luminescence occupe une place de choix (*figure 1*). Des microgels fluorescents, dont l'intensité change en fonction du gonflement, ont été développés sur la base de différents mécanismes tels que la modification de polarité des fluorophores [11], le transfert d'énergie entre fluorophores donneurs et accepteurs [12] ou l'incorporation de quantum dots [13]. Dans le travail présenté ici, nous nous intéressons à un autre type de luminescence générée par voie électrochimique, également appelée électrochimiluminescence (ECL) (voir *encadré* p. 64).

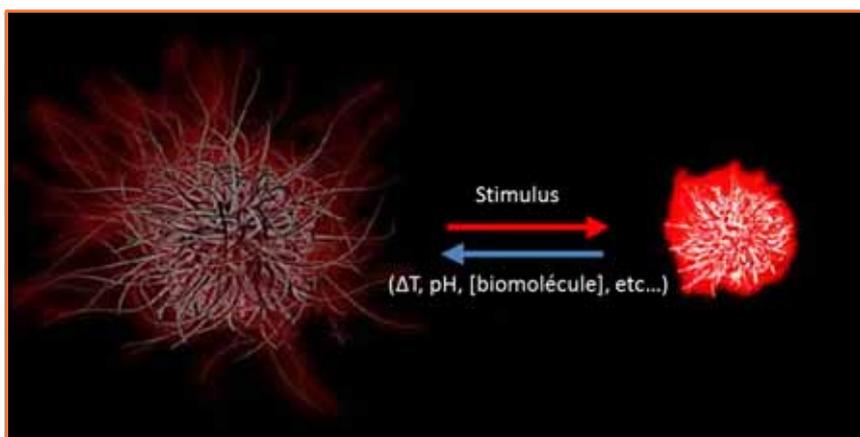


Figure 1 - Schéma d'un microgel dont les propriétés de luminescence sont modifiées lors du changement du taux de gonflement en réponse à un stimulus.

### L'électrochimiluminescence (ECL)

L'électrochimiluminescence, ou chimiluminescence électrogénérée, est un procédé associant efficacement les propriétés électrochimiques et spectroscopiques d'un luminophore. L'état excité émettant la luminescence est obtenu suite à une cascade de réactions qui est déclenchée par un transfert électronique se produisant directement à la surface d'une électrode. Le succès de cette technique est lié à ces nombreux avantages : simplicité d'utilisation, génération *in situ* du réactif, sensibilité, faible coût et stabilité. Différents complexes de ruthénium ou d'iridium sont utilisés comme marqueurs ECL de biomolécules. L'ECL est ainsi appliquée commercialement dans plus de 90 tests d'immunodosage.

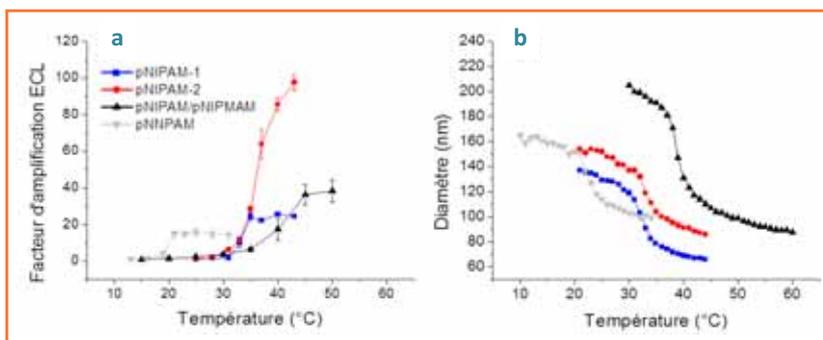


Figure 2 - Influence de la température sur a) l'ECL et b) le diamètre de microgels ayant différentes compositions.

pNIPAM-1 et pNIPAM-2 sont des microgels de poly(*N*-isopropylacrylamide) ayant des teneurs en complexes de ruthénium différentes. Leur transition de phase volumique est à 32 °C. Les microgels pNIPAM/pNIPMAM (poly(*N*-isopropylméthacrylamide)) et pNIPAM (poly(*N*-*n*-propylacrylamide)) transitent à 40 °C et 22 °C respectivement.

### Impact du gonflement sur l'électrochimiluminescence

Afin d'étudier l'impact du gonflement sur les propriétés de luminescence, des microgels modèles, sensibles à la température, ont été préparés. Ces objets, à base de poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAM) sont fonctionnalisés de façon covalente par un complexe de ruthénium ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ), connu pour ses propriétés de photoluminescence et d'ECL. L'étude de ces microgels en fonction de la température a permis de montrer une dépendance des propriétés ECL avec la variation volumique, contrairement à la photoluminescence [14]. En effet, lorsque les microgels se contractent, une amplification importante du signal ECL est observée (figure 2).

Dans le but de vérifier que l'amplification du signal est bien associée à la variation du gonflement, des microgels présentant des transitions de phase volumique à différentes températures ont été synthétisés. L'étude révèle alors que, pour chaque échantillon, le phénomène d'exaltation du signal ECL est corrélé au changement de volume (figure 2). Il s'agit d'une propriété unique de ce type de microgels. L'impact de la concentration en complexe de ruthénium incorporée dans les microgels a aussi été étudiée (cf. figure 2 : pNIPAM-1 contient moins de ruthénium que pNIPAM-2). Lorsque cette dernière est augmentée, le facteur d'exaltation est bien plus important et peut atteindre jusqu'à deux ordres de grandeurs. Cette augmentation du signal ECL est corrélée intrinsèquement à la transition volumique du microgel passant de l'état gonflé à l'état contracté. Ce comportement est inattendu puisque l'on s'attendrait à une diminution du signal ECL dans les microgels à l'état collapsé qui limite la diffusion du coréactif. Nous avons montré que cette amplification dépendait principalement de la variation de distance entre les complexes

de ruthénium, favorisant ainsi le processus d'annihilation conduisant à l'état excité responsable de l'émission ECL.

### Conclusion et perspectives

Pour la première fois, des microgels stimulables dont les propriétés d'ECL évoluent en fonction du gonflement sont préparés avec succès. Ils peuvent être utilisés comme thermomètre car l'observation de leurs propriétés optiques permet de connaître la température de leur environnement. Par ailleurs, il est important de souligner qu'il s'agit d'un des très rares systèmes conduisant à une amplification et non à une diminution de la luminescence. Ce concept original peut être utilisé pour d'autres types de stimuli dans le but de concevoir une nouvelle génération de biocapteurs. La synthèse de microgels sensibles au glucose, dont la composition est proche de ceux étudiés ici, a déjà été l'objet d'investigations dans le laboratoire [9]. Le challenge est à présent de développer des microgels capables de moduler leurs propriétés d'ECL en fonction de la concentration en glucose.

### Références

- [1] Pich A., Richtering W., *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, M. Moeller, K. Matyaszewski (eds), Elsevier, **2012**, p. 309-350.
- [2] Tanaka T., Fillmore D.J., Kinetics of swelling of gels, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, p. 1214.
- [3] Hendrickson G.R., Lyon L.A., Bioresponsive hydrogels for sensing applications, *Soft Matter.*, **2009**, *5*, p. 29.
- [4] Sui Z.J., King W.J., Murphy W.L., Dynamic materials based on a protein conformational change, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, p. 3377.
- [5] Yin J., Li C., Wang D., Liu S., FRET-derived ratiometric fluorescent  $\text{K}^+$  sensors fabricated from thermoresponsive poly(*N*-sopropylacrylamide) microgels labeled with crown ether moieties, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, p. 12213.
- [6] Ward Muscatello M.M., Stunja L.E., Asher S.A., Polymerized crystalline colloidal array sensing of high glucose concentrations, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, p. 4978.
- [7] Tierney S., Falch B.M.H., Hjelle D.R., Stokke B.T., Determination of glucose levels using a functionalized hydrogel-optical fiber biosensor: toward continuous monitoring of blood glucose in vivo, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, p. 3630.
- [8] Hu Y., Jiang X., Zhang L., Fan J., Wu W., Construction of near-infrared photonic crystal glucose-sensing materials for ratiometric sensing of glucose in tears, *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, *48*, p. 94.
- [9] Ancla C., Lapeyre V., Gosse I., Catargi B., Ravaine V., Designed glucose-responsive microgels with selective shrinking behavior, *Langmuir*, **2011**, *27*, p. 12693.
- [10] Miyata T., Asami N., Urugami T., A reversibly antigen-responsive hydrogel, *Nature*, **1999**, *399*, p. 766.
- [11] Gota C., Okabe K., Funatsu T., Harada Y., Uchiyama S., Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 2766.
- [12] Wang D., Liu T., Yin J., Liu S., Stimuli-responsive fluorescent poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels labeled with phenylboronic acid moieties as multifunctional ratiometric probes for glucose and temperatures, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 2282.
- [13] Wu W., Zhou T., Shen J., Zhou S., Optical detection of glucose by CdS quantum dots immobilized in smart microgels, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 4390.
- [14] Pinaud F., Russo L., Pinet S., Gosse I., Ravaine V., Sojic N., Enhanced electrogenerated chemiluminescence in thermoresponsive microgels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 5517.



F. Pinaud

Florent Pinaud est doctorant, Neso Sojic, professeur de Bordeaux INP, et Valérie Ravaine (auteur correspondant), maître de conférences de Bordeaux INP, à l'Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, dans l'équipe « Nanosystèmes analytiques »\*.

\* Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac Cedex. Courriels : Florent.Pinaud@enscbp.fr ; Neso.Sojic@enscbp.fr ; Valerie.Ravaine@enscbp.fr

# Prédiction de la perception sensorielle des goûts de l'eau par l'utilisation de mesures physiologiques : la microcirculation cutanée

Gwénaëlle Haese, Philippe Humeau, Fabrice De Oliveira, Patrick Le Callet et Pierre Le Cloirec

<b>Résumé</b>	Le goût de l'eau est difficile à expliciter, du fait du milieu lui-même, supposé sans goût. Les méthodes classiques d'analyse sensorielle sont insuffisantes pour décrire la perception. L'utilisation de mesures physiologiques spécifiques permet de qualifier et quantifier le goût de l'eau. Les quatre goûts de base (sucré, salé, acide, amer) ont été utilisés, dilués dans l'eau d'Évian comme référence, à de faibles concentrations. Les résultats des variations de microcirculation cutanée indiquent une forte corrélation entre la durée et l'amplitude de la réponse et l'intensité d'une part, et entre la durée et l'amplitude de la réponse et l'appréciation globale du stimulus d'autre part. Les mesures physiologiques semblent permettre la discrimination significative des différents saveurs, même à des concentrations aux seuils de détection.
<b>Mots-clés</b>	<b>Analyse sensorielle, eau, goût, microcirculation cutanée, saveur.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Prediction of the sensory perception of the taste of water using physiological measurements: skin blood flow responses</b> The taste of water is difficult to make explicit due to the medium itself which is supposed to have no taste. Classical sensory methodologies are inadequate to describe the perception. The use of physiological measurements enables to qualify and quantify taste of water. The four basic tastes (sweet, salty, acid and bitter) were used, diluted in Évian water as a standard, at low concentrations. Results from skin blood flow variations are presented and indicate a high correlation between the duration and amplitude of the response with the self-reported intensity on one hand, and between the duration and amplitude of the response and the pleasantness of the stimulus on the other hand. Physiological measurements enable the significant discrimination of the different tastes even at detection threshold concentrations.
<b>Keywords</b>	<b>Sensory methodologies, water, taste, skin blood flow.</b>

La qualité de l'eau potable telle qu'elle est perçue par le consommateur dépend de sa qualité organoleptique, qui peut être différente de sa qualité physico-chimique, mesurée par des méthodes objectives (spectroscopie, GC/MS/MS ou HPLC/MS/MS). Les mesures sensorielles classiques (perception et appréciation du goût de l'eau) impliquent généralement des panels et ont été développées pour évaluer des réactions sensorielles en réponse à des stimuli olfactifs ou gustatifs. Elles nécessitent d'être adaptées au cas particulier du domaine de l'eau, pour notamment tenter de les corréler aux analyses chimiques. Des méthodes plus objectives ont donc été envisagées, notamment des mesures physiologiques des réponses des systèmes nerveux central et autonome, respectant la règle « le corps ne peut pas mentir ». Un inventaire des méthodes physiologiques pouvant être adaptées à la problématique a été dressé par Haese *et coll.* [1]. L'objectif de ce travail est de corréler des mesures de goût de l'eau obtenues par une double approche menée simultanément : analyse sensorielle d'une part, et mesure simultanée de microcirculation cutanée d'autre part.

## Méthodologie

### Sujets

Quatre sujets volontaires (âge moyen : 32 ans), en bonne santé (pas de traitement médical et pas de problèmes gustatifs ou olfactifs) et non fumeurs ont été sélectionnés d'après leurs performances dans des tâches de reconnaissance des saveurs, et entraînés pendant plusieurs mois à la détection et à la reconnaissance des quatre saveurs de base, ainsi qu'aux procédures d'analyse sensorielle et physiologiques.

### Stimuli gustatifs

Les réactifs utilisés pour obtenir les stimuli gustatifs sont le sucrose pour la saveur sucrée, le chlorure de sodium pour la saveur salée, l'acide citrique pour la saveur acide, et la caféine pour la saveur amère (fournis par Sigma Aldrich, France). Chaque saveur a été présentée à quatre concentrations (voir *tableau*). L'eau d'Évian a été choisie comme référence

Tableau - Concentrations pour chaque saveur (en mmol·L<sup>-1</sup>).  
Le volume de solution présenté aux sujets est standardisé à 10 mL.

Dilution	Acide citrique	Caféine	NaCl	Sucrose
1	1,6	0,72	12	8
2	2,0	0,88	17	13
3	2,5	1,13	24	21
4	3,1	1,39	34	35

pour son goût neutre [2] et a été utilisée dans le cadre de l'étude des réactions physiologiques à des stimuli gustatifs [3-5].

### Enregistrement de la microcirculation cutanée

Le système Periflux PF 5010 (Perimed AB, Suède) a été choisi pour cette étude et permet la mesure non invasive de la perfusion sanguine dans les capillaires, artéioles et veinules [6]. Équipé d'une sonde à fibre optique PR407, il est doté d'un faisceau laser d'un diamètre de 1 mm et d'une longueur d'onde de 780 nm, permettant de ne pas avoir d'effet thermique. Ce faisceau de faible énergie est transmis au tissu par la sonde. Une partie de la lumière est réfléchiée sur des structures statiques, une autre partie est réfléchiée sur des cellules sanguines en mouvement. Lorsque la lumière est réfléchiée sur une cellule en mouvement, la longueur d'onde est modifiée (effet Doppler). La lumière réfléchiée « décalée » est collectée par la fibre optique et la valeur de perfusion est ainsi calculée. La mesure s'exprime en unité de perfusion (PU) et s'effectue sur la pulpe de l'index de la main non dominante en raison de sa très forte vascularisation. Dix-huit paramètres ont été extraits à partir du signal enregistré par la sonde (amplitude, durée, pente, etc.).

### Procédure

Les séances de dégustation étaient individuelles. Le sujet arrivait 15 minutes avant le début des mesures afin de s'habituer aux conditions environnementales (température constante à 23 °C) et d'être au repos. Les seize solutions à tester et deux échantillons supplémentaires contenant uniquement de l'eau d'Évian comme références ont été présentés suivant un plan d'expérience en bloc incomplet équilibré. Au cours d'une séance, seuls neuf échantillons sur les dix-huit ont été présentés afin d'éviter la fatigue sensorielle. Un échantillon d'Évian est d'abord présenté afin d'éviter l'effet premier [7], exclu de l'analyse. Un signal lumineux a été utilisé pour donner l'ordre de déguster les échantillons.

Quand la perturbation du système nerveux retrouvait son niveau de base, un second signal lumineux indiquait au sujet qu'il pouvait remplir le questionnaire sur le stimulus qu'il venait de tester. La première partie du questionnaire était liée à l'identification de la saveur. Puis l'intensité du goût était notée sur une échelle en onze points (de 0 « peu intense » à 10 « très intense »), ainsi que la dimension hédonique (de 0 « très désagréable » à 10 « très agréable »). Cette procédure a été répétée pour chacun des neuf stimuli. Une séance durait environ 45 minutes, suivie d'un débriefing, afin de vérifier la signification des variations du signal physiologique. L'expérience a été répétée douze fois par sujet, ce qui a permis de totaliser six mesures par sujet et par stimulus.

### Résultats

Les réponses physiologiques ont été analysées de manière individuelle, les sujets ayant chacun leur propre « canal préférentiel » [8]. Les résultats du sujet 3 sont présentés dans la suite de cet article ; un exemple d'enregistrement de microcirculation de ce sujet est montré sur la figure.

D'après les résultats de l'analyse de variance (ANOVA), testant l'effet produit sur chacun des paramètres extraits du signal de microcirculation cutané du sujet 3, les variables les plus discriminantes pour les produits sont la largeur du signal, c'est-à-dire la durée de la perturbation ( $p < 0,001$ ), et l'aire du pic ( $p < 0,001$ ). Les stimuli acide 4 (acide citrique dilution 4, cf. *tableau*), NaCl 4 (NaCl dilution 4, cf. *tableau*) et caféine 3 (caféine dilution 3, cf. *tableau*) ont induit des perturbations significativement plus fortes que les autres produits. Les paramètres étant mathématiquement liés, la hauteur du pic, c'est-à-dire son amplitude, est aussi un paramètre discriminant ( $p = 0,004$ ) pour les stimuli acide 4 et caféine 3.

L'analyse des corrélations a confirmé ces résultats. La largeur du signal est significativement corrélée à l'intensité ( $r = 0,68$  ;  $p = 0,003$ ) et à la dimension hédonique du stimulus ( $r = -0,63$  ;  $p = 0,007$ ), ainsi qu'à la hauteur du pic ( $r = 0,68$  ;  $p = 0,003$  et  $r = -0,68$  ;  $p = 0,003$  pour l'intensité et l'hédonique respectivement) et à l'aire du pic ( $r = 0,65$  ;  $p = 0,004$  et  $r = -0,65$  ;  $p = 0,005$ , respectivement).

### Conclusion

Cette étude a mis en évidence une forte corrélation entre les dimensions d'intensité et hédonique d'un stimulus dans l'eau et la durée et l'amplitude des variations de microcirculation cutanée. De si faibles concentrations n'avaient jamais été utilisées pour ce type d'expérimentation ; les études avaient toujours utilisé des stimuli à des niveaux évidents dans l'eau. Néanmoins, les résultats de cette étude montrent

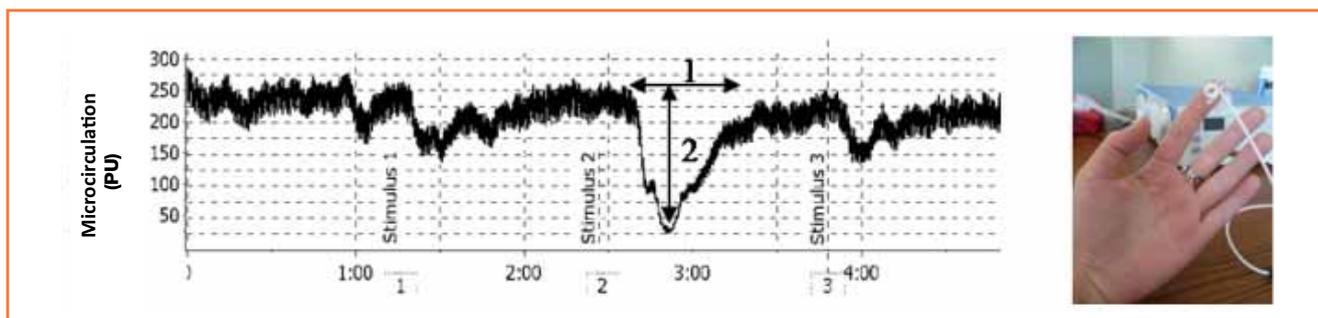


Figure - Signal de microcirculation cutanée du sujet 3 obtenu avec le laser Doppler Perimed AB<sup>®</sup>. Stimulus 1 : Évian ; stimulus 2 : caféine 3 et stimulus 3 : sucrose 2 ; 1 : durée de la perturbation ; 2 : amplitude.

une sensibilité très haute de ces mesures physiologiques, même avec des stimuli proches des seuils de détection. Ce travail propose aussi une manière innovante d'analyser et de corréler ce type de données physiologiques et sensorielles, grâce à l'utilisation d'analyses factorielles et univariées. *In fine*, cette méthodologie permettra l'évaluation de la qualité organoleptique de l'eau en fonction de ses caractéristiques physico-chimiques, même à des niveaux aux seuils de détection, en évitant les problèmes des méthodes classiques : entraînement de panels experts et subjectivité liée à la seule verbalisation des perceptions.

## Références

- [1] Haese G., Humeau P., De Oliveira F., Le Callet P., Le Cloirec P., Tastes and odors of water - quantifying objective analyses: a review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2014**, *44*, p. 2455.
- [2] Teillet E., Schlich P., Urbano C., Cordelle S., Guichard E., Sensory methodologies and the taste of water, *Food Quality and Preference*, **2010**, *21*, p. 967.
- [3] Leterme A., Brun L., Dittmar A., Robin O., Autonomic nervous system responses to sweet taste: evidence for habituation rather than pleasure, *Physiology & Behavior*, **2008**, *93*, p. 994.
- [4] Robin O., Rousmans S., Dittmar A., Vernet-Maury E., Gender influence on emotional responses to primary tastes, *Physiology & Behavior*, **2003**, *78*, p. 385.
- [5] Rousmans S., Robin O., Dittmar A., Vernet-Maury E., Autonomic nervous system responses associated with primary tastes, *Chemical Senses*, **2000**, *25*, p. 709.
- [6] Humeau A., Steenbergen W., Nilsson H., Strömberg T., Laser Doppler perfusion monitoring and imaging: novel approaches, *Med. Bio Eng. Comput.*, **2007**, *45*, p. 421.
- [7] Lawless H.T., Heymann H., *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices*, Springer, **2010**.
- [8] Lacey J.I., Bateman D.E., VanLehn R., Autonomic response specificity: an experimental study, *Psychosomatic Medicine*, **1953**, *15*, p. 8.



G. Haese

**Gwénaëlle Haese** est ingénieure doctorante, **Philippe Humeau**, responsable thématique « Eau », et **Fabrice De Oliveira**, ingénieur d'études et de recherche, au CSTB, Aquasim (plateforme de recherche et essai pour la gestion durable de l'eau)<sup>1</sup>.

**Patrick Le Callet** est professeur à Polytech'Nantes<sup>2</sup>.

**Pierre Le Cloirec** est professeur et directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes<sup>3</sup>.

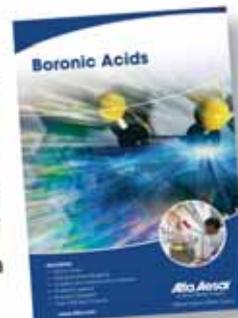
- 1 CSTB, Aquasim, 11 rue Henri-Picherit, BP 82341, F-44323 Nantes Cedex 3.  
Courriel : gwenaelle.haese@cstb.fr
- 2 IRCCyN lab. Polytech'Nantes, rue Christian Pauc La Chantrerie, BP 50609, F-44306 Nantes Cedex 3.
- 3 École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, UMR 6226 CNRS, 11 allée de Beaulieu, CS 50807, F-35708 Rennes Cedex 07.



## Mise à jour du catalogue Acides boroniques

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue et support technique de 188 pages qui expose les propriétés chimiques des acides boroniques et composés apparentés et met en évidence leurs principales utilisations en synthèse.

Les composés organo-borés jouent un rôle essentiel dans la chimie moderne. Les acides boroniques en ont émergé pour occuper une position de premier plan. Impliqués dans la découverte d'une profusion de nouvelles réactions chimiques, en particulier la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et forts de leur accessibilité et leur facilité de manipulation, les acides boroniques et les boronates sont aujourd'hui reconnus comme des intermédiaires d'une valeur et d'un potentiel d'utilisation considérables. Les applications abondent dans les domaines de la synthèse, de la catalyse, de la chimie analytique et des systèmes biologiques.



Demandez votre catalogue [www.alfa.com](http://www.alfa.com)

[www.alfa.com](http://www.alfa.com)

**Alfa Aesar**<sup>®</sup>  
A Johnson Matthey Company

# Fonctionnalisation de thermoplastiques pour les systèmes d'analyse microfluidiques

Camille Perréard, Fanny d'Orlyé, Yoann Ladner, Bradley Da Silva et Cédric Guyon

<b>Résumé</b>	Cet article présente une méthode de fonctionnalisation inédite des thermoplastiques COC et Dyneon THV, matériaux émergents pour la microfluidique. Cette stratégie en quatre étapes est basée sur des traitements plasma et une réaction de chimie « click ». Ce procédé ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces matériaux dans le développement de systèmes analytiques microfluidiques.
<b>Mots-clés</b>	<b>Thermoplastiques, bromation par voie plasma, cycloaddition azoture/alcyne (CuAAC), fonctionnalisation de surface, système miniaturisé.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Functionalization of thermoplastics for microfluidic analytical systems</b> A new method for the surface modification of thermoplastics COC and Dyneon THV has been developed. The functionalization strategy is composed of four steps, involving plasma treatments and "click" chemistry. This process opens new perspectives for the use of these materials in the field of analytical microsystems.
<b>Keywords</b>	<b>Thermoplastic polymers, plasma bromination, alkyne-azide click chemistry (CuAAC), surface functionalization, microsystem.</b>

## Pourquoi développer des microsystèmes pour l'analyse ?

Les systèmes analytiques miniaturisés sont des dispositifs prometteurs pour développer de nouveaux outils d'analyse rapide et/ou en ligne de composés chimiques comme des polluants ou des biomarqueurs présents à l'état de traces. En effet, sur ces laboratoires sur puces, toutes les étapes d'une analyse « classique » sont intégrées et automatisables, avec une large diminution des coûts et des temps d'analyse, tout en conservant des performances comparables aux systèmes chromatographiques conventionnels, et en manipulant un volume d'échantillon et de solvant réduit. Parmi les matériaux utilisés pour fabriquer les microsystèmes, les matériaux COC et Dyneon THV sont des matériaux émergents de choix car ils sont faciles à mouler, transparents dans le domaine UV-visible, et résistants aux solvants et aux conditions de pH extrêmes [1-2].

## Pourquoi et comment fonctionnaliser les matériaux de microfluidique ?

Le défi actuel pour une utilisation à plus grande échelle et pour tous types d'applications de ces nouveaux matériaux est de parvenir à une fonctionnalisation contrôlée de leur surface. Ces matériaux présentent en effet l'inconvénient d'une très faible réactivité chimique et il est nécessaire de trouver des traitements de surface adéquats pour (i) moduler leur caractère hydrophobe ou hydrophile, (ii) contrôler les flux de liquide

à l'échelle du nanolitre, et (iii) immobiliser des ligands sélectifs en vue d'applications dans le domaine des microsystèmes d'analyse intégrant une étape d'extraction et de préconcentration.

## Quelles méthodes choisies ?

Dans cette étude, nous avons exploré une méthodologie inédite de modification de surface de ces deux matériaux en quatre étapes résumées dans le schéma de la *figure 1*. Cette méthodologie combine une activation par dépôt plasma et une fonctionnalisation par réaction de chimie « click », s'appuyant sur des procédés utilisés pour d'autres matériaux plastiques conventionnels [3]. La première étape est un traitement par voie sèche utilisant une polymérisation par voie plasma permettant d'ancrer des fonctions bromure à la surface du matériau. Ces fonctions, après substitution par des fonctions azoture, servent à l'implantation ultérieure de ligands basée sur la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par la cuivre dite CuAAC de Huisgen [4].

## Comment mettre en évidence la fonctionnalisation de surface des matériaux thermoplastiques ?

La mise en œuvre de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires a permis la validation de chacune des étapes de fonctionnalisation [5-6] (voir *tableau*).

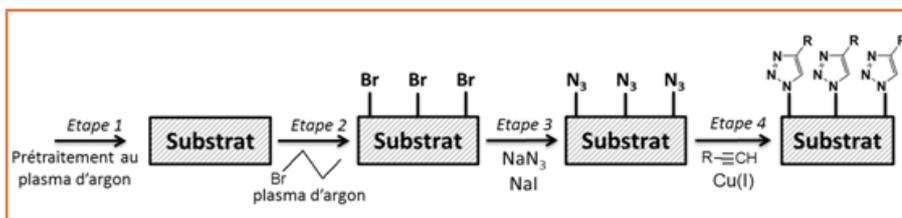


Figure 1 - Représentation schématique des étapes de fonctionnalisation de la surface du COC et du THV.

94 % est obtenu pour le THV et de 20 % pour le COC, validant ainsi la stratégie globale de fonctionnalisation tout en évaluant son homogénéité.

### Quelles perspectives ?

Une méthode de fonctionnalisation inédite pour les matériaux COC et THV a été développée, basée sur la polymérisation plasma suivie d'une réaction de

chimie click. Cette méthodologie est actuellement transposée à des canaux microfluidiques. La preuve de concept a été réalisée en greffant un fluorophore, mais de nombreux autres groupements fonctionnels ou molécules pourraient être greffés à la surface de ces matériaux par ce procédé de chimie click en vue de développer de nouveaux outils analytiques pour des domaines aussi variés que l'environnement, l'énergie ou la santé. Ainsi, le greffage de ligands sélectifs dans un microsystème permettrait de préconcentrer des composés à l'état de traces dans une matrice aqueuse, comme des résidus médicamenteux, des radionucléides ou des molécules d'intérêt biologique, afin d'envisager leur détection et leur quantification « en ligne » au sein d'un même microcanal.

Comme l'illustre la *figure 2*, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (FTIR-ATR, pour « Fourier transform infrared-attenuated total reflectance ») a par exemple permis de caractériser les étapes 3 et 4 de fonctionnalisation de la surface. Cette technique confirme en effet la présence à la surface du matériau de groupes  $N_3$  via l'apparition d'une bande à  $2100\text{ cm}^{-1}$  après la substitution des fonctions bromure (étape 3), ainsi que la réaction de chimie click avec un fluorophore via l'apparition de nouvelles bandes et la diminution de l'intensité de la bande due à  $N_3$  (étape 4).

Dans le cas de la réaction click avec un composé fluorescent, les matériaux sont caractérisés par microscopie de fluorescence (*figure 3* p. 70) où un gain de fluorescence de

Tableau - Techniques de caractérisation utilisées pour valider et optimiser les différentes étapes de fonctionnalisation.

Méthode	Caractéristique étudiée	Information obtenue	Résultats
Angle de contact (eau)	Mouillabilité	Caractère hydrophile/hydrophobe de la surface	Étape 1 : substrat hydrophile Étape 2 : substrat hydrophobe
Spectroscopie de photoélectron X (XPS)	Composition élémentaire de la zone mesurée	Pourcentage d'une espèce chimique (brome) dans la zone caractérisée (quantitatif)	Étape 1 : 0 % Br, 10-15 % O Étape 2 : COC : 8,7 % Br THV : 9,7 % Br
Ellipsométrie (sur acier)	État de polarisation de la lumière	Épaisseur du film déposé	Étape 2 : 345 nm* *conditions de dépôt optimisées
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier – réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)	Liaisons moléculaires et groupes fonctionnels présents dans la zone mesurée	Présence de groupements chimiques spécifiques (azoture)	Étape 3 : présence de la bande $N_3$ à $2100\text{ cm}^{-1}$ Étape 4 : diminution de cette bande
Microscopie de fluorescence	Intensité lumineuse	Validation de la stratégie de fonctionnalisation par fixation d'un fluorophore Homogénéité de la couche déposée	Étape 4 : COC : gain 20 % THV : gain 94 % Fonctionnalisation homogène

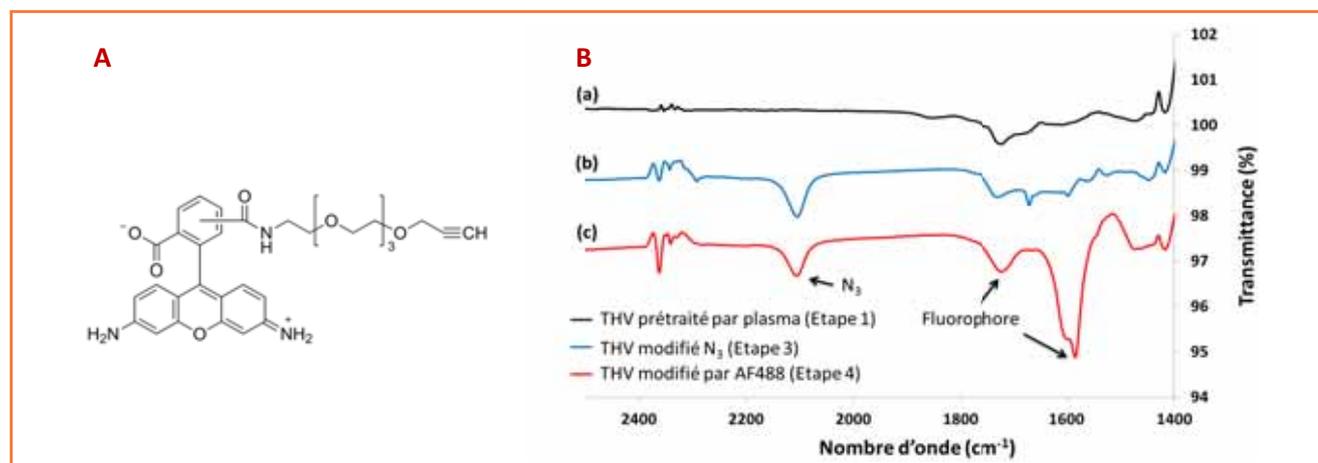


Figure 2 - (A) Structure de l'espèce couplée à la surface du THV par chimie click (rhodamine 110-PEG4-alcyne). (B) Spectres FTIR-ATR de la surface du THV (a) prétraité, (b) après substitution par les groupements azoture, et (c) après la réaction de chimie click.

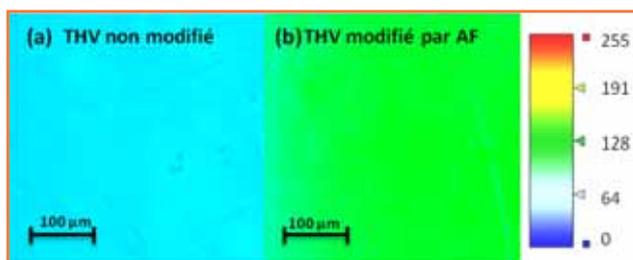


Figure 3 - Images obtenues par microscopie de fluorescence (a) du THV non modifié et (b) du THV après greffage du fluorophore AF488 par CuAAC (fausses couleurs).

Les auteurs remercient Fethi Bedioui (directeur de recherches), Sophie Griveau (maître de conférences), Michael Tatoulian (professeur) et Anne Varenne (professeur), Chimie ParisTech, pour leur implication dans ce travail.

Ils remercient également la chaire Areva Paris Tech et l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG) pour le financement de ce projet. Ce travail a pu aboutir grâce à la collaboration de Stéphanie Descroix, Laurent Malaquin, Velan Taniga et Jean-Louis Viovy (Laboratoire des Macromolécules et Microsystèmes en Biologie et Médecine, UMR CNRS 168, Institut Curie, Paris) pour la production des plaques de Dyneon THV, ainsi que Frederic Kanoufi (Physico-Chimie des Électrolytes, des Colloïdes et Sciences Analytiques, ESPCI ParisTech, UMR CNRS 7195) pour les analyses FTIR-ATR.

## Références

- [1] Nunes P., Ohlsson P., Ordeig O., Kutter J., Cyclic olefin polymers: emerging materials for lab-on-a-chip applications, *Microfluid. Nanofluid.*, **2010**, 9, p. 145.
- [2] Begolo S., Colas G., Viovy J.-L., Malaquin L., New family of fluorinated polymer chips for droplet and organic solvent microfluidics, *Lab. Chip*, **2011**, 11, p. 508.

- [3] Chen R.T., Muir B.W., Such G.K., Postma A., Evans R.A., Pereira S.M., McLean K.M., Caruso F., Surface "click" chemistry on brominated plasma polymer thin films, *Langmuir*, **2010**, 26, p. 3388.
- [4] Kolb H.C., Finn M., Sharpless K.B., Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 2004.
- [5] Ladner Y., d'Orlyé F., Perréard C., Da Silva B., Guyon C., Tatoulian M., Griveau S., Bedioui F., Varenne A., Surface functionalization of COC microfluidic materials by plasma and click chemistry processes, *Plasma Process. Polym.*, **2013**, 10, p. 959.
- [6] Ladner Y., d'Orlyé F., Perréard C., Da Silva B., Guyon C., Tatoulian M., Griveau S., Bedioui F., Varenne A., Surface functionalization by plasma treatment and click chemistry of a new family of fluorinated polymeric materials for microfluidic chips, *Plasma Process. Polym.*, **2014**, 11, p. 518.



C. Perréard

**Camille Perréard** est doctorante, et **Fanny d'Orlyé**, maître de conférences, à Chimie ParisTech, Unité de Technologie Chimique et Biologique pour la Santé (UMR 8258)<sup>1</sup>.

**Yoann Ladner** est maître de conférences à l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), Montpellier<sup>2</sup>.

**Bradley Da Silva** est doctorant, et **Cédric Guyon**, maître de conférences, à Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR 8247)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Chimie ParisTech, Unité de Technologie Chimique et Biologique pour la Santé UMR 8258, ENSCP Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.

Courriels : camille.perreard@chimie-paristech.fr ; fanny.dorlye@chimie-paristech.fr

<sup>2</sup> Institut des Biomolécules Max Mousseron, UMR 5247, 15 avenue Charles Flahault, BP 14491, F-34093 Montpellier Cedex 5.

Courriel : yoann.ladner@univ-montp1.fr

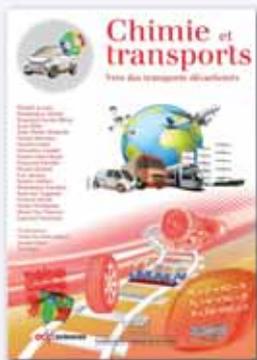
<sup>3</sup> Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris UMR 8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriel : bradley.da-silva@chimie-paristech.fr ; cedric.guyon@chimie-paristech.fr

# Collection L'Actualité Chimique-Livres



Sept. 2014 - 234 p. - 25 €



Janvier 2014 - 272 p. - 24 €



Sept. 2013 - 274 p. - 24 €



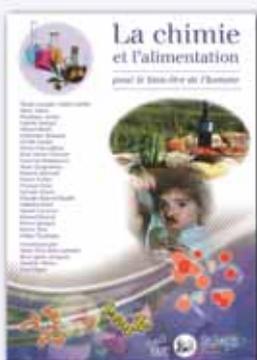
Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



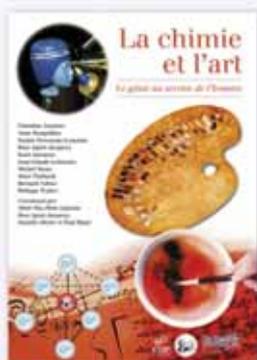
Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 292 p. - 24 €



Juin 2010 - 244 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €

Commandez-les sur [edition-sciences.com](http://edition-sciences.com)

# Miniaturisation de supports à base d'anticorps et d'aptamères pour l'analyse de traces

Fabien Brothier et Valérie Pichon

**Résumé** Des supports d'extraction basés sur des mécanismes de reconnaissance moléculaire peuvent être utilisés pour l'extraction sélective d'une molécule cible, améliorant ainsi son analyse quantitative en termes de fiabilité et de sensibilité. La miniaturisation de tels supports, *i.e.* le développement d'immunoabsorbants (mIS) et d'oligoabsorbants miniaturisés (mOS), est aujourd'hui d'un grand intérêt. Des anticorps et aptamères ont été greffés, avec une répétabilité et une densité de greffage élevées, sur un monolithe hybride organique-inorganique synthétisé *in situ* par voie sol-gel dans des capillaires (100  $\mu$ m d.i.). Les mIS et mOS ont été couplés en ligne avec la nanoLC. Les supports ont présenté une très forte sélectivité pour leurs analytes cibles respectifs. Enfin, ces supports sélectifs ont été appliqués avec succès à l'extraction d'analytes à partir d'échantillons complexes, rendant leur analyse plus fiable.

**Mots-clés** Anticorps, aptamères, monolithe, nanoLC, miniaturisation.

**Abstract** Miniaturization of antibody- and aptamer-based sorbents for trace analysis

Extraction sorbents based on a molecular recognition mechanism can be used for the selective extraction of a target molecule improving its quantitative analysis in complex samples in terms of reliability and sensitivity. Miniaturization of such sorbents, *i.e.* the development of miniaturized immunosorbents (mIS) and oligosorbents (mOS), is nowadays of great interest. Antibodies and aptamers were grafted with a high repeatability and a very high bonding density on a hybrid organic-inorganic monolith *in-situ* synthesized in capillaries (I.D. 100  $\mu$ m) by sol-gel approach. The mIS and mOS were then coupled on-line to nanoLC. The sorbents presented a very high selectivity towards their respective target analytes. These selective sorbents were finally efficient for extracting analytes from complex samples rendering their analysis more reliable.

**Keywords** Antibody, aptamer, monolith, nanoLC, miniaturization.

Malgré les avancées technologiques en termes de sensibilité des instruments analytiques pour l'analyse de composés présents à l'état de traces dans les échantillons environnementaux, les fluides biologiques ou les matrices alimentaires, une étape de traitement de l'échantillon est généralement indispensable afin d'extraire et isoler les analytes d'intérêt à partir de ces échantillons complexes. L'extraction sur phase solide (SPE) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation de l'échantillon. Les phases conventionnelles de SPE reposent sur des interactions hydrophobes, hydrophiles ou ioniques, permettant au support d'interagir avec les composés cibles contenus dans un échantillon liquide et de les extraire. Les analytes cibles sont ensuite élués du support et l'extrait concentré est analysé par des méthodes séparatives.

Cependant, la sélectivité de ces supports est bien souvent trop faible pour éliminer certains composés interférents alors co-extraits sur le support puis co-élués, avec le ou les analytes d'intérêt lors de l'étape de séparation, gênant ainsi la quantification. De manière à surmonter ces problèmes de sélectivité, des supports basés sur des mécanismes de reconnaissance moléculaire ont été développés. Parmi

ceux-ci, les supports basés sur le greffage de biomolécules sur une phase solide se sont avérés être des outils puissants pour l'extraction rapide d'analytes ciblés dans des échantillons complexes [1-2].

Ces supports peuvent être des immunoabsorbants (IS), basés sur l'immobilisation d'anticorps présentant une grande sélectivité et une forte affinité pour un antigène ciblé, ou des oligoabsorbants (OS) [1, 3-7], basés sur l'immobilisation d'aptamères (*i.e.* des oligonucléotides simple brin en série ADN ou ARN) capables de se lier spécifiquement à une molécule cible avec une très forte affinité, équivalente à celle des anticorps. Les IS et OS au format conventionnel sont généralement préparés par greffage des biomolécules sur des particules solides conditionnées dans des cartouches de SPE [1-2, 4-7]. L'ensemble des étapes nécessaires à l'extraction (percolation, lavage et élution) peut alors être réalisé manuellement (en mode « off-line ») et une partie de l'extrait purifié est injecté dans le système d'analyse.

Aujourd'hui, la miniaturisation de tels outils bioanalytiques est d'un grand intérêt pour réduire les coûts analytiques, la consommation de solvants et les volumes d'échantillon, mais de nouvelles stratégies d'immobilisation des biomolécules

sont alors nécessaires. Une approche consiste à greffer les biomolécules sur des monolithes préparés *in situ* dans des capillaires, ce qui a fait l'objet de ce travail.

## Synthèse d'un support miniaturisé et couplage à la nanochromatographie liquide

Un monolithe hybride inorganique-organique a été synthétisé dans des capillaires de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre interne à partir de deux précurseurs, le tétraéthoxysilane (TEOS) et l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), en présence d'un tensioactif jouant le rôle de porogène [8]. Ce monolithe a notamment pour avantage d'être hydrophile, ce qui permet de minimiser les interactions non spécifiques une fois les biomolécules greffées *via* les fonctions amines présentes en surface [9]. Le monolithe synthétisé présente également une perméabilité suffisante pour limiter la perte de charge, ce qui est indispensable au couplage avec la nanochromatographie liquide (nanoLC) [8]. Après transformation des groupements amine du monolithe en aldéhyde (par réaction avec du glutaraldéhyde), le greffage sur le support est réalisé par réaction avec les groupements amines des biomolécules (anticorps ou aptamères amino-modifiés). Les immunoadsorbants et oligoadsorbants miniaturisés (respectivement mIS et mOS) résultants, mis en place *via* une vanne d'injection, sont ensuite couplés avec la nanochromatographie liquide : l'échantillon (quelques centaines de nanolitres) est transféré à très faible débit (200 nL/min) *via* une boucle d'injection vers le support miniaturisé au moyen d'une première nano-pompe, et, après une étape de lavage nécessaire à l'élimination des interférents faiblement liés au monolithe et réalisée avec un tampon, l'analyte piégé par la biomolécule est libéré grâce à la phase mobile délivrée par une seconde nano-pompe (300-500 nL/min) et transféré vers la colonne analytique et le détecteur, permettant ainsi son analyse.

## Caractérisation des supports et applications

Des rendements d'extraction élevés, supérieurs à 70 voire 80 %, ont été obtenus sur les mIS et mOS pour leurs analytes cibles respectifs. La sélectivité des supports a été mise en évidence par les très faibles rendements d'extraction ( $\leq 14\%$ ) de ces mêmes composés sur des supports contrôles greffés avec des anticorps ou aptamères spécifiques d'autres molécules. La répétabilité de la synthèse et du greffage a été mise en évidence par la similarité des rendements d'extraction sur des mIS et mOS préparés indépendamment (coefficient de variation  $< 9\%$ ). La capacité des supports, c'est-à-dire la quantité maximale d'analyte d'intérêt qu'il est possible de percoler sans perte de rétention, s'est avérée être très supérieure à celle de supports préparés par simple immobilisation de biomolécules à la surface interne de capillaires, *i.e.* 40 fois supérieure dans le cas des mIS [8] et au moins 5 fois supérieure dans le cas des mOS. La capacité étant liée à la quantité de biomolécules actives immobilisées, ces résultats ont mis en lumière la grande densité de greffage, confirmant le potentiel de l'approche monolithique pour le développement d'outils miniaturisés [8]. En outre, la capacité des mOS s'est révélée être au moins 40 fois supérieure à celle des mIS du fait de la faible taille des aptamères qui limite la gêne stérique et induit ainsi une augmentation de la densité de greffage.

Des applications récentes ont consisté à extraire une toxine, la microcystine-LR (MC-LR), à partir d'extraits

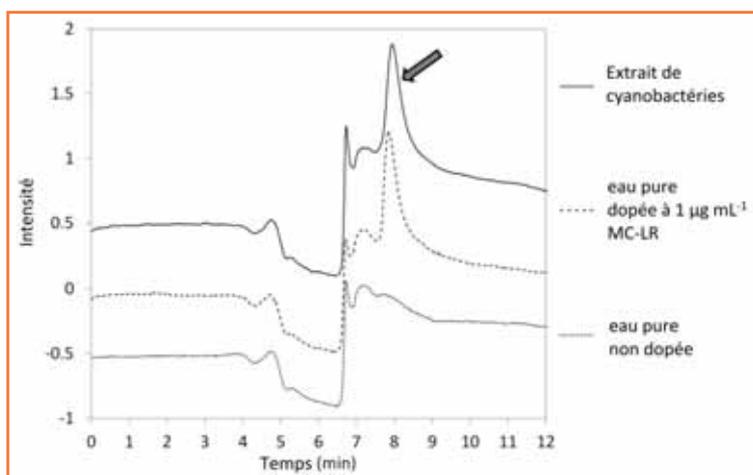


Figure - Chromatogrammes correspondant à l'analyse de 150 nL d'extraits de cyanobactéries, d'eau pure dopée à  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  de microcystine-LR (MC-LR) et d'eau pure non dopée par immunoextraction sur un mIS spécifique de la MC-LR couplé en ligne à la nanoLC/UV.

Adapté de [8] avec autorisation.

d'algues [8]. Tel qu'illustré sur la figure, un chromatogramme similaire à celui d'une injection d'eau pure dopée a été obtenu après injection d'un extrait d'algues sur un mIS spécifique de la MC-LR. Ces résultats confirment le succès de l'extraction sélective, mais aussi le fort effet de purification induit par le système. Ces outils miniaturisés pourront ainsi à terme être utilisés pour l'analyse de composés présents à l'état de traces dans des échantillons environnementaux, biologiques ou alimentaires, à partir de volumes extrêmement faibles.

## Références

- [1] Pichon V., Chapuis-Hugon F., Hennion M.C., *Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Vol. 2: Theory of Extraction Techniques*, J. Pawliszyn (ed), Academic Press, 2012, p. 359.
- [2] Hennion M.-C., Pichon V., Immuno-based sample preparation for trace analysis, *J. Chromatogr. A*, 2003, 1000, p. 29.
- [3] Cruz-Aguado J.A., Penner G., Determination of ochratoxin A with a DNA aptamer, *J. Agric. Food. Chem.*, 2008, 56, p. 10456.
- [4] Madru B., Chapuis-Hugon F., Pichon V., Novel extraction supports based on immobilised aptamers: evaluation for the selective extraction of cocaine, *Talanta*, 2011, 85, p. 616.
- [5] Madru B., Chapuis-Hugon F., Peyrin E., Pichon V., Determination of cocaine in human plasma by selective solid-phase extraction using an aptamer-based sorbent, *Anal. Chem.*, 2009, 81, p. 7081.
- [6] Hadj Ali W., Pichon V., Characterization of oligosorbents and application to the purification of ochratoxin A from wheat extracts, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, 406, p. 1233.
- [7] Chapuis-Hugon F., Boisbaudry A., Madru B., Pichon V., New extraction sorbent based on aptamers for the determination of ochratoxin A in red wine, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 400, p. 1199.
- [8] Brothier F., Pichon V., Immobilized antibody on a hybrid organic-inorganic monolith: capillary immunoextraction coupled on-line to nanoLC-UV for the analysis of microcystin-LR, *Anal. Chim. Acta*, 2013, 792, p. 52.
- [9] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, p. 3216.



F. Brothier

### Fabien Brothier

est doctorant au Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation, ESPCI ParisTech<sup>1</sup>.

**Valérie Pichon** (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie<sup>1-2</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation, ESPCI ParisTech, UMR CBI 8231 (ESPCI ParisTech/CNRS), 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : fabien.brothier@espci.fr

<sup>2</sup> Sorbonne Universités, UPMC, 4 place Jussieu, F-75005 Paris. Courriel : valerie.pichon@espci.fr

# Les textiles dépolluants, un avenir pour le traitement des métaux lourds

Marianne Vandebossche, Mathilde Casetta, Maude Jimenez et Michel Traisnel

**Résumé** Les géotextiles possèdent une structure poreuse particulièrement adaptée aux procédés de filtration des eaux résiduaires. Cependant, ces matériaux ne peuvent pas retenir les ions métalliques. Une solution innovante et respectueuse de l'environnement consiste à fonctionnaliser par plasma froid les géotextiles avec des biomolécules aux propriétés chélatantes : les métaux sont ainsi retenus par le géotextile lors de la filtration des eaux usées.

**Mots-clés** Textiles, procédé plasma froid, adsorption, métaux lourds, dépollution.

**Abstract** **Depolluting textiles: a future for heavy metals remediation** Geotextiles possess a porous structure suitable for filtration processes of wastewaters. However, these materials cannot remove metal ions from polluted media. An innovating and eco-friendly solution is the functionalization of geotextiles with biomolecules able to chelate heavy metals: these metals are then trapped by the geotextile during the filtration process.

**Keywords** Textiles, cold plasma process, adsorption, heavy metals, remediation.

## La pollution par les métaux lourds

Les éléments traces métalliques, généralement appelés métaux lourds, témoignent de l'activité économique des pays industrialisés. Ainsi, l'industrie métallurgique est responsable de la présence de cadmium, de chrome et de plomb ; les transports ferroviaire et routier émettent du cuivre et du zinc, et l'industrie chimique rejette du mercure et du nickel [1]. Ces éléments traces s'accumulent dans les sédiments et y sont retenus. Par ailleurs, lorsque l'accumulation des sédiments entrave l'activité portuaire, un dragage (ramassage des sédiments au fond du plan d'eau) doit être entrepris. Une partie de ces sédiments étant polluée (5 %), un stockage à terre est nécessaire [2], ce qui peut notamment entraîner des pollutions par lessivage. Une solution intéressante serait d'éliminer les métaux et de valoriser les sédiments résiduels en technique routière ou en butte paysagère.

Le projet DEPOLTEX rassemble des partenaires industriels (IDRA Environnement, Baudalet Environnement, PGI SAS France, DYLCO, IFTH, AFITEX, NEO ECO Recycling) et des partenaires académiques (Mines de Douai, ENSAIT, ENSCL, Université Lille 1) dans le but de mettre au point un procédé de dépollution industriellement viable. Le procédé proposé repose sur l'utilisation de textiles techniques fonctionnalisés de façon à pouvoir retenir les éléments traces métalliques présents en milieu aqueux.

## Les textiles techniques

Contrairement aux textiles traditionnels, les textiles techniques ont des caractéristiques bien précises qui permettent de répondre à différents besoins spécifiques (retard au feu, anti-coupure, résistance mécanique, etc.). Ainsi, les textiles techniques doivent-ils répondre à un cahier des charges et respecter des normes précises selon le domaine d'utilisation.

Dans le cadre du projet DEPOLTEX, les textiles techniques choisis sont des géotextiles qui présentent une grande capacité de filtration et de drainage. Les géotextiles sont caractérisés par leur porosité importante, leur grande perméabilité à l'air et à l'eau, et également par leur bonne résistance mécanique. Des géotextiles à base de polypropylène (PP) ont été utilisés lors de ce projet car ce polymère est stable chimiquement. Mais ce matériau en lui-même n'est pas capable de retenir les métaux et doit donc être fonctionnalisé.

## La notion de fonctionnalisation

La fonctionnalisation a pour but de conférer une ou plusieurs propriétés supplémentaires spécifiques à la surface d'un matériau sans en modifier les propriétés intrinsèques. Ainsi, les fibres de PP peuvent être modifiées en surface afin de pouvoir retenir les métaux tout en conservant leurs propriétés mécaniques ainsi que la porosité et la perméabilité du géotextile. Pour cela, un procédé physique a été retenu : le procédé plasma froid basse pression. Le plasma désigne ici un gaz partiellement ionisé contenant des espèces réactives telles que les électrons ou les radicaux.

Un plasma d'argon crée des radicaux à la surface des fibres par un phénomène d'abrasion. Les radicaux favorisent la formation de groupements chimiques spécifiques (hydroxyles, carboxyles, peroxydes) lors de la remise à l'air libre du textile. Cette étape, plus communément appelée étape d'activation, permet de rendre le PP hydrophile, polymère hydrophobe par nature. Le géotextile étant devenu hydrophile, il peut alors être imprégné d'une solution d'acide acrylique à l'aide d'un foulard. Cet acide, ainsi greffé, polymérise sur les fibres au cours d'une nouvelle étape de traitement plasma (*figure 1* p. 74). L'acide acrylique est utilisé ici comme un bras espaceur sur lequel il sera possible d'immobiliser une biomolécule d'intérêt (chitosane, cystéine,

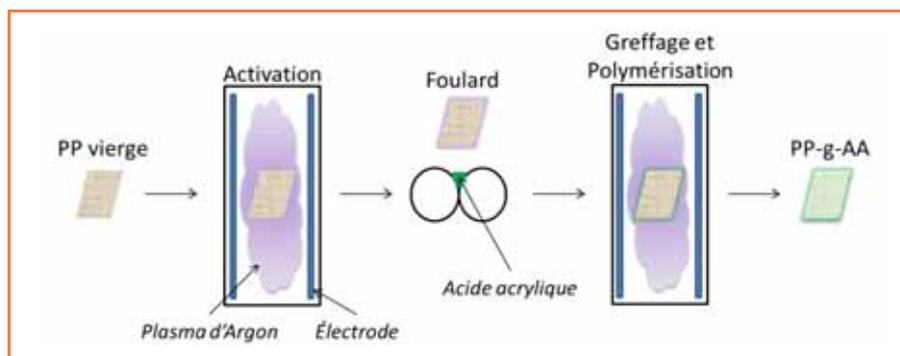


Figure 1 - Schéma du procédé de greffage de l'acide acrylique sur PP (PP-g-AA) par plasma froid basse pression radiofréquence.

PP : polypropylène ; AA : acide acrylique.

que soit la concentration en sodium dans la solution initiale, et donc quelle que soit sa force ionique. Le matériau fonctionnalisé qui a été mis au point est donc particulièrement adapté à la dépollution de milieux très salés tels que les sédiments de dragage venant des ports maritimes.

Les auteurs remercient le Fonds Européen de Développement Régional (FEADER), la Région Nord-Pas-de-Calais et le Fonds Unique Interministériel (FUI) pour le financement de leur travail, ainsi que le pôle de compétitivité UP-TEX et les partenaires du projet DEPOLTEX pour leur collaboration.

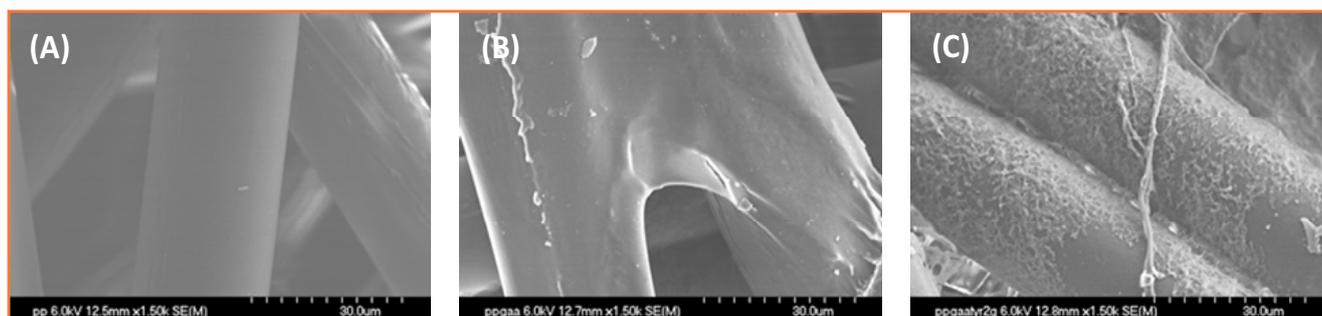


Figure 2 - Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) de fibres de (A) PP vierge, (B) PP greffé d'acide acrylique et (C) PP greffé d'acide acrylique et de tyrosine.

tyrosine...) capable de chélater les métaux lourds grâce à la présence de fonctions hydroxyle, carboxylique, thiol ou encore phénol [3]. La biomolécule choisie, ici la tyrosine, est immobilisée à l'aide d'un carbodiimide, utilisé comme agent de couplage. Le résultat obtenu est donné en figure 2 : la fibre de PP vierge, lisse, est recouverte d'un film d'acide acrylique après le traitement par plasma froid et devient rugueuse suite à l'immobilisation de la tyrosine.

## Les tests de dépollution

Après avoir confirmé l'obtention d'un greffage covalent de la biomolécule sur le géotextile (par des méthodes de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et de spectrométrie photoélectronique à rayonnement X), la performance en dépollution de métaux est évaluée en utilisant une solution modèle de sulfate de cuivre à 1 000 mg/L. La capacité maximale d'adsorption de l'échantillon est tributaire de plusieurs facteurs comme le pH ou la température, mais elle peut aussi dépendre de la présence d'autres ions tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ou d'autres métaux lourds [4].

Dans le cas de la tyrosine, une capacité maximale d'adsorption de 45 mg de  $\text{Cu}^{2+}$  par gramme de PP est atteinte à pH = 4,5, alors que 69 mg de  $\text{Cu}^{2+}$  par gramme de PP sont retenus à pH = 5,2 (pour 1 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  à 20 °C). Ces textiles fonctionnalisés avec la tyrosine présentent, en plus de leur capacité à adsorber les métaux lourds, un autre avantage non négligeable : leur capacité d'adsorption est constante quelle

## Références

- [1] [www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/metaux-lourds](http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/metaux-lourds) (consulté le 07/04/14).
- [2] Proulhac N., Dragage, traitement et valorisation des sédiments – État des lieux, *Journées nationales sur la gestion terrestre des sédiments de dragage portuaires et fluviaux*, Lille, juin 2011, [www.sedilab.com](http://www.sedilab.com) (pdf consulté le 23/04/14).
- [3] Vandenbossche M., Jimenez M., Casetta M., Bellayer S., Beaurain A., Bourbigot S., Traisnel M., Chitosan-grafted nonwoven geotextile for heavy metals sorption in sediments, *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73, p. 53.
- [4] Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, **2011**, 92, p. 407.



M. Vandenbossche

**Marianne Vandenbossche** est doctorante, **Mathilde Casetta** et **Maude Jimenez**, maîtres de conférences, et **Michel Traisnel**, professeur, à l'Université Lille 1, Unité Matériaux et Transformations (UMET), Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP)\*.

\* Unité Matériaux et Transformations (UMET), Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP), UMR CNRS 8207, ENSCL, Université Lille 1, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.  
Courriels : [mvandenb@enscl.fr](mailto:mvandenb@enscl.fr) ; [mathilde.casetta@univ-lille1.fr](mailto:mathilde.casetta@univ-lille1.fr) ; [maude.jimenez@univ-lille1.fr](mailto:maude.jimenez@univ-lille1.fr) ; [michel.traisnel@ensc-lille.fr](mailto:michel.traisnel@ensc-lille.fr)

# Intensification de la transformation d'huiles alimentaires usagées : vers de nouveaux produits pour le BTP intégrant une approche durable

Alex Mazubert, Joëlle Aubin et Martine Poux

<b>Résumé</b>	La transformation d'huile végétale de récupération par transestérification et estérification est réalisée au sein de deux types de réacteurs continus et intensifiés disponible dans l'industrie : le réacteur microstructuré Corning® et le réacteur à flux oscillatoire Nitech®. Les deux réactions sont réalisées plus rapidement dans ces réacteurs intensifiés qu'en réacteur fermé classique grâce à un meilleur transfert de matière.
<b>Mots-clés</b>	<b>Intensification des procédés, huiles alimentaires usagées, durabilité, BTP.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Intensification of transformation of waste cooking oils: towards new products for building and public works obtained with a sustainable process</b> Transformation of waste cooking oil by transesterification and esterification reactions is performed in two types of continuous and intensified commercially available reactors: the microstructured Corning® reactor and the oscillatory baffled Nitech® reactor. The two reactions are realized faster in these intensified reactors than in a conventional batch reactor due to a higher mass transfer.
<b>Keywords</b>	<b>Process intensification, waste cooking oils, eco-friendly, building and public works.</b>

## Vers une chimie et des produits plus propres

La génération de déchets et polluants chimiques, l'utilisation de composés organiques volatils (COV) toxiques favorisant l'effet de serre, ou encore la diminution des énergies fossiles constituent des défis à relever par les ingénieurs chimistes. Dans l'industrie du bâtiment et des travaux publics (BTP), on retrouve les COV dans les solvants organiques présents dans les produits courants (peintures, produits de cure du béton, agents de nettoyage de surface, agents anti-adhérents du bitume...). Les recherches actuelles visent à les remplacer par des produits moins toxiques, issus de ressources renouvelables, garantissant ainsi une approche plus durable. C'est l'objectif du consortium AGRIBTP [1], formé d'industriels et d'universitaires, qui, depuis quelques années, axe son activité sur la fabrication de produits alternatifs pour le BTP [2-3] à partir d'huiles alimentaires usagées récupérées dans les restaurants, fast-foods ou industries agroalimentaires.

## Les huiles alimentaires usagées : des déchets à la matière première

Ces huiles ont un profil de chaînes carbonées et une teneur en acides gras très variable selon leur provenance (3 à 45 % en masse). L'idée est de mettre à profit cette diversité pour enrichir les voies d'accès à de nouveaux produits

formulés qui seront dotés de fonctionnalités très diverses en vue de leurs applications (anti-adhérent et régénérant pour les bitumes, produits de cure et agents de démoulage pour les bétons). On s'appuiera pour cela sur trois produits de base, obtenus lors de la régénération des huiles végétales usagées : les acides gras, qui peuvent être transformés en esters par estérification avec le méthanol, ou en mono-, di- et triglycérides avec le glycérol ; les esters méthyliques et le glycérol, qui sont obtenus par la transestérification en milieu basique des huiles régénérées.

L'objectif est de proposer un procédé flexible, capable de réaliser ces dernières réactions chimiques au sein d'un même réacteur. Comme les réactions mises en jeu pour la synthèse des nouveaux produits seront du même type, un seul type de réacteur peut convenir à tous. Le procédé doit être compact, propre, économe en énergie et efficace, et répondre ainsi au concept d'intensification des procédés.

## Les procédés « intensifiés »

Un état de l'art sur les réacteurs intensifiés met en évidence une forte amélioration des phénomènes de transfert et donc des réactions d'estérification, de transestérification sur les huiles alimentaires avec des réacteurs innovants, comme les réacteurs à cavitation, les réacteurs à flux oscillatoire, les réacteurs micro-ondes, les mélangeurs statiques, les réacteurs microstructurés et les colonnes de distillation réactive

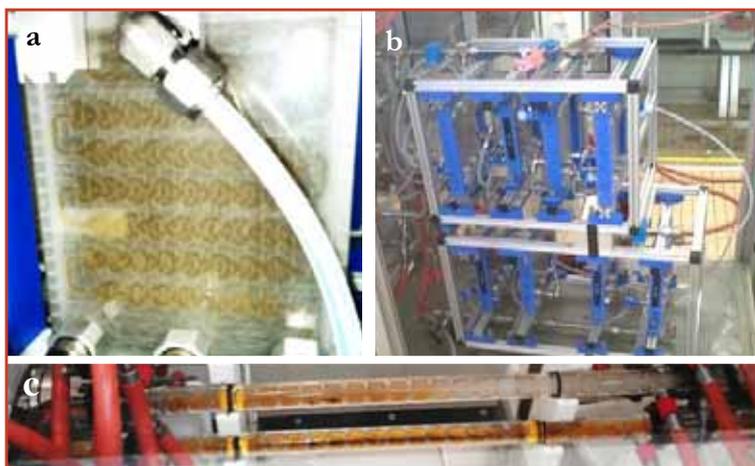


Figure 1 - Motif de la plaque Corning® à cœurs (a). Ces plaques sont montées en série (b). Le réacteur Nitech® en verre à des pincements réguliers qui jouent le rôle de chicanes (c).

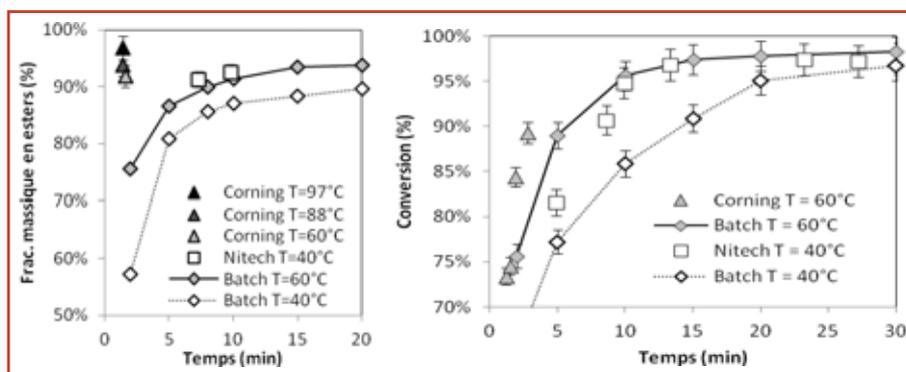


Figure 2 - À gauche : transesterification sur une huile contenant 2 % d'acides gras dans les réacteurs Corning®, Nitech® et « batch ». À droite : estérification par le méthanol sur une huile contenant 39 % d'acides gras dans les réacteurs Corning®, Nitech® et « batch ».

[4]. Le fonctionnement de ces réacteurs et les phénomènes physiques mis en jeu lors de ces réactions liquide-liquide étant encore mal connus et peu maîtrisés, des travaux fondamentaux sur la caractérisation et le fonctionnement de ces systèmes sont nécessaires pour pouvoir mettre en place ces technologies dans un contexte de production industrielle.

## Intensification de la transformation d'huiles végétales usagées

L'objectif de ce travail est de comparer les performances de deux réacteurs intensifiés continus : le réacteur microstructuré (type Corning®) et le réacteur à flux oscillatoire (type Nitech®) sur les réactions de transformation des huiles végétales usagées (figure 1). Comme la réaction entre les réactifs immiscibles, huile et alcool, se fait à l'interface liquide-liquide, elle sera d'autant plus favorisée que la taille des gouttelettes sera petite. Le premier réacteur est composé de plaques avec des canaux de géométrie particulière – des séries de motifs en forme de cœur – qui imposent au liquide des contraintes de cisaillement, de déformation, permettant ainsi la dispersion d'une phase dans l'autre. Le second réacteur est un réacteur tubulaire à flux oscillant et parsemé de chicanes ; au débit initial s'ajoute un débit oscillatoire, assurant l'agitation dans le réacteur et la génération des gouttelettes, tout en gardant un temps de séjour qui ne dépend que du débit net.

Les conversions obtenues dans ces réacteurs à 40 et 60 °C sont comparées à celles obtenues dans un réacteur conventionnel (« batch »), agité mécaniquement et chauffé par une double enveloppe. Le réacteur Nitech® utilisé pour cette étude est limité en température (max. 40 °C) car l'oscillation de débit provoque également une oscillation de la pression, qui passe alors sous la pression atmosphérique, vaporisant le méthanol dès 45 °C seulement.

Pour les deux réactions d'estérification par le méthanol et de transesterification, les deux réacteurs « intensifiés » offrent des capacités de conversion supérieures à celles du réacteur batch (figure 2), à même temps de réaction. En particulier, les essais avec le réacteur Nitech® à 40 °C sont très encourageants puisque ses performances sont quasi égales à celles du réacteur batch à 60 °C. On a rencontré quelques soucis de fonctionnement avec le réacteur microstructuré qui s'est parfois obstrué pour des huiles à fortes teneurs en acides gras (> 60 %). Il s'avère donc plus difficilement utilisable à l'échelle industrielle. La réaction d'estérification par le glycérol dans les réacteurs Nitech® et Corning® a montré des conversions faibles (5-10 %), mais néanmoins supérieures à celles obtenues en réacteur « batch » (2 %). Cela est dû à la forte viscosité du glycérol peu favorable à la dispersion des gouttelettes. Pour parvenir à réduire cette viscosité, une solution serait de travailler à température plus élevée (> 120 °C).

Au travers de ces exemples, apparaît clairement l'intérêt de ces nouvelles technologies pour la réalisation de réactions limitées, comme ici par le transfert de matière. La suite de cette étude portera sur la compréhension plus poussée des phénomènes hydrodynamiques intervenant dans la colonne à flux oscillatoire en vue d'un passage optimisé à l'échelle industrielle avec un débit de production plus élevé. Une campagne expérimentale est en cours sur un réacteur Nitech® métallique capable de fonctionner à de plus hautes températures afin de réduire la viscosité du glycérol et favoriser la cinétique de réaction.

Ce projet FUI AGRIBTP a été financé grâce à l'aide de la Région Midi-Pyrénées, du gouvernement français et de l'Union européenne. Les équipements ont été acquis via le FNADT, Grand Toulouse, la Préfecture Midi-Pyrénées et les fonds FEDER.

## Références

- [1] [www.agribtp.fr](http://www.agribtp.fr)
- [2] Banerjee A., Chakraborty R., Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production: a review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2009**, 53, p. 490.
- [3] Zhang Y., Dubé M., McLean D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil. 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.*, **2003**, 90, p. 229.
- [4] Mazubert A., Poux M., Aubin J., Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: a technological review, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 233, p. 201.



A. Mazubert

Alex Mazubert est doctorant, Joëlle Aubin, chargée de recherche CNRS, et Martine Poux, ingénieur de recherche, au Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET, Toulouse\*.

\* Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET, INP/CNRS/UPS, 4 allée Émile Monso, BP 84234, F-31030 Toulouse. Courriels : Alex.Mazubert@ensiacet.fr ; Joelle.Aubin@ensiacet.fr ; Martine.Poux@ensiacet.fr

# Vers la synthèse sélective sous activation micro-onde de quinoléines et phénanthrolines à partir d'un composé biosourcé : le glycérol

Hanen Saggadi, Denis Luart, Isabelle Polaert, Lionel Estel et Christophe Len

<b>Résumé</b>	Une réaction modifiée de Skraup par chimie verte respectueuse de l'environnement dans l'eau seule a été développée en utilisant le glycérol, comme substrat bon marché et abondant, dans des conditions d'irradiation micro-ondes. À partir de dérivés de l'aniline, divers quinoléines ont été obtenues avec des rendements de 10-66 %. L'utilisation de nitroaniline conduit aux phénanthrolines correspondantes avec des rendements respectifs de 15-52 %. De plus, la substitution de l'aniline par le nitrobenzène conduit à la 6-hydroxyquinoléine avec un rendement de 77 % <i>via</i> le réarrangement de Bamberger et la réaction de Skraup modifiée.
<b>Mots-clés</b>	<b>Chimie verte, quinoléine, phénanthroléine, 6-hydroxyquinoléine, glycérol, réaction de Skraup, réarrangement de Bamberger.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Toward the selective synthesis of quinoline and phenanthroline under microwave activation starting from bio-based compound: glycerol</b> Efficient "green" modified Skraup reaction in neat water was developed using inexpensive, abundant and environmentally-friendly glycerol under microwave irradiation conditions. Starting from aniline derivatives, various quinolines were obtained in 10-66% yields. The use of nitroaniline led to the corresponding phenanthrolines in 15-52% yields, respectively. Moreover substitution of aniline by nitrobenzene afforded the 6-hydroxyquinolines in 77% <i>via</i> both Bamberger rearrangement and modified Skraup reaction.
<b>Keywords</b>	<b>Green chemistry, quinoline, phenanthroline, 6-hydroquinoline, glycerol, Skraup reaction, Bamberger rearrangement.</b>

Les dérivés de type quinoléine et phénanthroline représentent une classe importante de composés hétérocycliques aminés. En effet, les quinoléines et les phénanthrolines sont largement utilisées dans l'industrie chimique comme colorants et solvants pour différentes résines et en catalyse. Ces composés hétérocycliques aromatiques peuvent être obtenus selon différentes réactions classiques, notamment la réaction de type Skraup à partir du glycérol.

La réaction de Skraup a été décrite à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle ; elle permet d'obtenir un rendement d'environ 40 % en quinoléine à partir d'aniline et de glycérol en milieu acide [1-2]. Les conditions de réaction très dures sont un facteur limitant à son utilisation en conditions industrielles. En effet, des agents oxydants toxiques, tels que l'oxyde d'arsenic et le nitrobenzène, sont utilisés dans l'acide sulfurique concentré comme solvant, chauffé au reflux. Le mécanisme de la réaction de Skraup suppose la double déshydratation du glycérol en acroléine qui interagit ensuite avec l'aniline pour former le motif quinoléine. L'acroléine, composé important de l'industrie chimique mais toxique pour la synthèse de l'acide acrylique et dérivés, est donc également un intermédiaire clé non isolé de la réaction de Skraup. Il est à noter que la

synthèse de l'acroléine par double déshydratation du glycérol est effectuée principalement en phase gazeuse, bien que quelques travaux sont décrits en conditions critiques de type eau sub- ou supercritique [3-4].

Dans le but de développer une approche durable de la synthèse de quinoléines et de phénanthrolines, une nouvelle méthode dérivée de la réaction de Skraup, utilisant le glycérol comme molécule biosourcée, est proposée. Le choix de l'eau, solvant vert, et de l'irradiation micro-ondes comme moyen d'intensification du procédé ont été fixés. L'activation micro-ondes permet un mode de chauffage volumique et rapide, et donc une amélioration de productivité tout en réduisant les coûts énergétiques par diminution des temps de réaction.

La modification des conditions initiales de la réaction de Skraup a été réalisée en travaillant dans l'eau comme solvant, en présence d'acide sulfurique en faible quantité ainsi qu'un chauffage par activation micro-ondes. Les oxydants toxiques (oxyde d'arsenic, nitrobenzène...), généralement utilisés dans la réaction de Skraup, ont été éliminés. Cette étude nous a permis de définir les conditions optimales suivantes : aniline (10 mmol), glycérol (3 éq.), acide sulfurique (3 éq.) dans l'eau (10 mL) avec une montée en température progressive jusqu'à

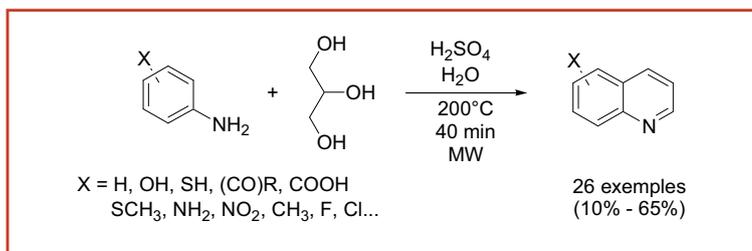


Figure 1 - Réaction de Skraup réalisée à partir de diverses anilines substituées.  
MW : micro-ondes.

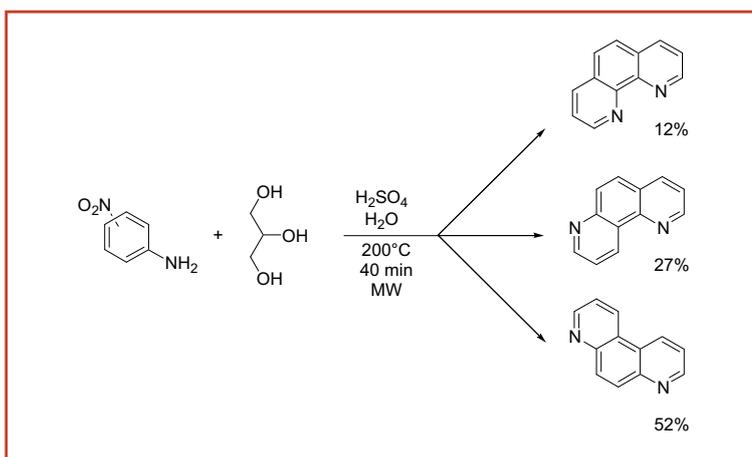


Figure 2 - Synthèse de phénanthrolines à partir des nitroanilines.  
MW : micro-ondes.

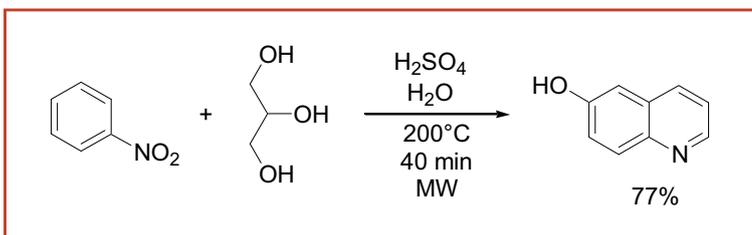


Figure 3 - Synthèse de la 6-hydroxyquinoléine à partir du nitrobenzène.

200 °C suivie d'un palier à cette température pour une durée réactionnelle totale de 40 minutes et des pressions comprises entre 15 et 25 bar [5]. Cette méthode a été appliquée à partir de diverses anilines substituées en ortho, méta et para et nous a permis d'obtenir les quinoléines correspondantes avec des rendements allant jusqu'à 65 % (figure 1).

À partir des nitroanilines, la réaction conduit, de façon surprenante, à la formation de phénanthrolines (figure 2), avec des rendements compris entre 12 et 52 %. Il est probable que, dans ces conditions réactionnelles, le groupement nitro soit réduit, ce qui permet de réaliser une double réaction de Skraup. Notons qu'il est nécessaire d'utiliser quatre équivalents de glycérol, et non plus trois, afin d'obtenir les phénanthrolines avec de meilleurs rendements. Le point fort de cette stratégie de synthèse de phénanthroline est la régio-sélectivité de la réaction. En effet, seul un régioisomère est obtenu malgré les multiples et différentes cyclisations possibles.

Lors de la synthèse de phénanthroline décrite précédemment, la probable réduction du groupement nitro nous a conduits à remplacer l'aniline par le nitrobenzène (figure 3). Dans ce cas, la formation de la quinoléine native n'est pas observée. Seule la 6-hydroxyquinoléine est obtenue avec un rendement de 77 % [6]. Le groupement hydroxyle absent du substrat de départ, le nitrobenzène, s'avère présent sur la molécule cible, la 6-hydroxyquinoléine. Ceci a été expliqué par la combinaison de la réaction de type Skraup et du réarrangement de Bamberger [6]. Dans les conditions opératoires, le nitrobenzène est converti en 4-hydroxyaniline, qui conduit ensuite selon la réaction de Skraup au composé cible. Il est à noter que la 6-hydroxyquinoléine est un synthon présent dans différentes molécules naturelles telles que la quinine, ayant des activités antivirales.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'intensification de ce procédé, c'est-à-dire au passage d'une synthèse sur quelques millilitres au laboratoire à une échelle plus importante, de l'ordre du kg/h. Cette partie, qui présente un grand nombre de défis (dimensionnement du réacteur, travail en flux continu à haute pression et haute température, gestion du champ micro-ondes sur un grand volume...) est actuellement en cours de réalisation.

## Références

- [1] Kouznetsov V.V., Mendez L.Y.V., Gomez C.M.M., Recent progress in the synthesis of quinolines, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, p. 141.
- [2] Prajapati S.M., Patel K.D., Vekariya R.H., Panchal S.N., Patel H.D., Recent advances in synthesis of quinolines: a review, *RSC Adv.*, **2014**, 4, p. 24463.
- [3] Katryniok B., Paul S., Bellière-Baca V., Reye P., Dumeignil F., Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 2079.
- [4] Len C., Luque R., Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview, *Sustain. Chem. Process.*, **2014**, 2, p. 1.
- [5] Saggadi H., Luart D., Thiebault N., Polaert I., Estel L., Len C., Quinoline and phenanthroline preparation starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction, *RSC Adv.*, **2014**, 4, p. 21456.
- [6] Saggadi H., Luart D., Thiebault N., Polaert I., Estel L., Len C., Toward the synthesis of 6-hydroxyquinoline starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction, *Catal. Commun.*, **2014**, 44, p. 15.



H. Saggadi

**Hanen Saggadi** (auteur correspondant) est ATER à l'INSA Rouen ; elle a effectué ses travaux de thèse à l'ESCOM (TIMR) et à l'INSA Rouen (LSPC)<sup>1-2</sup>.

**Denis Luart** est enseignant-chercheur à l'ESCOM<sup>1</sup>. **Isabelle Polaert** est maître de conférences, et **Lionel Estel**, professeur, au LSPC, INSA Rouen<sup>2</sup>. **Christophe Len** est professeur à l'Université de Technologies de Compiègne (UTC), directeur de recherche à l'ESCOM et professeur honoraire à l'Université de Hull (R.-U.)<sup>1-3</sup>.

<sup>1</sup> TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), EA 4297 UTC-ESCOM, ESCOM, 1 allée du réseau Bückmaster, F-60200 Compiègne.

Courriel : hanen.saggadi@utc.fr

<sup>2</sup> LSPC (Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques), EA 4704-INSA Rouen, Avenue de l'Université, F-76800 Saint-Étienne du Rouvray.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Hull, Hull, HU6 7RX (R.-U.).

# La résine de pin, source de nouveaux polymères ?

Audrey Llevot, Étienne Grau, Stéphane Carlotti, Stéphane Grelier et Henri Cramail

**Résumé** Les monomères traditionnellement utilisés par l'industrie chimique sont dérivés du pétrole, avec la perspective proche d'un passage à la biomasse végétale issue de bioraffineries. La colophane issue de la résine de pin ou du tall oil (sous-produit de l'industrie papetière) contient 90 % d'un mélange d'acides organiques, principalement de l'acide abiétique. La structure tricyclique des acides résiniques confère à ces composés des caractéristiques intéressantes pour la synthèse de polymères biosourcés rigides et semi-rigides. Dans cette étude, nous présentons sa dimérisation suivie d'estérification avec l'undécénol (dérivé des huiles végétales), puis sa polymérisation par métathèse avec d'excellents rendements pour produire notamment un homopolymère d'acide amorphe possédant une température de transition vitreuse relativement élevée (100 °C).

**Mots-clés** Bioraffinerie, acide abiétique, polymères thermoplastiques, polymérisation par métathèse.

**Abstract** Pine resin: feedstock for the synthesis of new polymers?

Monomers currently used in chemical industry originated from petroleum, but will be replaced, in a near future, by biomass resources produced in biorefineries. Resin issued by tapping living pine trees, or tall oil, is composed of 90% of resin acids, mainly abietic acid. The tricyclic skeleton of resin acids appears to be an interesting platform towards stiff bio-based polymers. In this study, abietic acid has been dimerized, then esterified with undecanol (derived from vegetal oils), and polymerized by metathesis with excellent results to produce in particular the homopolymer of abietic acid dimer with a Tg around 100°C.

**Keywords** Biorefinery, abietic acid, thermoplastic polymers, metathesis polymerisation.

Les polymères, largement utilisés dans notre vie quotidienne (emballage, transport, cosmétique, bâtiment, etc.) ont connu un essor très important dans les soixante dernières années, passant d'une production mondiale de 2 millions de tonnes en 1950 à 280 millions de tonnes en 2011. Les monomères traditionnels, à partir desquels les polymères sont synthétisés, sont en très grande majorité dérivés du pétrole. Aujourd'hui, la consommation de pétrole pour la synthèse de polymères représente 7 % de sa production annuelle (environ 4 gigatonnes par an) [1]. Cependant, la demande grandissante de ressources fossiles, pétrole et gaz, utilisées majoritairement pour la production d'énergie, ajoutée à la diminution de ces ressources disponibles, entraînent inexorablement une tension de plus en plus forte sur leurs cours (prix). À cela, se rajoutent des problématiques environnementales (émission croissante de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère) et de santé publique qui incitent à la recherche de solutions plus durables, plus respectueuses de l'Homme et de son environnement [2].

La biomasse constitue la seule source abondante de carbone renouvelable. En effet, le temps de régénération du carbone issu de ressources renouvelables se compte en années (ou dizaine d'années), alors qu'il s'agit de millions d'années pour les ressources fossiles ! Notre société n'a donc plus le choix que de créer des bioraffineries pour produire des carburants, de l'énergie et nombre de produits chimiques

indispensables à notre vie moderne. En sélectionnant la bioressource et la transformation appropriée (extraction, fermentation, pyrolyse), une grande variété de molécules est accessible. De plus en plus de travaux traitent du développement de telles bio-plateformes [3-4].

Les polymères biosourcés nouveaux, tel le polylactide, ou identiques aux polymères pétro-sourcés, tel le biopolyéthylène, font désormais partie de l'économie avec une production globale de 1,1 million de tonnes en 2011. Leur développement se poursuit et leur production en 2016 devrait atteindre 5,8 millions de tonnes [5].

Les huiles végétales permettent l'accès à une large gamme de molécules aliphatiques et sont considérées comme une biomasse majeure pour le développement de polymères biosourcés (*figure 1* p. 80). Cette bioressource permet ainsi de mimer une grande partie des polymères aliphatiques issus du pétrole [6-7].

La recherche de molécules cycliques et aromatiques, issues de la biomasse, est également un défi majeur aujourd'hui, car de telles structures confèrent généralement de bonnes propriétés mécaniques et thermiques aux matériaux polymères qui en dérivent. Les sucres et les dérivés du bois (terpènes, tanins, polyphénols, polysaccharides) sont des sources majeures donnant accès à des substrats (poly)cycliques et/ou aromatiques, comme illustré dans la *figure 2* (p. 80).

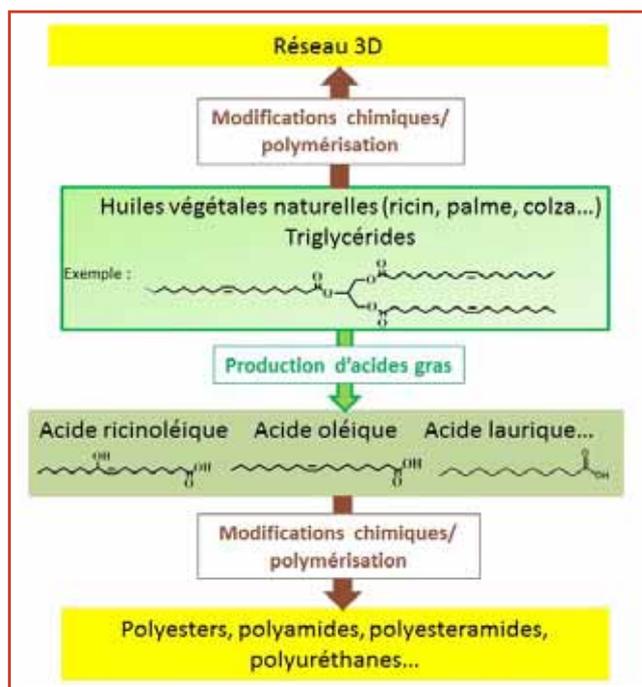


Figure 1 - Stratégies d'utilisation des huiles végétales pour la synthèse de polymères biosourcés.

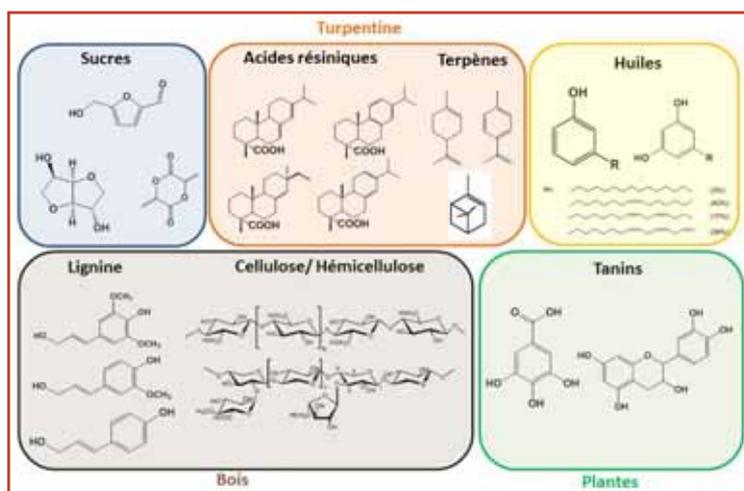


Figure 2 - Exemples de molécules biosourcées cycliques et aromatiques issues de la biomasse.

## La colophane, un bon candidat pour la synthèse de polymères biosourcés

La colophane est obtenue par distillation de la résine de pin ou du tall oil (sous-produit de l'industrie papetière) ; sa production est supérieure à 1 million de tonnes par an (figure 3). Elle est traditionnellement utilisée pour des applications biomédicales ou dans les peintures, encres et adhésifs. Elle contient 10% de composés neutres (terpènes) et 90 % d'un mélange d'acides organiques, principalement de l'acide abiétique. La structure tricyclique des acides résiniques confère à ces composés des caractéristiques intéressantes pour la synthèse de polymères biosourcés rigides et semi-rigides.

Peu d'exemples de polymérisation des acides résiniques ont été décrits [8-10]. Dans ces études traitant de la synthèse de polymères thermoplastiques possédant le motif

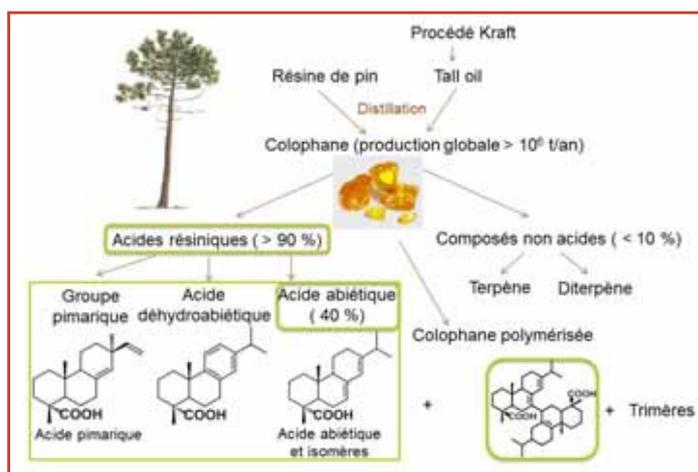


Figure 3 - Extraction de l'acide abiétique.

abiétique dans la chaîne principale, le monomère difonctionnel est synthétisé par réaction de Diels-Alder entre l'acide lévopimarique et un diéophile, tels l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. Les polymères obtenus possèdent généralement de faibles masses molaires.

Dans nos travaux, la synthèse de polyesters à partir du dimère de l'acide abiétique a été étudiée (figure 4). Le produit de dimérisation de l'acide abiétique est un mélange d'acide abiétique, de ses dimères et de ses trimères. Afin de synthétiser des polymères linéaires thermoplastiques, il est donc nécessaire d'isoler le dimère par chromatographie flash. La fraction récoltée la plus riche en dimères présente une pureté de 98 % par chromatographie en phase gaz (GC). Ces dimères ont ensuite été estérifiés avec de l'undécénol (dérivé des huiles végétales) afin d'obtenir un composé bis-insaturé **A**, qui est ensuite (co)polymérisé par polymérisation par métathèse selon le procédé ADMET (« acyclic diene metathesis ») avec l'undécénoate d'undécényl **B** (également synthétisé à partir d'huiles végétales).

La copolymérisation statistique des monomères **A** et **B** permet de moduler les propriétés thermomécaniques des polymères ainsi obtenus. Une série de polyesters thermoplastiques totalement amorphes (100 % **A**,  $T_g = 102\text{ }^\circ\text{C}$ ) ou semi-cristallins (100 % **B**,  $T_f \approx 50\text{ }^\circ\text{C}$ ), et présentant une température de dégradation supérieure à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , ont été synthétisés. L'analyse enthalpique différentielle (AED) des différents copolymères **AB** ainsi obtenus montre une diminution de l'enthalpie de fusion avec l'incorporation progressive de motifs dimère d'acide abiétique (**A**) (de 10 à 90 %) dans les chaînes polymères (figure 5). Les propriétés thermomécaniques de

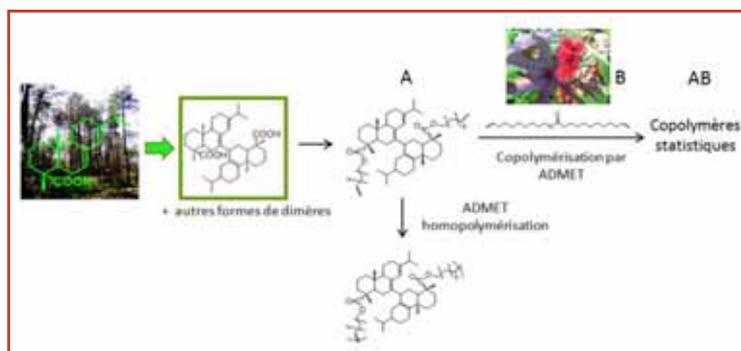


Figure 4 - Stratégie de synthèse de polymères biosourcés à partir du dimère de l'acide abiétique.

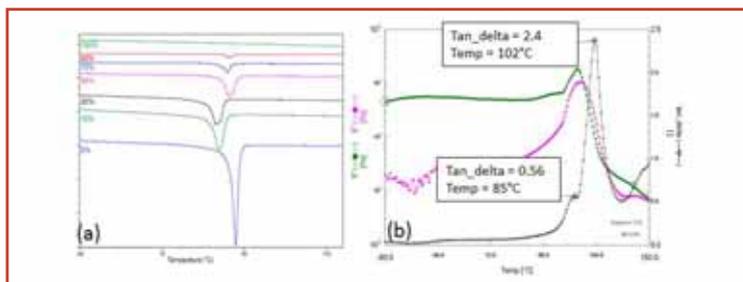


Figure 5 - (a) Analyse enthalpique différentielle (AED) des copolymères de l'acide abiétique et de l'undécénoate d'undécényle ; (b) Analyse mécanique dynamique (DMA) de l'homopolymère de l'acide abiétique.

l'homopolymère d'acide abiétique, **A**, ont été déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA), révélant une température de transition vitreuse de 102 °C pour ce matériau. Ces premiers travaux menés au laboratoire illustrent l'intérêt de la colophane (produit extrait de la biomasse) et peuvent donner accès à de nouveaux polymères biosourcés. Ils ouvrent des perspectives intéressantes dans la recherche de matériaux polymères biosourcés rigides, investigations actuellement menées au laboratoire.

### Références

- [1] Mülhaupt R., Green polymer chemistry and bio-based plastics: dreams and reality, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, p. 159.
- [2] Sorrell S., Speirs J., Bentley R., Miller R., Thompson E., Shaping the global oil peak: a review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates, *Energy*, **2012**, *37*, p. 709.

- [3] Numéro spécial « Biotechnologies et chimie : nouveaux développements », J. Buendia, J.-M. Paris (coord.), *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376.
- [4] Clark J.H., Deswarte F.E.I., Farmer T.J., The integration of green chemistry into future biorefineries, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2009**, *3*, p. 72.
- [5] Shen L., Haufe J., Patel M.K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, *Pro-Bip Report*, **2009**.
- [6] Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Cadiz V., Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective, *Material Today*, **2013**, *16*, p. 337.
- [7] Maisonneuve L., Lebarbe T., Grau E., Cramail H., Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polymer Chemistry*, **2013**, *4*, p. 5472.
- [8] Wilbon P.A., Chu F., Tang C., Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, p. 8.
- [9] Brocas A.L., Llevot A., Mantzaridis C., Cendejas G., Auvergne R., Caillol S., Carlotti S., Cramail H., Epoxidized rosin acids as coprecursors for epoxy resins, *Des. Monomers Polym.*, **2013**, *17*, p. 301.
- [10] Mantzaridis C., Brocas A.L., Llevot A., Cendejas G., Auvergne R., Caillol S., Carlotti S., Cramail H., Rosin acid oligomers as precursors of DGEBA-free epoxy resins, *Green. Chem.*, **2013**, *11*, p. 3091.



A. Llevot

**Audrey Llevot** est doctorante, **Étienne Grau**, maître de conférences, **Stéphane Carlotti**, **Stéphane Grelier** et **Henri Cramail**, professeurs, à l'ENSCBP, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Bordeaux.

ENSCBP, LCPO, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex.

Courriels : [audrey.llevot@enscbp.fr](mailto:audrey.llevot@enscbp.fr) ;

[etienne.grau@enscbp.fr](mailto:etienne.grau@enscbp.fr) ;

[stephane.grelier@enscbp.fr](mailto:stephane.grelier@enscbp.fr) ;

[stephane.carlotti@enscbp.fr](mailto:stephane.carlotti@enscbp.fr) ;

[henri.cramail@enscbp.fr](mailto:henri.cramail@enscbp.fr)

**"Made in Europe for the World"**  
**Oui, mais avec vos contributions !**

**L'Actualité Chimique**  
Société Chimique de France

**Les journaux de ChemPubSoc\***

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry, a European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemSocChem
- ChemModChem
- Chemistry OPEN
- ChemPhysChem
- ChemViews

**Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications**

# Les infrastructures vertes, des outils paysagers et écologiques pour la dépollution

## Exemple des noues de voirie pour la remédiation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et d'éléments traces métalliques

Marie-Charlotte Leroy, Florence Portet-Koltalo, Franck Le Derf, Stéphane Marcotte et Marc Legras

<b>Résumé</b>	Au cœur du « tout bétonné », de nouvelles infrastructures vertes s'introduisent progressivement dans les villes, comme les noues de voirie. Des travaux issus d'une collaboration entre un bureau d'étude, l'ESITPA, l'INSA de Rouen et l'Université de Rouen ont montré que des macrophytes et la microflore tellurique associée sont très utiles dans la remédiation d'éléments traces métalliques et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques véhiculés par les eaux de ruissellement. Leurs mécanismes de dissipation, extraction et biodégradation sont examinés dans cet article.
<b>Mots-clés</b>	<b>Phytoremédiation, hydrocarbures aromatiques polycycliques, éléments traces, eau de ruissellement, noue de voirie, écologie microbienne.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Green water infrastructures, decorative but also ecological tools for depollution: example of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal trace elements remediation by vegetated open channels</b> Inside of the "all concrete" towns, green infrastructures as swales are growing. Collaborative work with a consulting firm, ESITPA, INSA of Rouen and the University of Rouen showed that macrophytes and associated soil microflora are of best interest for run-off water treatment, especially for metallic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons remediation. Dissipation, extraction and biodegradation processes are here investigated.
<b>Keywords</b>	<b>Phytoremediation, polycyclic aromatic hydrocarbons, trace elements, run-off water, swales, microbial ecology.</b>

La croissance démographique et le développement qui en résulte de bâtis et de voiries s'accompagnent de la multiplication des surfaces urbaines imperméabilisées, à l'origine d'une augmentation des volumes et des débits des eaux pluviales et des flux de polluants véhiculés dans ces eaux. Des techniques alternatives de gestion des eaux de ruissellement basées sur le stockage des eaux dans des espaces verts infiltrants se développent depuis les années 1990 (figure 1). Ces techniques ont l'avantage de restituer l'eau au milieu récepteur au plus proche du lieu de précipitation, ce qui limite l'impact des villes sur le cycle de l'eau. Cependant, le risque de contaminer les nappes d'eau souterraines avec les polluants retrouvés dans les eaux de surface est une limitation à cette approche.

Le but de cette étude est de comprendre le rôle des plantes macrophytes et des micro-organismes du sol dans le processus d'atténuation des polluants de type éléments

traces métalliques (ETM) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) issus des eaux de ruissellement des voiries.

### Une étude à l'échelle du mésocosme

Dans cette étude, des mésocosmes de grande échelle (0,56 m<sup>3</sup> : 1,55 m x 0,9 m x 0,4 m) soumis aux conditions climatiques extérieures ont été contaminés artificiellement au temps T<sub>0</sub> par trois HAP – le phénanthrène, le pyrène et le benzo[a]pyrène – pour atteindre une concentration de 30 mg/kg de sol de chaque HAP, et par trois ETM – le cadmium, le plomb et le zinc, respectivement à 2, 100 et 300 mg/kg, soit à leur valeur limite réglementaire dans les sols (selon l'arrêté du 8 janvier 1998). Ces micropolluants organiques et inorganiques sont représentatifs d'une pollution diffuse en milieu urbain [1].



Figure 1 - La noue de voirie, fossé peu profond, enherbé ou planté avec des macrophytes, qui reçoit les eaux de ruissellement de voirie latéralement, est un exemple d'ouvrage infiltrant couramment aménagé : (a) dans un quartier d'habitation, (b) dans une zone commerciale, (c) en milieu très urbanisé. Photos : INFRA Services.

## Les macrophytes, candidates potentielles pour la remédiation des éléments traces

La phytoremédiation, c'est-à-dire l'utilisation de plantes et des micro-organismes du sol associés (très présents dans la rhizosphère), utilisée pour séquestrer, extraire et/ou dégrader des polluants, se décline en un ensemble de mécanismes biologiques [2] dépendant des propriétés physico-chimiques des composés polluants (figure 2). Trois espèces de plantes macrophytes connues pour leur capacité à traiter les eaux [3] – le jonc commun, la baldingère faux-roseau et l'iris des marais – ont été sélectionnées et comparées à un mélange de graminées pour leur capacité à accumuler les ETM dans leurs tissus. Ces plantes ont été cultivées pendant un an dans les mésocosmes. Les métaux ont été extraits dans les tissus végétaux par digestion chimique acide assistée par micro-ondes, puis dosés par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) [4] afin de déterminer les coefficients de migration (CM) (figure 2) des métaux des parties racinaires vers les parties aériennes (phytoextraction). Le jonc est la plante qui a montré les coefficients de migration des ETM vers les parties aériennes les plus importants en cinq mois à 1,57 pour le plomb contre 0,48

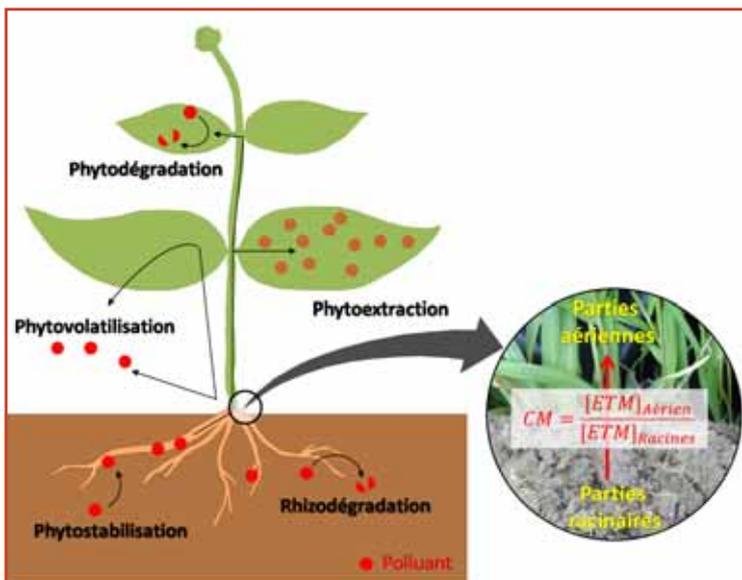


Figure 2 - Principaux mécanismes de la phytoremédiation et définition du coefficient de migration des polluants des parties racinaires vers les parties aériennes des plantes.

CM : coefficient de migration ; ETM : éléments traces métalliques.

pour l'iris, 0,39 chez la baldingère et seulement 0,09 pour le mélange de graminées. Ce processus de phytoextraction est un atout dans les noues de voiries car les plantes sont fauchées une fois par an et les déchets verts sont emmenés vers une décharge.

## La dissipation des HAP dans les sols

La dissipation des HAP dans les sols est l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques qui conduisent à une diminution de leur teneur dans les sols [5], par exemple la biodégradation, la dégradation chimique et la volatilisation. La variation de leur concentration dans le sol a été suivie cinq mois et un an après la contamination initiale (figure 3), grâce à des extractions par solvants assistées par micro-ondes suivies d'analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

La concentration des trois HAP a drastiquement diminué en cinq mois, même pour le plus lourd des trois HAP testés (le benzo[*a*]pyrène), connu pour être persistant dans l'environnement. Le dosage des HAP dans les eaux d'infiltration a par ailleurs montré qu'elles en contenaient des quantités négligeables par rapport aux quantités totales dissipées. La dissipation est donc due essentiellement à des processus biotiques ou abiotiques, et non à un processus de transfert. D'autre part, au bout d'un an, des différences significatives entre les différentes expériences sont apparues : dans le mésocosme planté en baldingère faux-roseau, les concentrations sont les plus basses en HAP, alors que la concentration est la plus élevée dans le mésocosme planté avec un mix de graminées. Le changement de pente (figure 3) indique que la vitesse de dissipation n'est pas constante dans le temps,

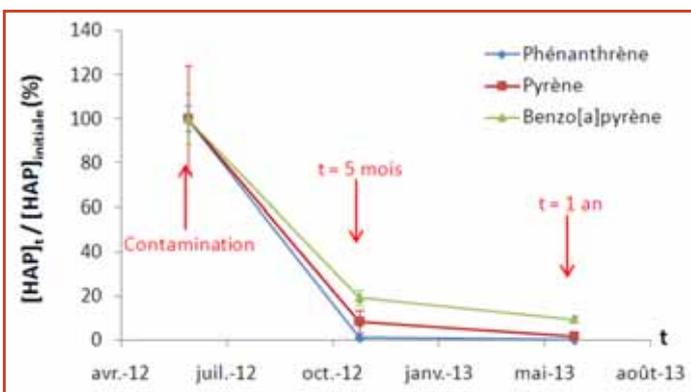


Figure 3 - Comparaison des cinétiques de dissipation des trois HAP dans le mésocosme planté en baldingère faux-roseau.

c'est-à-dire que la cinétique de dissipation des HAP ne suit pas une décroissance linéaire. En effet, la dissipation des HAP est fonction d'un grand nombre de paramètres qui ne demeurent pas constants dans le temps comme la teneur en matière organique des sols, ou encore de la biodisponibilité des contaminants dans l'environnement [6].

Les micro-organismes du sol sont impliqués dans un grand nombre de processus de remédiation. En effet, les exsudats racinaires des plantes dans la rhizosphère peuvent servir de source de carbone, entraînant une augmentation de la biomasse totale des micro-organismes, dont ceux directement impliqués dans la remédiation des polluants. En conséquence, les systèmes sol-plante-micro-organismes, différents les uns des autres, sont plus ou moins performants, notamment vis-à-vis de la remédiation des HAP.

## Conclusion : un intérêt des plantes pour la remédiation dans les villes

L'intérêt des infrastructures vertes pour la remédiation de polluants organiques et inorganiques a été illustré dans le cas de quelques ETM et HAP. Les travaux se poursuivent actuellement par l'étude d'une noue de voirie afin de confronter les résultats obtenus dans les mésocosmes à un système en conditions réelles, et d'établir ainsi le cycle biogéochimique des polluants dans ces infrastructures innovantes.

Les auteurs remercient Vincent Moncond'huy (société INFRA Services) pour son expertise dans le cadre de ce projet.

## Références

- [1] Bril H., Bollinger J.-C., Comprendre les pollutions par les métaux, *L'Act. Chim.*, **2006**, 298, p. 54.  
 [2] Morel J.L., La phytoremédiation des sols contaminés, *L'Act. Chim.*, **2002**, 256, p. 63.

- [3] Dhir B., Sharmila P., Pardha Saradhi P., Potential of aquatic macrophytes for removing contaminants from the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 39, p. 754.  
 [4] Legras M., Kharbouch F., Giro F., Bert F., Llorens J.M., Contaminated agricultural soil: trace-elements speciation, their phytoavailability and their uptake by flax plants, *J. Phys. IV France*, **2003**, 107, p. 765.  
 [5] Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G., Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformations et dissipation, *Étude et Gestion des Sols*, **1996**, 3, p. 279.  
 [6] Barnier C., *Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2009**.



M.-C. Leroy

**Marie-Charlotte Leroy** est doctorante, INFRA Services<sup>1</sup>.

**Florence Portet-Koltalo** est maître de conférences HDR, UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, IUT d'Évreux<sup>2</sup>.

**Franck Le Derf** est professeur des universités et responsable de l'équipe « Chimie supportée et supra-moléculaire »<sup>2</sup>.

**Stéphane Marcotte** est professeur agrégé à l'INSA de Rouen<sup>3</sup>.

**Marc Legras** est enseignant-chercheur en science du sol, Etsipa Rouen, École d'Ingénieurs en Agriculture<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> INFRA Services, 55b rue Gaston Boulet, F-76380 Canteleu.  
 Courriel : marie-charlotte.leroy@etu.univ-rouen.fr

<sup>2</sup> UMR CNRS 6014 COBRA, Université de Rouen, IUT d'Évreux, 55 rue Saint-Germain, F-27000 Évreux.

<sup>3</sup> UMR CNRS 6014 COBRA, INSA de Rouen, Avenue de l'Université, BP 8, F-76801 Saint-Étienne du Rouvray Cedex.  
 Courriel : stephane.marcotte@insa-rouen.fr

<sup>4</sup> Etsipa, École d'Ingénieurs en Agriculture, Unité AGRITERR, 3 rue du Tronquet, F-76134 Mont-Saint-Aignan Cedex.  
 Courriel : mlegras@etsipa.fr

**Chimie et technologies de l'information**  
 M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)  
 234 p., 25 €  
 EDP Sciences/L'Actualité Chimique Livres/Fondation de la Maison de la Chimie, 2014

L'intrusion des nouveaux outils de communication (smartphones, tablettes) modifie nos vies. Ce livre montre que la chimie joue un rôle clé dans les évolutions de ces technologies : comment miniaturiser ces appareils, à des coûts acceptables et toujours plus performants ? Il annonce aussi les prochaines surprises techniques : écrans flexibles, systèmes à grandes surfaces, capteurs de surveillance de nos environnements et de nos santés, etc., grâce entre autres aux nouvelles maîtrises de la matière organique. Comment ne pas gaspiller en outre les ressources de la planète en métaux rares ? Enfin, les supports électroniques permettront-ils de conserver les archives aussi bien que l'ont fait les supports écrits ? L'état des possibilités est présenté par les responsables, experts scientifiques et industriels, aujourd'hui en charge de ces questions.

# L'eau, ressource rare ? Gros plan sur le procédé de dessalement par membranes d'osmose inverse

Gustavo Henndel Lopes, Pierrette Guichardon, Nelson Ibaseta et Pierre Haldenwang

<b>Résumé</b>	Le procédé d'osmose inverse s'impose aujourd'hui dans la production d'eau douce par dessalement. Des avancées en matière de prédiction des performances de ce procédé s'avèrent précieuses dans l'optimisation rapide et peu coûteuse des conditions de fonctionnement. L'interaction entre les propriétés de la membrane et les phénomènes prépondérants (polarisation de concentration, pression osmotique...) constitue un problème scientifiquement complexe, traité dans cette étude <i>via</i> une approche modélisation numérique-simulation-expérimentation, une question centrale pour le génie des procédés.
<b>Mots-clés</b>	<b>Dessalement, eau, osmose inverse, modélisation, membrane spiralée, polarisation de concentration, perméabilité.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Water, a scarce resource? Focus on the desalination process by reverse osmosis membranes</b> Reverse osmosis is nowadays the predominating process for the production of fresh water by desalination. Progresses in the prediction of reverse osmosis performance are highly valuable for the rapid and inexpensive optimization of the operating conditions. The interaction of the membrane properties and the dominant phenomena (concentration polarization, osmotic pressure...) turns into a complex scientific problem, tackled in this study by a numerical modelling-simulation-experimentation approach, a central topic for chemical engineering.
<b>Keywords</b>	<b>Desalination, water, reverse osmosis, modelling, spiral wound membrane, concentration polarization, permeability.</b>

## Dessalement d'eau et place des procédés par membranes

L'eau, ressource rare ? Pas si sûr au regard de la filière du dessalement. En effet, l'eau de mer et les eaux saumâtres représentent plus de 97 % des réserves en eau sur Terre. Ainsi, plus qu'une solution d'avenir, le dessalement est bien l'issue par excellence pour la production d'eau douce qui manque particulièrement dans les pays confrontés au stress hydrique. Tous procédés confondus, la capacité de production mondiale a été multipliée par 40 depuis les années 1970 pour atteindre aujourd'hui plus de 80 milliards de litres d'eau douce par jour, et le secteur est toujours en croissance [1]. Si le dessalement à grande échelle est né avec le développement des procédés de distillation, les procédés membranaires représentent maintenant plus des deux tiers de la capacité de production installée [1] car ils se caractérisent par un certain nombre d'avantages : grande qualité de l'eau produite, production élevée, opération continue à température ambiante, installations compactes et modulables, procédé propre, coût abordable... Ils apparaissent donc comme l'alternative incontournable malgré certains inconvénients (altération et vieillissement des membranes, coût énergétique prohibitif dans le cas de solutions très concentrées...) [2].

## L'osmose inverse

L'osmose inverse (OI) est un procédé de séparation hors équilibre à membranes perméables à très haute capacité de rétention de sels. Sa force motrice est la pression  $\Delta P$  qui génère à travers la membrane des gradients de potentiel chimique de solvant et de soluté. Les membranes composites, le plus souvent en polyamide, polysulfone ou dérivés cellulose [3], sont constituées d'une couche active sélective dense (20-1 000 nm d'épaisseur) supportée mécaniquement par au moins une couche poreuse non sélective (50-100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Le transfert de matière se produit par solubilisation et par diffusion dans la matrice membranaire [3-5]. La performance du procédé est caractérisée par le flux (à maximiser) et par la concentration de soluté (à minimiser) du perméat ou filtrat, qui dépendent de phénomènes de nature complexe. La différence de pression osmotique des deux côtés de la membrane ( $\Delta\Pi$ ) qui est proportionnelle à la concentration de soluté (e.g. loi de van't Hoff) réduit la force motrice effective du procédé ( $\Delta P - \Delta\Pi$ ) et ainsi le flux de perméat. Le phénomène de polarisation de concentration [6-7] consécutif à l'accumulation du soluté à la surface de la membrane réduit le flux de perméat, car  $\Delta\Pi$  croît, et favorise le passage du soluté à travers la membrane.

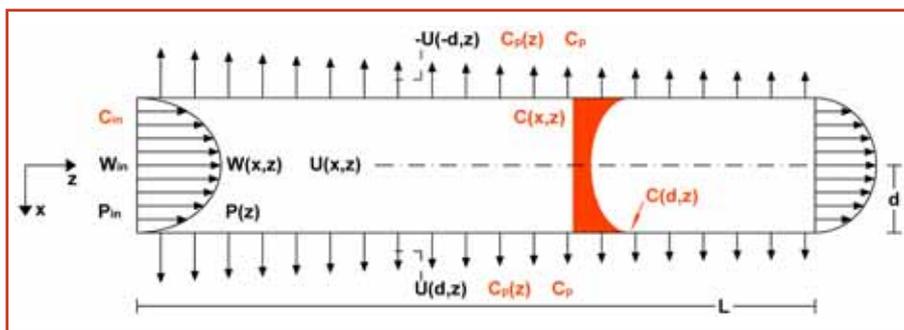


Figure 1 - Schéma du canal plan symétrique 2D limité par deux membranes opérant en mode tangentiel de filtration. Le flux de perméat diminue le long de la membrane en fonction de l'évolution de la couche de polarisation de concentration et de la chute de pression. Le flux axial de solvant et la concentration de soluté sur la membrane évoluent en conséquence.

## Modélisation et simulation : pourquoi et comment ?

Rapides, peu coûteuses, pratiques pour optimiser les conditions opératoires, efficaces pour réduire les essais expérimentaux lors de la transition laboratoire-pilote-industrie, la modélisation et la simulation peuvent constituer la voie royale [8]. Néanmoins, l'utilisation isolée de modèles classiques (film, gel, résistances en série, pression osmotique) est limitée car ils ne sont pas prédictifs, dépendent de corrélations empiriques, de coefficients de transfert expérimentaux [6, 9]...

Dans ce contexte, nous développons de nouvelles approches prédictives et modélisons le couplage hydrodynamique-transfert de soluté dans un canal plan (figure 1). Une solution de concentration en soluté  $C_{in}$  est alimentée à la pression  $P_{in}$  et à la vitesse axiale  $W_{in}$ . Une partie traverse la membrane : le flux de perméat  $U(d, z)$ , qui dépend de la pression effective locale, de concentration  $C_p(z)$  (concentration moyenne  $C_p$ ). Le rétentat ressort à l'autre extrémité du canal. En adoptant le modèle de solubilisation-diffusion, les flux de solvant et de soluté à travers la membrane sont linéaires en  $P(z) - \Delta\Pi(C(d, z), C_p(z))$  et en  $C(d, z) - C_p(z)$  respectivement à l'aide de la perméabilité au solvant pure,  $(l_0)^{-1}$ , et au soluté,  $B$ . Dans la continuité des travaux de l'équipe [7, 10-11], on résout, sous forme adimensionnelle, pour un écoulement incompressible, stationnaire et laminaire, les équations de conservation de la masse totale (eq. 1), les équations de Navier-Stokes (eq. 2) et l'équation de conservation du soluté (eq. 3) avec l'hypothèse de Prandtl (diffusion axiale négligeable) :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$Re_{in}^t \left( u \frac{\partial w}{\partial x} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$Sc \cdot Re_{in}^t \left( u \frac{\partial c}{\partial x} + w \frac{\partial c}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Les transferts transmembranaires de solvant et de soluté y interviennent en tant que conditions aux limites. Les quantités  $Re_{in}^t = \frac{\rho_0 P_{in} d}{\eta_0 l_0}$  (eq. 4) et  $Sc = \frac{\eta_0}{\rho_0 D_0}$  (eq. 5) sont les nombres de Reynolds transverse et de Schmidt, où  $\eta_0$  est la viscosité dynamique,  $\rho_0$  la masse volumique de la solution et  $D_0$  le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant. Les pertes de charge sont intégrées au paramètre  $\alpha$ . Le système

est résolu numériquement par un schéma de différences finies du deuxième ordre.

## Résultats

Les résultats présentés ici concernent des essais expérimentaux réalisés par nos soins avec la membrane spiralée d'OI BW30-4040 (Dow Filmtec, États-Unis) et des solutions de NaCl. Cette géométrie consiste en un enroulement de membranes planes autour d'un tube collecteur de perméat et écartées de quelques millimètres par un espaceur en forme de grille qui modifie l'écoulement dans le canal et affaiblit la polarisation de concentration [12]. On vérifie (figure 2) qu'il est possible de quantifier cet effet, et ainsi de prédire le flux de perméat et le taux de rétention  $(1 - C_p/C_{in})$  en considérant un nombre de Schmidt

« apparent » moindre ( $Sc_{app} = \frac{\eta_0}{\rho_0(x \cdot D_0)}$  (eq. 6)), c'est-à-

dire un coefficient de diffusion du sel dans l'eau « x » fois (3 à 4) supérieur au coefficient moléculaire [13]. Cela revient à traduire (mathématiquement) la réduction de la concentration sur la membrane par une rétrodiffusion accrue du soluté vers le cœur de l'écoulement. L'influence de la perméabilité au soluté, paramètre d'entrée inconnu, est négligeable sur le flux de perméat mais significative sur la rétention. Elle vaudrait environ  $10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , pouvant être fonction de la concentration. La figure 3 illustre la bonne prédiction du modèle numérique vis-à-vis des différentes expériences. Compte tenu des incertitudes sur la valeur de  $x$  et de  $B$ , un bon accord existe.

## Conclusions et perspectives

Le modèle numérique prédit bien le flux de perméat et le taux de rétention obtenus en osmose inverse à partir d'un ensemble réduit de paramètres. Il permet en outre d'évaluer

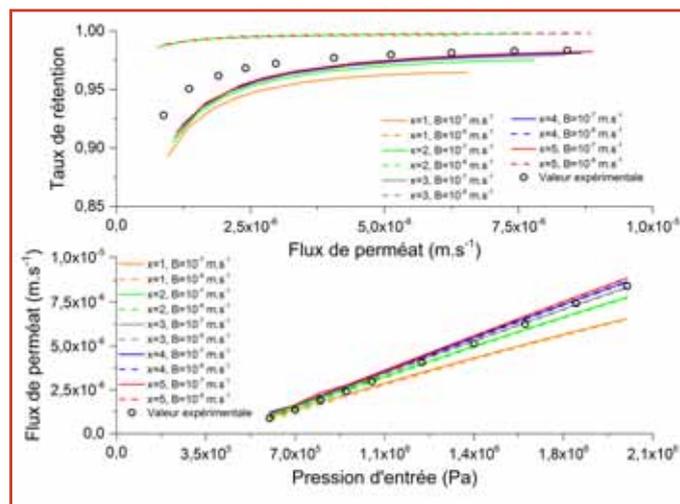


Figure 2 - Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques pour différentes valeurs de  $x$  (eq. 6) et  $B$  lors du traitement avec la membrane d'OI BW30-4040 (surface filtrante :  $7,6 \text{ m}^2$ ) d'une solution aqueuse de NaCl ( $C_{in} = 5,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Canal plan (avec espaceur) de largeur et longueur  $0,96 \text{ m} \times 0,96 \text{ m}$  et  $d = 0,43 \text{ mm}$ .  $W_{in} = 0,055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $(l_0)^{-1} = 6,8 \times 10^{-12} \text{ m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $\eta_0 = 8,9 \times 10^{-4} (1 + 1,63\omega) \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\rho_0 = 997,1 + 694\omega \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $D_0 = 1,61 \times 10^{-9} (1 - 14\omega) \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  où  $\omega$  est la fraction massique de soluté [14].  $\Pi$  est calculée par la loi de van't Hoff.

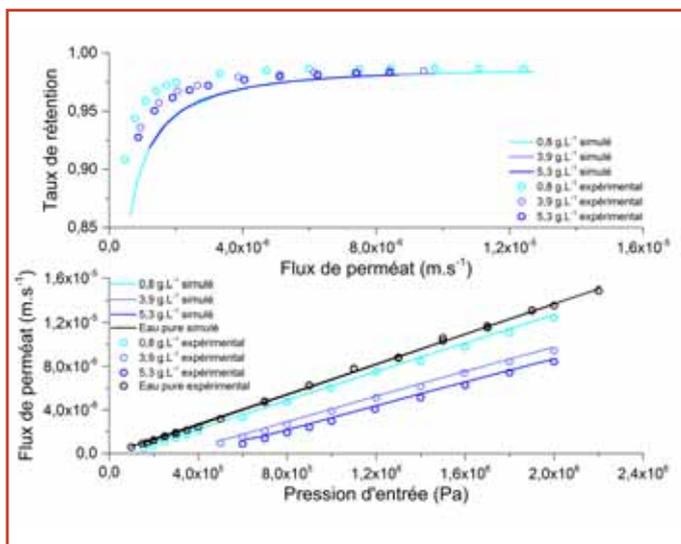


Figure 3 - Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques pour  $x = 4$  et  $B = 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour différentes concentrations de NaCl dans les mêmes conditions de la figure 2.

localement d'autres paramètres tels que le champ de vitesses, le profil de concentration et la chute de pression. L'effet de l'espaceur dans le canal d'alimentation sur la modification du transfert de matière peut être décrit à l'aide d'un coefficient de diffusion soluté-solvant apparent plus élevé. Sa prédiction ainsi que l'étude des perméabilités du solvant et du soluté à travers la membrane font, actuellement, l'objet d'études plus approfondies au sein de l'équipe. Le modèle peut constituer, à terme, un outil efficace dans l'optimisation du fonctionnement des installations de dessalement.

Ce projet est cofinancé par le Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur et par l'École Centrale Marseille.

## Références

- [1] Global Water Intelligence, International Desalination Association, Desal Data, *IDA Desalination Yearbook 2013-2014*, Media Analytics, p. 2-5.
- [2] Maurel A., *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce* (2<sup>e</sup> éd.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, 2006, p. 139-165, 185-186.
- [3] Strathmann H., *Introduction to Membrane Science and Technology*, Wiley-VCH, 2011.
- [4] Wijmans J.G., Baker R.W., The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, 1995, 107, p. 1.
- [5] Paul D.R., Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *J. Membr. Sci.*, 2004, 241, p. 371.
- [6] Sablani S.S., Goosen M.F.A., Al-Belushi R. et al., Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 2001, 141, p. 269.
- [7] Haldenwang P., Guichardon P., Chiavassa G. et al., Exact solution to mass transfer in Berman flow: application to concentration polarization combined with osmosis in crossflow membrane filtration, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2010, 53, p. 3898.
- [8] Dobre T.G., Sanchez Marcano J.G., *Chemical Engineering Modelling, Simulation and Similitude*, Wiley-VCH, 2007, p. 10-21.
- [9] Paris J., Guichardon P., Charbit F., Transport phenomena in ultrafiltration: a new two-dimensional model compared with classical models, *J. Membr. Sci.*, 2002, 207, p. 43.
- [10] Haldenwang P., Laminar flow in a two-dimensional plane channel with local pressure-dependent crossflow, *J. Fluid Mech.*, 2007, 593, p. 463.
- [11] Bernales B., *Modélisation de l'hydrodynamique et des transferts dans les procédés de filtration membranaire*, Thèse de doctorat, Aix Marseille Université, 2013.

- [12] Schwinge J., Neal P.R., Wiley D.E. et al., Spiral wound modules and spacers: review and analysis, *J. Membr. Sci.*, 2004, 242, p. 129.
- [13] Zhou W., Song L., Kwee Guan T., A numerical study on concentration polarization and system performance of spiral wound RO membrane modules, *J. Membr. Sci.*, 2006, 271, p. 38.
- [14] Geraldés V., Semiao V., de Pinho M.N., The effect on mass transfer of momentum and concentration boundary layers at the entrance region of a slit with a nanofiltration membrane wall, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, p. 735.



G.H. Lopes

Gustavo Henndel Lopes est doctorant, **Pierrette Guichardon** (auteur correspondant), professeur, **Nelson Ibaseta**, maître de conférences, École Centrale Marseille<sup>1</sup> et Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2 – UMR 7340 CNRS)<sup>3</sup>.

**Pierre Haldenwang** est professeur, Aix Marseille Université<sup>2-3</sup>.

<sup>1</sup> École Centrale Marseille, 38 rue Frédéric Joliot-Curie, F-13451 Marseille Cedex 20.

Courriels : gustavo.lopes@centrale-marseille.fr ;

<sup>2</sup> Aix Marseille Université, Technopôle de Château-Gombert, F-13451 Marseille Cedex 20.

Courriel : haldenwang@univ-amu.fr

<sup>3</sup> Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2), UMR 7340 CNRS, Pôle de l'Étoile, Technopôle de Château-Gombert, 38 rue Frédéric Joliot-Curie, F-13451 Marseille Cedex 20.

# Valorisation des déchets élastomères : du déchet pneumatique au polymère fonctionnel

Ali Mouawia, Arnaud Nourry, Annie-Claude Gaumont, Jean-François Pilard et Isabelle Dez

**Résumé** Les pneus usagés sont une source de pollution importante appelée « pollution noire ». Au regard de la production de pneumatiques dans les pays industrialisés, les méthodes de valorisation des déchets pneumatiques restent limitées et font l'objet d'un grand nombre de recherches. Ce projet s'inscrit dans cette démarche et propose de dégrader des poudrettes de caoutchouc issues de pneumatiques usagés par un procédé organométallique sélectif faisant appel à la réaction de métathèse des oléfines. Les réactions de dégradation contrôlée des polydiènes sont conduites en milieu liquide ionique et permettent d'obtenir en une étape des oligomères téléchéliques de taille contrôlée.

**Mots-clés** Déchets pneumatiques, métathèse croisée, liquide ionique, oligomère téléchélique.

**Abstract** **Valuation of elastomers waste: from tyres waste to functional polymers**  
Used tyres are a significant source of pollution called "black pollution". Compared to the tyres production in the industrialized countries, the valuation methods of waste tyres is limited. This is why the development of methods to recover these wastes is the subject of a large number of researches. In this context, the goal of this project purposes is to degrade crumb rubber from waste tyres by a selective organometallic method using the olefin metathesis reaction. Degradation reactions of polydienes are conducted in ionic liquid medium and allow to obtain telechelic oligomers in one-step.

**Keywords** Waste tyre, cross-metathesis, ionic liquid, telechelic oligomer.

La quantité croissante de déchets pneumatiques, dont l'accumulation est de plus de 20 millions de tonnes par an [1], est liée à l'augmentation rapide du nombre de véhicules motorisés. En France, l'élimination des pneumatiques usagés est régie par le décret n° 2002-1563 du 24 décembre 2002 qui a conduit les principaux producteurs de pneumatiques à s'organiser en confiant la collecte et la valorisation de leurs produits à un organisme tiers.

Les plus grandes voies de valorisation, aussi bien pour les déchets de pneumatiques que les déchets de caoutchoucs industriels, sont la valorisation énergétique et la valorisation de matière. Néanmoins, la première génère des mâchefers et des cendres qui concentrent des métaux lourds et toxiques, et la seconde ne permet pas de résoudre le problème de la pollution dans l'immédiat.

La valorisation par voie chimique, notamment par dégradation chimique contrôlée du caoutchouc naturel, peut constituer une alternative. Ce procédé consiste à rompre une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une macromolécule, de façon à convertir le polymère de haute masse molaire en plusieurs unités de plus petite masse appelées oligomères.

Dans ce contexte, la réaction catalytique de métathèse des oléfines est une réaction chimique particulièrement bien adaptée pour ce type de transformation. Récemment, Pilard *et coll.* [2] ont montré la possibilité de dégrader du cis-1,4-polyisoprène ( $\overline{M}_n$  (polyisoprène) =  $330 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par métathèse croisée.

La réaction de dégradation du polymère est effectuée dans le dichlorométhane à température ambiante en utilisant

le catalyseur de Grubbs de seconde génération, catalyseur présentant l'avantage d'être tolérant vis-à-vis d'une grande variété de groupements fonctionnels (esters, amides, cétones, aldéhydes, alcools). De façon à valoriser les produits issus de la dégradation, la réaction de métathèse est effectuée en présence du cis-but-2-ène-1,4-diacétate utilisé comme agent de transfert de chaîne (CTA) et conduit à l'obtention d'oligomères téléchéliques. Cette méthode, qui ne nécessite qu'une seule étape, a permis l'accès à des polyisoprènes acétoxy-téléchéliques. La masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ) désirée peut être ciblée dans une gamme allant de 5 000 à 30 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; l'indice de polydispersité (*PDI*) est d'environ 2,5. Il a été démontré que ces oligomères peuvent être ensuite utilisés pour la préparation de revêtements à potentialités biocides ou pour la synthèse de copolymères à blocs à propriétés adhésives.

Néanmoins, ce procédé de dégradation très prometteur souffre de certaines limitations : utilisation d'un solvant chloré toxique et difficile à recycler ; forte charge catalytique due à la décomposition rapide du catalyseur ; prix élevé du catalyseur ; contamination des produits polymères par le ruthénium (métal très toxique car bioactif), ce qui limite son utilisation dans certains domaines (médicaux ou biologiques entre autres), mais aussi son exploitation à grande échelle.

C'est pourquoi nous avons développé un procédé de dégradation du caoutchouc naturel (NR) en milieu liquide ionique (LI), qui permet d'une part la séparation aisée du catalyseur et des produits, et d'autre part de réutiliser pour une autre réaction de dégradation ce milieu liquide ionique

contenant le catalyseur. L'intérêt des LI pour ce type d'applications est dû à leurs différentes propriétés physico-chimiques et chimiques qui en font des milieux réactionnels de choix. Ce sont des sels, avec un point de fusion inférieur à 100 °C, dont l'emploi a émergé au début des années 2000 en tant que solvants alternatifs aux « classiques » solvants volatils. Possédant un cation organique et un anion organique ou inorganique, ils ont des propriétés remarquables : ininflammabilité, tension de vapeur quasi nulle (ils ne sont pas volatils), stabilité thermique et chimique, solubilisation des espèces organiques, organométalliques mais aussi inorganiques [3]. Il a été montré dans la littérature pour diverses réactions catalytiques que ces nouveaux milieux permettent de stabiliser le catalyseur et de limiter la fuite du métal, ce qui réduit la contamination des produits [4].

Des essais de dégradation ont ainsi été conduits sur du caoutchouc naturel de haute masse molaire  $\overline{M}_n$  (polyisoprène) > 462 000 g·mol<sup>-1</sup> ( $PDI = 2,37$ ), en présence de *cis*-but-2-ène-1,4-diacétate comme CTA et d'un catalyseur de Ru (Grubbs II ou Hoveyda Grubbs). Des LI de type imidazolium ou phosphonium ont été testés (figure 1).

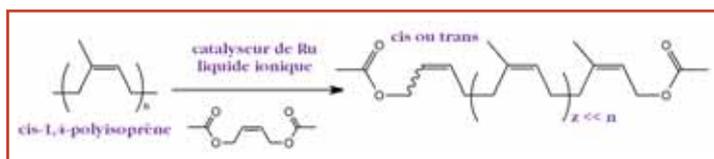


Figure 1 - Schéma de la dégradation du polyisoprène en présence du catalyseur de Ru et du CTA en milieu liquide ionique.

Dans ces conditions, la masse molaire moyenne en nombre du produit polyisoprénique obtenu peut être ciblée dans une gamme allant de 20 000 à 50 000 g·mol<sup>-1</sup> avec un indice de polydispersité bas d'environ 1,8, et les polymères présentent des extrémités acétate qui pourront être modifiées facilement pour de futures applications [5]. Par cette approche, la réaction de dégradation peut être contrôlée par la quantité de liquide ionique utilisée, le temps de réaction et la température. L'analyse des produits obtenus a montré l'effet favorable du LI sur leur contamination par le Ru : le taux de Ru est de 3 ppm dans les produits issus du procédé LI, alors qu'il est de plus de 100 ppm si la dégradation est conduite en solvant organique.

Cette nouvelle méthode permet, de plus, de récupérer et de réutiliser la phase liquide ionique contenant le catalyseur de Ru selon le procédé décrit dans la figure 2.

La réutilisation de la phase liquide ionique contenant le catalyseur de métathèse a été conduite sur différentes réactions de dégradation. Le mélange LI/catalyseur peut ainsi être réutilisé plus de sept fois pour conduire à des polymères téléchéliques dont les masses molaires moyennes en nombre varient de 40 000 jusqu'à 70 000 g·mol<sup>-1</sup>. Enfin, ce procédé de dégradation par métathèse en milieu LI a été étendu avec succès sur des déchets élastomères comme des poudrettes de déchets pneumatiques.

Ce procédé de dégradation par voie chimique des déchets pneumatiques est donc une alternative concrète aux techniques de valorisation traditionnelle. Il permet d'obtenir de façon efficace des polymères téléchéliques à

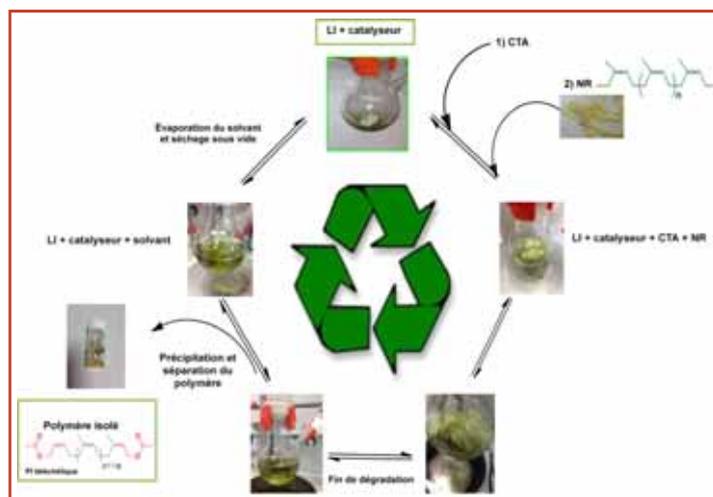


Figure 2 - Illustration du schéma de réutilisation de la phase LI/catalyseur.

partir de ces déchets, tout en permettant le recyclage de la phase LI/catalyseur. Nous espérons valoriser ainsi ces polymères pour la synthèse de copolymères à blocs présentant un bloc élastomère.

## Références

- [1] a) United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Municipal Solid Waste in the United States: 2011 Facts and Figures Full Report; 2011 MSW Characterization Reports*; U.S. EPA, Washington D.C., 2013 ; b) European Commission Eurostat, *Generation of Waste*, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home> (consulté le 20/12/2013).
- [2] Solanky S.S., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.-F., Metathetic selective degradation of polyisoprene: low-molecular-weight telechelic oligomer obtained from both synthetic and natural rubber, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, p. 1057.
- [3] Chiappe C., Pomelli C.S., Point-functionalization of ionic liquids: an overview of synthesis and applications, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 28, p. 6120.
- [4] Seldz P., Mauduit M., Grella K., Olefin metathesis in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, p. 2433.
- [5] Mouawia A., Nourry A., Gaumont A.C., Pilard J.F., Dez I., *Procédé de fabrication d'oligomères téléchéliques fonctionnalisés*, Brevet FR 13 61980, 03/12/2013.



A. Mouawia

**Ali Mouawia** est doctorant, **Annie-Claude Gaumont**, professeur, et **Isabelle Dez**, maître de conférences, au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), ENSICAEN\*.

**Arnaud Nourry** est maître de conférences et **Jean-François Pilard**, professeur, à l'Institut des Molécules et de Matériaux du Mans\*\*.

Ali Mouawia a reçu le **prix UNAFIC pour sa communication par affiche** présentée lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

\* Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN, Université de Caen, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen.

Courriel : ali.mouawia@ensicaen.fr

\*\* Institut des Molécules et de Matériaux du Mans (IMMM), UMR CNRS 6283, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, F-72085 Le Mans Cedex 9.

## Distinctions

### Jean-Pierre Sauvage, lauréat du Grand Prix 2014 de la Fondation de la Maison de la Chimie



DR.

Suivant les recommandations du jury international, la Fondation de la Maison de la Chimie a choisi de récompenser l'un des plus éminents chimistes français, Jean-Pierre Sauvage, directeur de recherche au CNRS où il a fait toute sa carrière. Membre du Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, il est professeur émérite à l'Université de Strasbourg où il poursuit ses travaux au sein de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS). Rappelons que le Grand Prix de la Fondation est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature. Depuis les années 1980, Jean-Pierre Sauvage, qui a publié à plusieurs reprises dans *L'Actualité Chimique*, a réalisé des travaux pionniers dans le domaine de la synthèse de molécules à anneaux entrelacés (caténanes, rotaxanes) et à nœuds moléculaires (nœuds boroméens). Les applications de ces composés originaux, qu'il a explorées avec ses collaborateurs, sont nombreuses : interrupteurs moléculaires, systèmes dynamiques comme machines et moteurs moléculaires, dont les mouvements sont contrôlés par stimuli extérieurs (chimiques ou lumineux). Les développements actuels vers les dispositifs moléculaires électro- ou photomécaniques et la nanotechnologie moléculaire fonctionnelle ouvrent de nouvelles perspectives particulièrement novatrices. À côté de ses travaux dans le domaine de la topologie et des machines moléculaires, Jean-Pierre Sauvage a également contribué à d'autres avancées importantes : première électroréduction catalytique de CO<sub>2</sub> dans l'eau, transferts d'énergie ou d'électrons dans des complexes de métaux de transition (Ru, Os, Rh et Ir), élaboration d'un complexe polymétallique conduisant sous l'action de la lumière à un état à charges séparées de très longue durée de vie, modèle du centre réactionnel de la photosynthèse bactérienne. Auteur de près de 500 publications, avec plus de 600 conférences dans des congrès internationaux, Jean-Pierre Sauvage est un des chimistes

français les plus cités au monde (classement international 2014). Il est membre de l'Académie des sciences depuis 1997 et Fellow de l'European Academy of Sciences depuis 2012.

Le Prix, d'un montant de 35 000 €, accompagné d'une médaille en argent, lui sera remis lors d'une séance solennelle le 11 février 2015 à la Maison de la Chimie à Paris, à l'occasion du Colloque « Chimie et Expertise – Santé et Environnement ».

### Clément Sanchez, Grand Prix Eni 2014 « Protection de l'environnement »



© P. Imbert/Collège de France.

Le Grand Prix Eni 2014 « Protection de l'environnement » de la Fondation Eni-Enrico Mattei a été remis en juin dernier des mains du président de la République italienne à Clément Sanchez, membre de l'Académie des sciences, pour ses travaux sur la chimie des matériaux multifonctionnels pour l'environnement et la création de nouveaux catalyseurs sur mesure par couplage chimie douce/procédé aérosol.

Créé en 2007, le prix Eni (Eni est l'un des leaders du gaz naturel en Europe) vise à promouvoir l'excellence scientifique dans les domaines de l'énergie et du développement durable, tout en inspirant les nouvelles générations de chercheurs.

• Pour en savoir plus : [www.eni.com/en\\_IT/innovation-technology/eni-award/eni-award.shtml](http://www.eni.com/en_IT/innovation-technology/eni-award/eni-award.shtml)

### Cristal 2014 du CNRS



© Cécile ORIOT.

Pour l'Institut de chimie, le Cristal du CNRS récompense **Christine Bogicevic**, ingénieur en sciences des matériaux et caractérisation à l'Unité Structures, propriétés et modélisation des solides (CNRS/École centrale de Paris, Châtenay-Malabry) qui a développé des protocoles robustes d'élaboration de nanoparticules d'oxydes de formes contrôlées et breveté un procédé d'élaboration de nanopoudres de carbures pour les générateurs nucléaires de 4<sup>e</sup> génération.

• [www.cnrs.fr/fr/recherche/prix/cristal.htm](http://www.cnrs.fr/fr/recherche/prix/cristal.htm)

*La Médaille de cristal du CNRS distingue des ingénieurs, des techniciens et des administratifs, et récompense celles et ceux qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.*

## Recherche et développement

### Le 1<sup>er</sup> Flav Lab européen à Toulouse

Lancé à l'occasion de la Fête de la science 2014, le « Flav Lab » Toulouse (version Arômes & Parfums des Fab Labs), parrainé par le nez toulousain Pierre Berdoues, est un véritable espace de rencontre et de création collaborative dans le domaine des arômes et parfums en Midi-Pyrénées. Il est ouvert aux créateurs et entrepreneurs régionaux partenaires qui veulent passer de la phase de concept à celle de prototypage ou de la phase de prototypage à celle de mise au point de formulations d'aromatisants et de parfums à base d'extraits naturels.

Localisé dans la halle technologique du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) à l'INP-ENSIACET (campus Toulouse-Labège), ce lab est équipé de deux unités d'hydrodistillation (5 L en cuivre et 25 L en inox) et de deux orgues à parfum professionnelles et aura accès à l'Osmothèque CIRANO (extraits naturels et molécules synthétiques).

Par ailleurs, dans le cadre d'actions de culture scientifique, le Flav Lab pourra proposer un « atelier de l'apprenti parfumeur » à destination des lycéens et collégiens, avec découverte des matières premières et des extraits aromatiques, conduite d'une distillation de lavande du Quercy et création d'une eau de Cologne personnalisée.

• Contact : [thierry.talou@ensiacet.fr](mailto:thierry.talou@ensiacet.fr)

## Enseignement et formation

### Béton durable : création d'une chaire d'enseignement et de recherche

En juin dernier, l'École Spéciale des Travaux Publics, du Bâtiment et de l'Industrie (ESTP) Paris a inauguré un nouveau laboratoire 100 % dédié aux matériaux cimentaires, ainsi que sa nouvelle chaire de recherche *Ingénierie des bétons*.

Matériau le plus utilisé sur la planète (4 milliards de tonnes en 2013), le ciment permet de réaliser des bétons employés pour toutes sortes d'ouvrages dont la construction est soumise à un nombre croissant de contraintes (stabilité statique et dynamique, tenue au feu, inertie thermique, qualité acoustique, réglementation environnementale...). Pour y répondre, les chercheurs de l'ESTP travailleront sur l'amélioration

## Prix Nobel de chimie 2014 : repousser les limites de la microscopie optique

Directement ou indirectement, les prix Nobel 2014 de biologie, physique et chimie sont connectés à la chimie, selon l'adage « la chimie est partout, au carrefour de toutes les sciences ». En effet, en physiologie-médecine, c'est la découverte de la base cellulaire qui conditionne notre capacité à nous orienter dans un espace complexe qui a été primée. En physique, c'est l'invention d'une nouvelle source de lumière efficace sur les plans énergétiques et environnementaux, la diode électroluminescente ou LED, qui est mise à l'honneur. Déjà omniprésente dans notre quotidien, elle doit la variété de ses applications aux travaux des chimistes sur les semi-conducteurs et leurs variations composition chimique/ longueur d'onde/propriétés (voir ci-dessous).

Quant au prix Nobel de chimie, **décerné aux Américains Eric Betzig et William E. Moerner** et à l'Allemand **Stefan W. Hell**, il est exemplaire à plusieurs titres : il associe les trois disciplines scientifiques majeures, il récompense le refus de se laisser impressionner par des limites théoriques bien réelles et l'un des lauréats a très peu publié, avec une absence totale de publication de 1995 à 2004... Il aura fallu plus d'un siècle pour que les trois lauréats découvrent, chacun à sa manière, le moyen de contourner la barrière définie dès 1873 par Ernst Abbe pour la microscopie optique : la résolution ne peut dépasser 0,2 micromètres, la moitié de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ce qui revient à pouvoir discerner des bactéries mais à peine les mitochondries, et encore moins la plupart des virus, des protéines ou des molécules organiques. Des molécules fluorescentes servent de marqueurs et reçoivent deux impulsions laser successives. La première stimule toutes ces molécules qui émettent alors de la lumière, la seconde les « éteint » toutes à l'exception de celles de volume nanométrique. C'est la technique présentée en 2000 par Stephan Hell (actuellement directeur de deux instituts allemands, l'un de chimie, l'autre de biologie), la « microscopie à déperdition par émission stimulée (STED) » (voir figure). Eric Betzig travaillant en microscopie optique à champ proche et William Moerner sur une protéine fluorescente extraite de la méduse qu'il a pu allumer et éteindre à volonté, le couplage de ces approches a permis en 2006 de réduire le bruit de fond lumineux. L'astuce consiste à « allumer » une à une, sélectivement, des molécules suffisamment éloignées pour être distinguées, un système d'accumulation et un traitement probabiliste permettent d'accéder à une image avec une résolution jusqu'à présent inégalée (« single-molecule microscopy »).

Un grand pas, grâce à la chimie, dans l'observation des phénomènes biologiques !

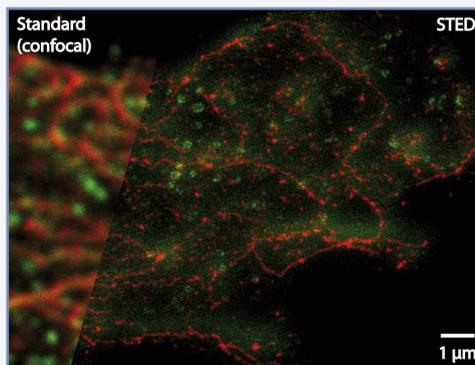
• [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2014](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014)

Rose Agnès Jacquesy

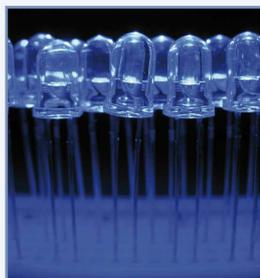


Eric Betzig, Stefan W. Hell et William E. Moerner, prix Nobel de chimie 2014 « pour le développement de la microscopie à fluorescence à très haute résolution ».

De gauche à droite : © Matt Staley/HHMI ; © Bernd Schuller/Max Planck Institut for Biophysical Chemistry ; © Kevin Lowder/Stanford University.



En tant que technique basée sur l'imagerie de fluorescence, la microscopie STED (« stimulated-emission-depletion », ou déplétion par émission stimulée) résout le problème de manque de contraste rencontré dans les échantillons biologiques comme les cellules. L'image STED (à droite) d'un glioblastome (en vert : la clathrine ; en rouge : la  $\beta$ -tubuline, deux protéines structurales) montre des structures considérablement plus fines que celle obtenue en utilisant la microscopie confocale (à gauche).



© Gussisaurio/CC-BY-SA-3.0.

et avec le nitrure de gallium (GaN), l'émission est de couleur verte. Bien que sachant que le carbure de silicium (SiC) pouvait émettre dans le bleu dans certaines conditions, mais comme il est difficile à synthétiser à haute température, les chimistes et physiciens se sont cassé les dents pendant trente ans sur cette couleur. Et pourtant, la quête de la reconstitution de la lumière blanche, rouge + vert + bleu, et la mise au point d'un laser bleu émettant vers 480 nm pour la lecture de CD et DVD aux stockages augmentés, étaient des objectifs scientifiques et économiques très motivants.

C'est ce trio de chercheurs japonais aujourd'hui récompensé qui obtint pour la première fois la LED bleue en utilisant le nitrure de gallium indium (InGaN). Après 1995, le marché des LED s'intensifie très vite : la miniaturisation de ces composants et leur très faible consommation d'énergie leur ouvrent l'éclairage domestique, industriel et urbain, les télécommandes à infrarouges, le rétroéclairage des écrans plats, les lasers pour les platines CD et DVD...

Le jury Nobel a aussi voulu souligner l'importance de la recherche qui induit une rupture technologique, celle de l'éclairage, en ajoutant que si le XX<sup>e</sup> siècle a été celui des lampes à incandescence, le XXI<sup>e</sup> sera éclairé aux LED. C'est un avis un peu risqué compte tenu des ressources mondiales en indium et en gallium, et c'est aussi faire fi de l'imagination des chimistes et physiciens qui ont mis au point les OLED ou LED organiques. Déjà intégrés dans les écrans plats avec une meilleure définition que les écrans LCD, la multiplicité des polymères greffés et la richesse des molécules de coordination vont apporter une palette de couleurs et une consommation d'énergie encore abaissée qui augurent bien de nouvelles surprises de l'électroluminescence.

• [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014)

\* Voir « Les produits du jour » : LEDs, [www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/leds.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/leds.html)

Jean-Claude Bernier

des performances des bétons de demain. Ils étudieront notamment les raisons de la dégradation du béton et proposeront des solutions techniques pouvant augmenter sa durée de vie. Pour créer des bétons plus performants et plus durables, les enseignants-chercheurs modifieront leur composition, en utilisant par exemple des fibres de polypropylène pour améliorer la résistance au feu ; des polymères super-absorbants pour améliorer la distribution de l'eau dans la matrice cimentaire ou la qualité esthétique des parements ; des matériaux à changement de phase pour améliorer les propriétés thermiques (végétaux, chanvre, fibres de dattes...) ; certains matériaux recyclables réutilisés encore insuffisamment (béton concassé, verre plat de déconstruction...).

Les travaux de cette nouvelle chaire viendront irriguer toutes les formations dispensées à l'ESTP Paris (de bac + 2 au doctorat et cursus ingénieur) et de nouveaux modules d'enseignement seront institués.

### Le Chemical World Tour revient !



Le concours lancé en 2010 par l'Union des Industries Chimiques (UIC) et la Fondation de la Maison de la Chimie dans le but de faire découvrir l'industrie chimique et ses innovations à des étudiants revient pour une 4<sup>e</sup> édition avec la thématique « **Chimie et énergie** ». Des binômes d'étudiants (l'un en chimie\* et l'autre en journalisme) sélectionnés fin octobre vont partir en France et à travers le monde durant 3 à 5 jours pour réaliser des reportages, avec l'aide d'une équipe de l'agence Capa, montrant le rôle que joue l'industrie chimique dans la transition énergétique. Au programme : énergies alternatives, économies et valorisation d'énergies, nouveaux modes de transports, etc.

Avant de voter pour votre reportage préféré, suivez-les et encouragez-les dans cette aventure sur le site et sur les réseaux sociaux.

\* [www.chemicalworldtour.fr](http://www.chemicalworldtour.fr)

\* Bac pro Procédés de la chimie, de l'eau et des papiers-cartons, BTS chimiste, DUT chimie ou DUT génie chimique, génie des procédés, licence professionnelle des industries chimiques, master professionnel procédés chimiques, école d'ingénieurs Fédération Gay-Lussac, doctorant en chimie...

Un complément de brèves vous attend sur le site de la revue [www.lactualite-chimique.org](http://www.lactualite-chimique.org), page liée à la rubrique « En bref » du sommaire de ce numéro. Et n'oubliez pas les « Actualités web » du site régulièrement alimentées.



En attendant la prochaine édition, les **6 et 7 février au Parc Floral de Paris (accès gratuit)**, de cette rencontre organisée à l'initiative de l'UIC Île-de-France et du Centre de Formation d'Apprentis AFI24, et dont l'objectif prioritaire est d'éveiller ou de confirmer auprès des jeunes des vocations scientifiques et technologiques en leur présentant la diversité des métiers exercés dans une grande variété d'entreprises et les formations qui y conduisent, vous pouvez revivre quelques moments de l'édition 2014 grâce aux vidéos présentes sur le site.

• [www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org)

### La chimie inspire...



Photos : Marié-Lys Hagenmuller, DR.

La période des fêtes de fin d'année approchant, je ne résiste pas à l'envie de vous faire découvrir les capsules de champagnes évoquant l'Année internationale de la chimie en 2011 que fut agréablement surpris de découvrir Yannick Evano, chimiste médicinal chez Sanofi et lecteur de la revue, sur deux bouteilles ! Merci à lui donc, et à Marie-Lys Hagenmuller (par le plus grand des hasards, une cousine germaine... du chimiste Paul Hagenmuller\*) qui a accepté à sa demande de les photographier.

Une recherche sur Internet\*\* nous apprend que ces deux capsules font partie d'une série de six plaques de muselets qui ont habillé pour l'occasion des bouteilles de champagne et de vins mousseux.

\* Voir Teissier P., Paul Hagenmuller : itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française, *L'Act. Chim.*, 2008, 319, p. 1.

\*\* <http://placo44.canalblog.com/archives/2011/04/28/21000188.html>

### des entreprises chimiques

Début octobre, le magazine économique *ICIS Chemical Business* a dévoilé son classement annuel des cent premières entreprises chimiques mondiales basé sur leurs chiffres d'affaires (CA) 2013\* : peu de changements en tête, toujours largement dominée par BASF, qui est aussi la première à dépasser cent milliards de dollars US (M\$) (101 milliards \$, soit environ 74 milliards €) de CA. Suivent toujours Sinopec et ExxonMobil. Malgré une croissance globale relativement faible en 2013, les producteurs chimiques se sont bien comportés dans l'ensemble, avec une hausse moyenne des ventes de 3,7 % par rapport à 2012. Et malgré un marché européen terne, la région se taille toujours la part du lion (aidé par un euro plus fort) dans la moitié supérieure du classement.

**Les 25 premiers du classement** sont assez stables (CA en millions de dollars US ; ↑ : hausse du CA). Seul le groupe coréen Lotte Chemical fait son entrée en 25<sup>e</sup> place, reléguant Solvay à la 32<sup>e</sup> place. On retrouve deux Français aux mêmes places qu'en 2013 : Total en 12<sup>e</sup> position et Air Liquide en 16<sup>e</sup> (dans la suite du classement, Arkema occupe toujours à la 52<sup>e</sup> place avec un CA de 8 401 M\$).

1. **BASF (101 906, All., ↑)**
2. **Sinopec (72 281, Rép. Pop. Chine, ↑)**
3. **ExxonMobil (59 273, E.-U.)**
4. Dow Chemical (57 080, E.-U., ↑)
5. SABIC (50 403, Arabie Saoudite, ↑)
6. LyondellBasell Industries (44 062, E.-U.)
7. Shell (42 279, G.-B./Pays-Bas)
8. DuPont (35 734, E.-U., ↑)
9. Mitsubishi Chemical (33 961, Japon, ↑)
10. Bayer (29 251, All., ↑)
11. Ineos (27 864, Suisse, ↑)
12. **Total (25 743, Fr.)**
13. Linde Group (22 944, All., ↑)
14. LG Chem (21 920, Corée du Sud, ↑)
15. Sumitomo Chemical (21 779, Japon, ↑)
16. **Air Liquide (20 974, Fr., ↑)**
17. AkzoNobel (20 099, Pays-Bas)
18. Johnson Matthey (18 598, G.-B., ↑)
19. Toray (17 838, Japon, ↑)
20. Evonik (17 735, All., ↑)
21. Braskem (17 345, Brésil, ↑)
22. PTT Global Chemical Public Co. Ltd. (16787, Thaïlande)
23. Reliance Industries (16074, Inde)
24. Agrium (15 727, Canada)
25. **Lotte Chemical (15 570, Corée du Sud)**

\* Source : ICIS, 03/10/2014.

\* Liste complète des cent entreprises avec chiffres détaillés et analyses économiques sur : [www.icis.com/contact/the-icis-top-100-chemical-companies-listing-2014](http://www.icis.com/contact/the-icis-top-100-chemical-companies-listing-2014) (chargement du pdf après inscription gratuite).

## Livres



### Le quotidien du chercheur Une chasse aux fantômes ?

C. Gaucherel  
96 p., 9,90 €  
Quae, 2013

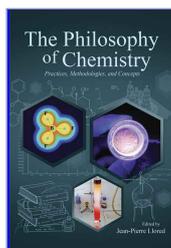
« *Un jour, mes enfants ont déclaré que j'étais chercheur et que je cherchais des fantômes...* »

Dans ce livre, court mais riche, l'auteur nous invite à réfléchir sur la science et l'activité scientifique telle qu'elle est menée actuellement. Il nous livre une vision critique, mais légère, de l'étude de la nature qui nous entoure. Il replace l'homme dans cette nature et discute des pensées liées à notre relation à la nature. Enfin, il scrute plus finement cette interface particulière entre la nature et la culture qu'est le domaine de la recherche scientifique. Certains aspects du métier de chercheur, habituellement moins commentés dans la littérature, sont contés : attendus cognitifs (raisonnement et démarche) et attendus sociaux (règles collectives régissant la publication, controverse, valorisation, compétition scientifique et orgueil du chercheur...).

Beaucoup de questions sont posées, questions qui mènent à des hypothèses ou à d'autres questions. Comment traiter les ambiguïtés de certains termes (écosystème, complexe/ compliqué...) sans brouiller l'étude des concepts ou objets désignés ? L'amour est-il un leurre pour la survie de l'espèce humaine ? Sommes-nous myopes et amnésiques, particulièrement en science ? Quels sont les liens entre créativité et émotions ? Qu'est-ce qu'un bon chercheur, au sens épistémologique et au sens sociologique ? La science doit-elle répondre au « comment ? » et non au « pourquoi ? » ? Comment chercher ? Les scientifiques se comportent-ils en capitalistes ? Pourquoi faire ce métier de chercheur ?... Tant de questions qui mériteraient d'être encore approfondies.

Livre utile à quiconque s'intéresse aux sciences comme elles se font, plutôt qu'à leurs résultats... à offrir à des jeunes dès lors qu'ils s'intéressent à la science en tant qu'activité, comme l'écrit Guillaume Lecointre dans la préface de cet ouvrage.

**Halima Hadi**



### The philosophy of chemistry Practices, methodologies and concepts

J.-P. Llored (ed.)  
764 p., 69,99 £  
Cambridge Scholars Publishing, 2013

Préfacé par Roald Hoffmann, prix Nobel de chimie 1981, et Rom Harré, président de l'International Society for the Philosophy of Chemistry, cet important ouvrage se propose de faire le lien entre la chimie et la philosophie dans le but de faire émerger une sorte de philosophie en s'appuyant sur les contributions apportées par des chimistes de toutes origines : techniciens, ingénieurs, chercheurs et enseignants.

La première partie du livre s'intéresse aux pratiques journalières et à l'importance de la réflexion à accorder aux questions méthodologiques, métrologiques, philosophiques et épistémologiques liées au traitement des problèmes actuels et aux nouveaux défis : la chimie en faveur du développement durable, les nanotechnologies, la métrologie, les relations avec la biologie, la chimie et ses interfaces, l'analyse chimique moderne et ses limites, sans omettre les risques chimiques. Le principe de précaution concerne particulièrement la chimie, mais il est rappelé que le règlement européen REACH est plus exigeant et rigide que ce que prône de fait ce principe, dont la mise en œuvre demande de prendre en compte la différence entre les concepts et leur réalisation pratique. Historiens et philosophes ont un rôle à jouer, y compris au niveau collaboration pour une recherche plus ouverte. La deuxième partie de l'ouvrage revient sur la question « *Comment étudier la chimie ?* » :

*Approches historiques* : initialement considérée comme seulement partie de la physique, les auteurs montrent au contraire que la chimie a une existence propre et que son autonomie repose sur plusieurs intérêts philosophiques importants, en prenant appui sur des exemples anciens – hypothèse particulière de Boyle, théorie atomique de John Dalton –, tandis que structures des substances et liaisons chimiques

sont considérées comme « les piliers » de ce raisonnement. Plus près de nous, l'histoire de la catalyse en France, avec ses différentes écoles (Prettre, IFP, Germain), la montre rattachée à une figure mythique : Sabatier, fondateur de la catalyse moderne.

Sur cette base, les relations homme/nature, commencées par l'alliance science et raison à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, ont été suivies d'une rupture pour revenir actuellement à leur réconciliation.

*Approches techno-scientifiques* : partant de sa définition générale, on conclut que la chimie est bien une technoscience car, à différents titres, elle est un exemple d'interaction forte entre la science et la technologie, science impure puisque modèle de science utilitaire, favorisant la recherche chargée de valeur, avec des projets orientés et interdisciplinaires. La chimie apparaît ainsi comme apte à aider à réformer le champ entier de la philosophie des sciences car elle est plus proche du nouvel idéal de société de connaissance que nombre d'autres disciplines.

*Approches pratiques* : elles amènent à rechercher la signification de la notion de concept scientifique. Successivement sont examinées et discutées l'analyse chimique comme opération de dématérialisation, une approche pragmatique du modèle atomique en chimie, la chimie comme discipline qui montre la vraie voie. Enfin, la notion de science complémentaire – qui utilise les ressources et les méthodes de l'histoire et de la philosophie des sciences dans le but d'aborder les questions scientifiques que la science néglige – est appliquée à la chimie qualifiée de particulièrement apte à répondre à cette définition.

*Approches transcendantales* : une perspective kantienne est retenue pour discuter de sujets aussi forts que les relations entre la physique et la chimie, mais aussi l'existence des lois de la chimie et les espèces chimiques, jusqu'à acclimater de façon pragmatique la philosophie transcendantale des sciences à la philosophie de la chimie.

*Approches analytiques* : elles commencent par trois questions « métaphysiques » : qu'est-ce qu'une substance chimique ? Que signifie « structure » (avec une large discussion sur la liaison) ? Et pour terminer, quel rapport y a-t-il entre chimie et réductionnisme ? Dans le cadre d'un développement historique des concepts de structure méréologique\* dans les substances chimiques et leurs transformations, une perspective analytique est abordée. Dans un autre chapitre, ces relations

entre niveaux sont reprises, mais cette fois dans une perspective chimique plus générale. En conclusion de cette partie, la question fondamentale est posée : « *Qu'est-ce que la philosophie a à faire avec la chimie ?* », avec une réponse positive de l'auteur sur l'intérêt à rapprocher ces deux disciplines ; pour lui, chaque recherche chimique peut être considérée à l'aide de perspectives philosophiques.

Dans la dernière partie du volume, des philosophes et des chimistes proposent de nouveaux concepts, ou d'en réorganiser certains plus anciens, dans le but de réfléchir aux questions de la chimie. On peut constater à la lecture des différents textes que, si de nouveaux outils philosophiques apparaissent, ils sont rattrapés par de nouveaux problèmes chimiques... et cela est d'autant plus passionnant que la chimie est la science qui produit le plus en termes de résultats publiés !

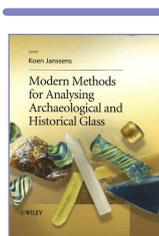
Dans une conclusion générale, l'éditeur reprend quelques points forts du livre en y ajoutant ses propres réflexions et ses propositions. C'est ainsi qu'il revient sur l'importance d'intégrer les chimistes dans « l'aventure philosophique », mais aussi de favoriser les collaborations de ceux-ci avec les historiens et les philosophes. Le pluralisme de notre science doit inciter à construire une identité de communauté et gagner ainsi sa légitimité. Chaque approche (langage, symboles, réseaux, histoire, etc.) devient une ressource pour ces études. Socialement ancrée dans notre civilisation, la chimie doit trouver des solutions à de nouveaux problèmes, répondre à de nouvelles questions, s'adapter à de nouveaux systèmes et de nouveaux concepts. L'introduction du facteur « environnement », complétant le domaine de la chimie « durable », de même que la notion de taille accompagnant l'émergence des nanotechnologies, sont les exemples les plus évidents de ces nouveaux défis. Les chimistes changent le monde grâce aux nouveaux produits dont ils sont à l'origine (écosystèmes, société, stratosphère, corps humain...), d'où l'importance du développement de la chimie durable et de la prise en compte des risques éventuels.

Chimistes, quittons pour quelque temps la paillassse et plongeons-nous dans la lecture approfondie de ces 764 pages de réflexions et de recherches pluridisciplinaires. Notre discipline est celle qui contribue le plus à « changer le monde »... ; cela nous impose une grande responsabilité et nous incite à prendre connaissance de

ce que nous négligeons souvent : notre rôle dans la société. Cela s'appelle aussi la culture, c'est-à-dire la connaissance de tout ce qui ne concerne pas directement notre travail de recherche. À lire intensément, en attendant le deuxième volume !

**Armand Lattes**

\*La *méréologie* est la relation entre le tout et la partie.



### Modern methods for analysing archaeological and historical glass Vol. 1 et 2

K. Janssens (ed.)  
709 p., 195 €  
Wiley, 2013

Comme le rappelle la préface de cet ouvrage, qui intéressera les chimistes des matériaux comme les amateurs d'histoire des techniques, le verre est le premier matériau polymère créé par l'homme. Créé, mais comment ?

Au travers des deux volumes de ce livre, les auteurs réunis sous la direction de Koen Janssens, professeur à l'Université d'Anvers, nous font découvrir tout d'abord les méthodes analytiques, généralement non invasives, mises en œuvre pour explorer la composition des verres anciens, puis la façon dont cette analyse permet de mieux appréhender l'évolution de la technologie du verre, depuis son invention au Moyen-Orient pendant l'âge du bronze jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle européen. Contrairement à ce que son titre pourrait laisser penser, cet ouvrage est donc très loin de se limiter à un exposé de chimie analytique et le volume 2, constitué d'une suite de courtes monographies, se lit comme une histoire du verre à travers l'Europe, l'Asie et l'Amérique... et à travers les millénaires.

La fabrication du verre, sa coloration ou sa décoloration, sa mise en forme ont varié selon les époques, les continents, l'accessibilité des matières premières, et c'est maintenant à partir d'objets intacts, mais souvent aussi à partir de simples fragments, que chimistes et archéologues cherchent à remonter tant aux protocoles de synthèse qu'aux routes commerciales par lesquelles le verre circulait, de la Bretagne à l'Extrême-Orient.

Des objets en verre qui s'altèrent, ce qui

à la fois rend plus complexe leur analyse et pose le problème de leur conservation : c'est par cette problématique que se clôt cet ouvrage complet et accessible pour tout chimiste qui mettra à profit le volume 1 comme « boîte à outils » afin d'approfondir l'aspect technique des recherches présentées dans le volume 2.

La France est largement représentée dans les deux volumes, à travers les contributions de Philippe Colomban sur la spectrométrie Raman, de Bernard Gratuze sur le couplage ablation laser-ICP, des techniques dont ils sont des spécialistes internationalement reconnus, et d'Isabelle Biron, Marie-Hélène Chopinet, Bruce Velde, James Motteau et Laure Dussubieux pour l'introduction et la partie plus historique. C'est le signe que la France est très active dans cette communauté, et le rapprochement actuel sur cette thématique de chercheurs du C2RMF et de Chimie ParisTech au sein d'une nouvelle équipe sous la responsabilité de Didier Gourier permettra sans nul doute de poursuivre cette dynamique.

**Éric Marceau**

### À signaler



**Plastiques & design**  
R. Thommeret  
232 p., 35 €  
Eyrolles, 2014

Après un rappel des généralités historiques et économiques des plastiques, de leurs propriétés et mise en œuvre, cet ouvrage aborde la place des matières plastiques dans l'architecture et ses solutions novatrices.



**Matière grise  
Matériaux, réemploi,  
architecture**  
Encore Heureux,  
architectes (dir.)  
368 p., 36 €  
Pavillon de l'Arsenal,  
2014

Consommer plus de « matière grise » pour consommer moins de matières premières : cet ouvrage, qui suit l'exposition du Pavillon de l'Arsenal\*, replace l'architecte au centre du cycle de la matière.

\*A Paris, jusqu'au 4 janvier 2015.  
[www.pavillon-arsenal.com/expositions/thematiques.php](http://www.pavillon-arsenal.com/expositions/thematiques.php)

**14 novembre 2014**  
**Matinale de la Société des Experts Chimistes de France (SECF)**

FFC

Paris  
Thème : Le contrôle des matières premières dans l'industrie pharmaceutique.

• [jeanclaude.daniel3@free.fr](mailto:jeanclaude.daniel3@free.fr)

**24-28 novembre 2014**  
**Matériaux 2014**

FFC

Montpellier  
• [www.materiaux2014.net](http://www.materiaux2014.net)

**27-28 novembre 2014**  
**TGSO 2014**

SCF

**Journées Très Grand Sud-Ouest**  
Toulouse  
• <http://tgso2014.sciencesconf.org>

**2-3 décembre 2014**  
**Insectinov**

FFC

Romainville  
Thème : Les insectes : une filière d'avenir pour les biotechnologies.

• [www.adebiotech.org/insectinov/index.php?id=14346&camp=1&lien=inscription](http://www.adebiotech.org/insectinov/index.php?id=14346&camp=1&lien=inscription)

**2-5 décembre 2014**  
**Pollutec 2014**

**Salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement**

Lyon  
• [www.pollutec.com](http://www.pollutec.com)

**4-5 décembre 2014**  
**L'avenir de l'alimentation**  
**Produits, services, acteurs**

Paris  
• <https://www.futuribles.com/fr/base/agenda/lavenir-de-lalimentation-les-produits-les-servic-4>

**9-10 décembre 2014**  
**16<sup>e</sup> Journées de formulation**

SCF

Villeneuve d'Ascq  
Thème : Formulation et développement durable : spécialités et produits finis.  
• <http://16journeesformulation.univ-lille1.fr>

**9-10 décembre 2014**  
**CAMURE-9**  
**9<sup>th</sup> International symposium on catalysis in multiphase reactors**

Lyon  
• [www.camure2014.fr](http://www.camure2014.fr)

**11-15 janvier 2015**  
**ISBOC-10**

**International symposium on bio-organic chemistry**  
Pune (Inde)  
• [www.iiserpune.ac.in/isboc10/isbocs.php](http://www.iiserpune.ac.in/isboc10/isbocs.php)

**22-23 janvier 2015**  
**Instrumenter et innover en chimie physique pour préparer l'avenir**

SCF

Paris  
• [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/flyerinstrumenter1.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/flyerinstrumenter1.pdf)

**25-28 janvier 2015**  
**Euro-Asia zeolite conference 2015**

SCF

Nice  
• [www.euroasia2015.org/index.php/ea/2015](http://www.euroasia2015.org/index.php/ea/2015)

**26-28 janvier 2015**  
**Foldamers 2015 symposium**

Bordeaux-Pessac  
• [www.iecb.u-bordeaux.fr/foldamers2015](http://www.iecb.u-bordeaux.fr/foldamers2015)

**4-6 février 2015**  
**JJC 2015**

FFC

**22<sup>e</sup> Journées Jeunes chercheurs**

Paris  
Thème : Biology and chemistry: a permanent dialogue.  
• [www2.sct-asso.fr/form.php?langue=french&cle\\_menus=1187970162](http://www2.sct-asso.fr/form.php?langue=french&cle_menus=1187970162)

**5 février 2015**  
**29<sup>e</sup> Forum Horizon Chimie**

SCF

Paris  
• [www.horizon-chimie.fr](http://www.horizon-chimie.fr)

**11 février 2015**  
**Chimie et expertise Santé et environnement**

FFC

Paris  
Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.  
• <http://actions.maisondelachimie.com>

**11-12 février 2015**  
**Colloque Polymères Sport et équipements sportifs**

Clermont-Ferrand  
• [www.sfip-plastic.org/congres.php](http://www.sfip-plastic.org/congres.php)

**28 février-4 mars 2015**  
**11<sup>th</sup> Keele meeting on aluminium**

Lille  
• [www.keele.ac.uk/aluminium/keelemeetings/2015](http://www.keele.ac.uk/aluminium/keelemeetings/2015)

**2-4 mars 2015**  
**IWHC 2015**

**International workshop on the history of chemistry**  
Tokyo (Japon)  
Thème : Transformation of chemistry from the 1920s to the 1960s.  
• <http://kagakushi.org/iwhc2015>

**16-19 mars 2015**  
**CBRN - Research & innovation**

**1<sup>st</sup> International conference**  
Antibes - Juan-les-Pins  
Thème : New trends and technical challenges on CBRN (hazardous chemical biological radiological and nuclear agents).  
• [www.cbrn-conference.com](http://www.cbrn-conference.com)

**8-9 avril 2015**  
**Plant based summit**  
**European conference and exhibition for biobased solutions**

Lille  
• <http://plantbasedsummit.com>

**11-12 mai 2015**  
**JEDNC**

SCF

**Journée de l'École doctorale normande de chimie**  
Rouen  
• [pierre-yves.renard@univ-rouen.fr](mailto:pierre-yves.renard@univ-rouen.fr)

**11-12 mai 2015**  
**JNOEJC 2015**

SCF

**Journées Nord-Ouest européennes des jeunes chercheurs**  
Rouen  
• [jean-philippe.bouillon@univ-rouen.fr](mailto:jean-philippe.bouillon@univ-rouen.fr)

**17-21 mai 2015**  
**Operando V**

SCF

**5<sup>th</sup> International conference on operando spectroscopy**  
Deauville  
• [www.operando5.org](http://www.operando5.org)

**20-22 mai 2015**  
**EST 2015**

E

**Energy science technology conference**  
Karlsruhe (Allemagne)  
• [www.est-conference.com/en/home/homepage.jsp](http://www.est-conference.com/en/home/homepage.jsp)

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), rubrique **Manifestations**.

## 5<sup>e</sup> Séminaire de la SCF

Nous rappelons que la prochaine édition du forum annuel du Conseil d'administration et des responsables des entités opérationnelles (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales et clubs de jeunes sociétaires associés) se tiendra les 1<sup>er</sup> et 2 décembre prochain. Quatre thèmes sont au programme pour douze heures de discussions qui conduiront en grande partie à l'établissement de la feuille de route de la SCF pour l'année 2015 :

- Structuration,
- Adhésions,
- Communication et relations européennes,
- Positionnement de la SCF.

Tout adhérent à la SCF peut transmettre ses **remarques et propositions** aux entités opérationnelles comme au Bureau national, si possible **avant le 12 novembre 2014**, afin qu'elles soient examinées lors de la prochaine réunion du Bureau national.

## Halima Hadi remplace Marie-Claude Vitorge

Marie-Claude Vitorge nous a quittés le 30 septembre pour de nouvelles aventures plus personnelles, que le Bureau de la SCF souhaite enrichissantes et parsemées de petits et grands bonheurs. Pendant quinze ans, elle a fortement contribué au renouvellement de l'image de la SCF, puis de la SCF, auprès des adhérents, du grand public et, encore plus, auprès des jeunes.

Ses nombreuses initiatives et contributions au développement des outils de diffusion électronique (création de *SCF Info en ligne*, transformation du site Internet de la SCF, introduction des réseaux sociaux...) et d'aide aux jeunes sociétaires (bourse à l'emploi et aide à la recherche d'un travail, animations en région...), sa forte implication dans l'Année internationale de la chimie en France (site Internet, gestion administrative et financière du Comité Ambition Chimie, animations...) et ses retombées dans les années qui l'ont suivie (*Regards sur la chimie*, actions pédagogiques avec l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)) ont stimulé les échanges au sein de la SCF et contribué à la reconnaissance de notre association comme partenaire responsable au sein de la communauté scientifique française.

Enfin, son dynamisme, sa joie de vivre, son dévouement de tout instant à la cause de la chimie ont marqué plus d'un, bien au-delà des cercles des 250 rue Saint-Jacques, puis 28 rue Saint-Dominique. De tout cœur, merci Marie-Claude pour ces riches heures.

Halima Hadi, qui a travaillé avec elle pendant trois mois, lui succède : un beau défi qu'elle saura relever !

Le Bureau de la SCF

## Prix des divisions 2014

### Chimie organique

#### Prix Jeune chercheur

##### • Bastien Nay



Après des études de pharmacie, Bastien Nay obtient son doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse en 2000 (dir. J. Vercauteren). Ses travaux de thèse sur

la synthèse totale de flavonoïdes asymétriques marqués isotopiquement lui ont valu de recevoir plusieurs prix, notamment de la division Chimie organique de la SCF, de l'Académie de pharmacie et de l'American Oil Chemists Society. Il effectue alors un premier séjour postdoctoral (2001-2002) à Nottingham dans le groupe de J.S. Clark sur l'application de la réaction de métathèse d'oléfines à la synthèse de produits naturels, puis un second (2003) à l'ICSN (CNRS, Gif-sur-Yvette) dans l'équipe de Christiane Poupat sur un projet de chimie médicamenteuse autour d'un alcaloïde antitumoral marin.

Recruté au CNRS en 2004, son parcours marqué par la synthèse totale se poursuit au Muséum national d'histoire naturelle où il développe une chimie des substances naturelles « intégrative » allant du gène à la molécule et à ses effets, et de l'écologie à la synthèse organique dans une équipe qu'il dirige depuis 2007. Dans

ce cadre naturaliste, il s'intéresse aujourd'hui à la compréhension des mécanismes chimiques naturels menant à la complexité, à la diversité et à la raison d'être des métabolites « secondaires », pour mieux s'en inspirer en synthèse. Il n'a de cesse de rapprocher synthèse totale et interfaces biologiques et écologiques, convaincu que cette discipline peut résoudre des questionnements fondamentaux. Habilité à diriger des recherches depuis 2008, Bastien Nay a dirigé, codirigé ou encadré huit étudiants en thèse. Il est membre du comité éditorial de *Natural Product Reports*.

#### Prix Enseignant-chercheur

##### • François-Xavier Felpin



François-Xavier Felpin a suivi ses études à l'Université de Nantes où il a intégré l'équipe de Jacques Lebreton pour effectuer sa thèse de doctorat portant sur la synthèse

multi-étape d'hétérocycles azotés actifs sur le système nerveux central. Il a ensuite effectué un stage postdoctoral dans l'équipe de Robert S. Coleman à l'Ohio State University pour travailler sur la synthèse totale de mitomycines. Recruté en 2004 comme maître de conférences à l'Université de Bordeaux, il travaille successivement dans les équipes des professeurs Y. Landais (2004-2005) et E. Fouquet (2005-2011). Après avoir obtenu son habilitation à diriger des recherches en

2009, il est recruté comme professeur des universités à l'Université de Nantes en 2011 dans le laboratoire CEISAM dirigé par B. Bujoli (UMR 6230).

Malgré une formation en synthèse totale et chimie médicinale, les thématiques de François-Xavier Felpin se sont progressivement orientées vers la catalyse homogène et hétérogène éco-compatible. Il a notamment beaucoup travaillé sur la préparation et l'utilisation en catalyse de nanoparticules de palladium, de cuivre et d'or, adsorbées sur des matériaux carbonés. Il est aussi devenu un spécialiste de la chimie des sels de diazonium en catalyse organométallique. Plus récemment, il s'est intéressé au développement de nouvelles technologies en synthèse organique et en catalyse.

Il a reçu le prix Novatlante pour ses travaux de thèse (2004) et a été nommé membre junior de l'Institut Universitaire de France (2012).

#### Prix de thèse

##### • Loïc Stefan



Loïc Stefan a effectué ses études à l'Université de Bourgogne. Durant son master recherche en chimie moléculaire et procédés propres, il se découvre une passion

pour la chimie supramoléculaire au cours d'un stage à la Nottingham Trent University. Ce goût pour la liaison faible le conduira à rejoindre l'équipe de F. Denat et D. Monchaud (Institut de

chimie moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR 6302), d'abord en stage de master 2, puis en thèse. Soutenue en décembre 2013, cette dernière porte sur le développement et l'application de composés de type TASQ (« template-assembled synthetic G-quartet »), c'est-à-dire de molécules renfermant quatre bases d'ADN identiques, quatre guanines, capables de s'auto-assembler en une tétrade de guanines. Ces TASQ, qui ont la particularité de mimer une structure d'ADN inhabituelle, les quadruplexes, sont d'abord utilisés comme ligands de quadruplexes dans un contexte de recherche antitumorale. En parallèle, les TASQ s'avèrent être de bons catalyseurs, pouvant mimer l'action d'une enzyme naturelle, la *horseradish peroxidase*. Cette propriété a ouvert la voie à l'utilisation de ces molécules dans le domaine de la biotechnologie. Depuis décembre 2013, il effectue un stage postdoctoral à l'École polytechnique de Milan, financé par l'ERC *fold-halo*, sous la direction de P. Metrangolo. Ses recherches portent sur les mécanismes d'auto-assemblages de peptides et de protéines impliquées dans des pathologies neurodégénératives, telles la maladie d'Alzheimer ou de Parkinson. Ces travaux, toujours à l'interface entre la chimie et la biologie, s'inscrivent dans une envie toujours plus grande de concilier recherche fondamentale et appliquée.

### Prix de thèse Dina Surdin

#### • Angélique Ferry



Après avoir obtenu une licence de chimie biomoléculaire à l'Université de Montpellier 2, Angélique Ferry a poursuivi ses études par un master recherche « chimie pharmaceutique » à l'Université de Paris-Sud 11 au sein de la Faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry. Puis en stage sous la direction de Françoise Dumas (Laboratoire BioCIS, Université Paris-Sud 1), elle a effectué la synthèse totale de la (+)-subérosanone, un sesquiterpène naturel, en 19 étapes. Elle a ensuite rejoint l'équipe de D. Crich et de B. Delpech à l'Institut de Chimie des

Substances Naturelles (CNRS, Gif-sur-Yvette) pour effectuer une thèse encadrée par X. Guinchard portant sur la synthèse stéréosélective de nouveaux glycomimétiques phosphorés et azotés en position anomérique (thèse obtenue en novembre 2013). Ces travaux ont abouti au développement d'une nouvelle réaction de couplage entre une espèce de type phosphonite-borane et divers alcools et d'une réaction de double amination réductrice entre des dialdéhydes et des hydroxylamines, conduisant dans les deux cas à des espèces présentant des centres pseudo-anomériques modifiés. Elle effectue actuellement un stage postdoctoral dans l'équipe de F. Glorius (Université de Münster, Allemagne) où elle travaille au développement de nouveaux concepts pour la catalyse hétérogène.

### Chimie physique

#### Prix jeune chercheur

#### • Aziz Ghoufi



Aziz Ghoufi a obtenu son doctorat de chimie physique en 2006 à l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand). Après deux années de postdoctorat à l'Institut Français du Pétrole et à l'Institut Gerhardt de Montpellier, il rejoint l'Institut de physique de Rennes en 2008. Son travail porte sur la modélisation des systèmes hétérogènes et de fluides sous confinement nanométrique. Ses activités de recherche s'articulent autour de deux axes : i) le développement de méthodes théoriques et numériques originales permettant la modélisation multi-échelle de systèmes hétérogènes et le calcul quantitatif de propriétés macroscopiques (tension de surface, permittivité diélectrique...); ii) la compréhension des processus microscopiques contrôlant la physico-chimie des systèmes hétérogènes tels que le confinement de fluides complexes (eau, liquide ionique, cristaux liquides...) dans des matériaux nanoporeux (pore de silice, MOF, nanotube de carbone, graphène, polymère...), ou bien encore les systèmes interfaciaux liquide-vapeur, liquide-solide et liquide-liquide. Depuis son doctorat en 2006, il a écrit plus de 80 articles.

#### • Boris Le Guennic



Après l'obtention de son doctorat de chimie théorique à l'Université de Rennes 1 (2002), Boris Le Guennic rejoint successivement les groupes de J. Autschbach (Université d'Erlangen, All.), puis Université de Buffalo, E.-U.) et de M. Reiher (Université de Bonn, All.) pendant trois années. Depuis son entrée au CNRS en 2005, tout d'abord à l'ENS de Lyon puis depuis trois ans à l'Institut des sciences chimiques de Rennes, il poursuit des travaux de recherche centrés principalement sur l'utilisation de la chimie quantique à la compréhension des propriétés magnétiques et optiques de matériaux moléculaires. En particulier, tout en continuant ses travaux sur l'étude du phénomène de transition de spin, il s'est orienté récemment vers l'utilisation des méthodes *ab initio* corrélées basées sur la fonction d'onde à l'étude de l'échange magnétique et des paramètres d'anisotropie dans des composés magnétiques à base de métaux d et/ou f. En parallèle, il s'intéresse au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de sa composante dépendante du temps à la compréhension de la structure électronique de chromophores organiques et de complexes de lanthanide présentant une activité en optique linéaire et non linéaire.

Il est co-auteur de plus de 90 articles dans des journaux internationaux de premier plan.

### Prix de thèse

#### • Sylvain Clède



Les travaux de recherche de Sylvain Clède s'inscrivent dans la problématique générale de la détection en biologie. Le monde vivant est constitué d'une grande diversité de biomolécules qui ont chacune leur réponse à un stimulus extérieur. « Voir » une molécule donnée dans cet environnement complexe suppose que l'on puisse la distinguer de toutes les biomolécules endogènes. Elle doit donc comporter une signature propre, permettant de l'identifier de façon univoque. Sa thèse a consisté en la mise au point et au développement de sondes présentant des signaux spectroscopiques en dehors de tout signal cellulaire, assurant leur détection explicite. Par greffage à des molécules d'intérêt, ces dernières deviennent détectables sans que leur



### SCF'15, le congrès de la SCF

Lille, capitale de la chimie du 4 au 9 juillet 2015

#### Dates à retenir :

15 octobre-31 décembre 2014 : soumission des résumés

1<sup>er</sup> février 2015 : ouverture des inscriptions

[www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15](http://www.societechimiquedefrance.fr/congres/scf-15)

action biologique intrinsèque ne soit modifiée.

Les métaux carbonylés, de par leurs propriétés vibrationnelles et de luminescence, sont des candidats idéaux pour réaliser une imagerie bimodale cellulaire. Le fil conducteur de ce travail a été la mise au point, l'étude et l'utilisation d'un cœur rhénium tris-carbonylé  $\text{LRe}(\text{CO})_3\text{X}$  (L = pyridyl-1,2,3-triazole et X = Cl<sup>-</sup>), dit SCoMPI pour « single core multimodal probe for imaging », combinant les modalités infrarouge (IR) et de luminescence sur une structure moléculaire unique, stable en milieu biologique. Des cartes IR et de luminescence ont été réalisées sur des cellules incubées avec un dérivé SCoMPI. Leur correspondance a démontré l'intégrité en milieu cellulaire et la pertinence en tant qu'agent bimodal d'une telle unité. Il était alors possible de l'envisager comme une plateforme de spectroscopie corrélative greffable. Une première application à la détection d'un dérivé œstrogénique a mis en évidence tout son potentiel pour le traçage de biomolécules. L'étude approfondie de l'influence de substituants du ligand L sur la pénétration cellulaire de sondes SCoMPI a permis de mieux comprendre les paramètres influant sur leur internalisation. Enfin, le suivi IR/luminescence en temps réel de cette pénétration a montré l'intérêt de ces objets pour l'imagerie de cellules vivantes. Ayant démontré leur utilité au niveau cellulaire, il a été possible d'appliquer les sondes SCoMPI à des problématiques de pénétration cutanée.

Parallèlement, il a été confirmé qu'il est pertinent de considérer des rapports de bandes IR en vue de détecter des organites, sans recours à un marquage exogène. Grâce à ses nombreux atouts (faible énergie mise en jeu, pénétration accrue, signature propre à chaque fonction chimique), la spectroscopie IR est amenée à être davantage utilisée pour la résolution de problématiques biologiques.

#### • Céline Merlet



Céline Merlet a effectué sa thèse intitulée « Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux » sous la direction de M. Salanne dans le laboratoire PECSA (aujourd'hui PHENIX, UPMC Sorbonne Universités). Développer des systèmes de stockage d'énergie performants fait partie intégrante des recherches sur les énergies nouvelles. Parmi ces systèmes de stockage, les batteries et les supercondensateurs sont au premier plan. Au sein des supercondensateurs

### La plaquette de la SCF a fait peau neuve

- En version numérique : [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/plaquette-scf-sept2014\\_numerique.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/plaquette-scf-sept2014_numerique.pdf)
- En version pour impression recto-verso : [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/plaquette-scf-sept2014\\_pour-impression-rv.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/plaquette-scf-sept2014_pour-impression-rv.pdf)

**À imprimer et diffuser !**

### Création du Réseau des jeunes chimistes SCF : RJ-SCF



De gauche à droite : Pierrick Ondet (PACA), Grégory Chatel (président du RJ-SCF, Centre-Ouest, qui rejoint le Comité de Rédaction de *L'Actualité Chimique*), Marie-Aude Hiebel (vice-présidente du RJ-SCF, Centre-Ouest), Claudia Addamiano (secrétaire du RJ-SCF, Midi-Pyrénées), Camille Oger (correspondante EYCN, Languedoc-Roussillon), Maxime Rossato (Languedoc-Roussillon), Raphaël Lebeuf (Nord-Pas-de-Calais-Picardie), Audrey Diouf-Lewis (Auvergne), Gaëtan Montegut (Alsace). Photo prise par Alvaro Garcia (Rhône-Alpes). (Ndlr : tous les membres du RJ-SCF ne figurent pas sur cette photo).

Les représentants des clubs de jeunes sociétaires de la SCF se sont réunis en juillet dernier à Paris pour créer le « RJ-SCF ». Destinée aux adhérents de moins de 35 ans, cette nouvelle entité a pour but de fédérer les actions pour et avec les jeunes chimistes, qu'ils soient étudiants, doctorants, post-doctorants ou permanents dans le secteur académique ou industriel. Le RJ-SCF permettra également de fédérer au niveau national les clubs de jeunes en régions afin d'être plus visibles, notamment vis-à-vis du réseau des jeunes chimistes européens de l'EuCheMS (European Young Chemists' Network, EYCN).

• Contact : [rj-scf@societechimiquedefrance.fr](mailto:rj-scf@societechimiquedefrance.fr) - [www.societechimiquedefrance.fr/fr/rj-scf.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/rj-scf.html)

carbone-carbone, l'énergie est stockée à l'interface électrode-électrolyte par adsorption réversible des ions. Bien que performants et permettant de développer de grandes puissances, les supercondensateurs présentent une densité d'énergie relativement faible, ce qui limite actuellement leur utilisation. L'augmentation de capacité observée récemment dans les carbones nanoporeux ouvre la voie vers de nouvelles optimisations des supercondensateurs.

Comprendre les mécanismes moléculaires à l'origine de cette super-capacité est une étape nécessaire à la rationalisation des performances observées et à l'amélioration des matériaux d'électrode. Les expériences permettant de sonder les propriétés du liquide au sein de la porosité sont encore rares et la dynamique moléculaire apparaît alors comme une méthode de choix pour étudier les mécanismes de stockage au sein de ces systèmes complexes. Les simulations effectuées au cours de cette thèse présentent certaines particularités comme l'utilisation d'un modèle gros grains pour décrire l'électrolyte, et la représentation réaliste

de des électrodes grâce à l'inclusion de la conduction électronique et à l'emploi d'une structure désordonnée proche des structures expérimentales.

La détermination de la structure du liquide à l'interface électrode-électrolyte a mis en évidence l'influence du confinement et l'origine de l'augmentation de capacité. Plus précisément, le confinement empêche la formation de couches ioniques successives, présentes dans le cas d'une électrode plane, qui ont tendance à réduire l'efficacité du stockage de charge. Les simulations moléculaires permettent également d'étudier les phénomènes de désolvatation au sein de la structure poreuse du carbone et de corrélérer l'efficacité du stockage de charge avec le degré de confinement des ions. La dynamique moléculaire fournit ainsi une interprétation microscopique aux observations macroscopiques réalisées sur les supercondensateurs.

Céline Merlet effectue actuellement un postdoctorat sur le stockage électrochimique de l'énergie à l'Université de Cambridge dans le groupe de C. Grey en collaboration avec D. Frenkel.

# Les réactions solide/gaz

## II. Réactions d'un solide avec un gaz, solide A + gaz → solide B

Ce type de réaction se trouve couramment dans les traitements thermochimiques des métaux comme l'oxydation, la cémentation et la carburation, ainsi que dans les traitements CVD [1] en électronique. Ces sujets ne seront pas traités ici ; nous aborderons le cas d'un grain A poreux se transformant en un autre grain B ayant la même taille que A.

*A priori*, l'addition d'un gaz à un solide A va conduire à un produit B dont le volume molaire est supérieur à celui de A. D'une façon générale, on constate que si l'empilement initial du grain A n'a pas une porosité suffisante pour accommoder cette augmentation de volume, il y aura conservation de la taille de A et la réaction va tout simplement s'arrêter quand le volume initial sera rempli !

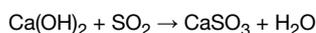
On comprend que ce processus a été peu étudié, dans la mesure où son application conduit souvent à des échecs. Nous allons examiner quelques exemples où la maîtrise de ce processus a conduit à des innovations.

### Traitement des effluents gazeux des incinérateurs ou centrales thermiques

Les émissions de fluorure d'hydrogène, de chlorure d'hydrogène, de dioxyde de soufre, etc. sont de plus en plus réglementées. Prenons à titre d'exemple le cas de l'abattement du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).

#### Avec de la chaux hydratée en poudre

À 150 °C, on a la réaction suivante :



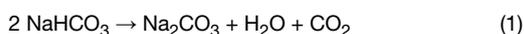
Le volume molaire de Ca(OH)<sub>2</sub> est de 45 cm<sup>3</sup>, celui du CaSO<sub>3</sub> est de 76,5 cm<sup>3</sup>. Si les cristaux d'hydroxyde de calcium se transforment en cristaux de sulfite de calcium, cela correspondrait à *minima* à une augmentation de volume de 31,5 cm<sup>3</sup>, donc de 70 %. Il faudrait donc que l'hydroxyde de calcium ait une porosité disponible de 41 % (31,5/76,5), soit un volume poreux de 0,31 cm<sup>3</sup>/g.

Si le volume poreux n'est que de 0,15 cm<sup>3</sup>/g, on ne pourra pas dépasser 50 % d'avancement de la réaction et il faudra mettre un excès de réactif pour neutraliser tout le SO<sub>2</sub>. À cet égard, les procédés à la chaux étaient réputés comme non satisfaisants du fait des excès de chaux à ajouter, de l'ordre de trois fois la stœchiométrie [2]. Dans un premier temps, les acteurs ont développé des produits à grande surface spécifique. Il y a même eu des travaux sur le développement d'un hydrate de calcium grande surface par procédé sol-gel en partant d'alcoolate de calcium [3-4] !

Mais tous ces produits avaient des volumes poreux qui ne dépassaient pas 0,1 cm<sup>3</sup>/g, jusqu'à ce que la société Lhoist développe le Spongiacal<sup>®</sup>, qui n'a pas forcément une grande surface mais un grand volume poreux pouvant atteindre 0,3 cm<sup>3</sup>/g [5] ! Ce produit permet une neutralisation totale du SO<sub>2</sub> et d'autres effluents acides, avec un excès raisonnable par rapport à la stœchiométrie.

#### Avec le bicarbonate de sodium

Solvay développe une technologie concurrente, le procédé Neutrec<sup>®</sup> [6], par addition de bicarbonate de sodium. Si on reprend le cas de la neutralisation du SO<sub>2</sub>, celle-ci se déroule selon deux réactions successives à une température supérieure à 150 °C [7] :

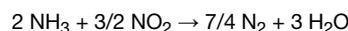


La première réaction relève des exemples de pseudomorphose abordés dans la partie I [8]. Le volume molaire du bicarbonate est de 38,18 cm<sup>3</sup> quand celui du carbonate est de 42,4 cm<sup>3</sup>. On passe donc d'un volume molaire de 73,6 cm<sup>3</sup> à 42,4 cm<sup>3</sup>. Il en résulte que la porosité (FVV [9]) du carbonate de sodium est de 43 % ; on dispose donc d'un réactif poreux.

Le sulfite de sodium a un volume molaire de 48 cm<sup>3</sup>, peu supérieur à celui du carbonate. Si on partait directement du carbonate dense, on passerait d'un volume molaire de 42,4 cm<sup>3</sup> à 48 cm<sup>3</sup>, soit une augmentation de 5,6 cm<sup>3</sup> ; il faudrait que le carbonate ait, à *minima*, une porosité de 11 % (5,6/48). Or grâce à la réaction (1), on dispose d'un carbonate de sodium qui a une porosité volumique de 43 %, donc aucun souci pour atteindre 100 % de conversion (par ailleurs, le grain de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> va se briser et donc avoir un effet bénéfique sur la vitesse de la réaction).

### Stockage des gaz par les chlorures aminés (Amminex)

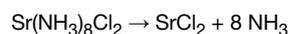
La législation sur les émissions des moteurs à combustion est de plus en plus sévère. Pour suivre les réglementations sur les émissions de NOx, particulièrement pour les diesels, des technologies appelées RCS (réduction catalytique sélective) sont mises en place selon une réaction du type :



Il faut donc une source d'ammoniac. Aujourd'hui, la technologie dominante est l'addition d'urée (Adblue<sup>®</sup> de BASF) qui se transforme en ammoniac et CO<sub>2</sub> à 190 °C. Une autre solution est d'ajouter directement de l'ammoniac, ce qui suppose d'avoir de l'ammoniac comprimé à bord du véhicule.

Une possibilité attrayante, à l'étude par la société Amminex [10], consiste à stocker l'ammoniac sous forme de chlorure de strontium octamine, Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Une mole de ce produit a un volume de 223 cm<sup>3</sup> et contient 136 g de NH<sub>3</sub>, donc une capacité théorique de stockage de 609 g/L. C'est proche du niveau de l'ammoniac liquide à 8-9 bars à température ordinaire qui est de 610 g/L. La solution d'urée d'Adblue<sup>®</sup> a une capacité d'ammoniac de 200 g/L.

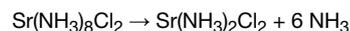
Pour libérer l'ammoniac du chlorure aminé, il suffit de chauffer à environ 160 °C, et pour régénérer le produit, il suffit de mettre le cylindre sous pression d'ammoniac à température ordinaire. Au cours du départ de l'ammoniac, on a la réaction suivante :



L'octamine a un volume molaire de 223 cm<sup>3</sup> quand celui du SrCl<sub>2</sub> est de 57 cm<sup>3</sup>. Si on décompose tout l'octamine, le SrCl<sub>2</sub> se retrouve avec une fraction volumique de solide (FVS) de 26 %, soit une porosité de 75 % !

Au-delà de 40 % de porosité, on commence à avoir des problèmes de solidité de l'édifice poreux, et à 75 %, on sort du domaine de solidité.

Amminex a, semble-t-il, choisi de rester dans l'intervalle octamine/diamine, c'est-à-dire dans le cadre de la réaction suivante :



Au cours de la décomposition, on passe d'un volume molaire de 223 cm<sup>3</sup> à 97 cm<sup>3</sup>. La porosité en fin de libération de NH<sub>3</sub> est de 56 % et la capacité de stockage de 457 g/L. D'après Amminex, la capacité de stockage est de 450 g/L.

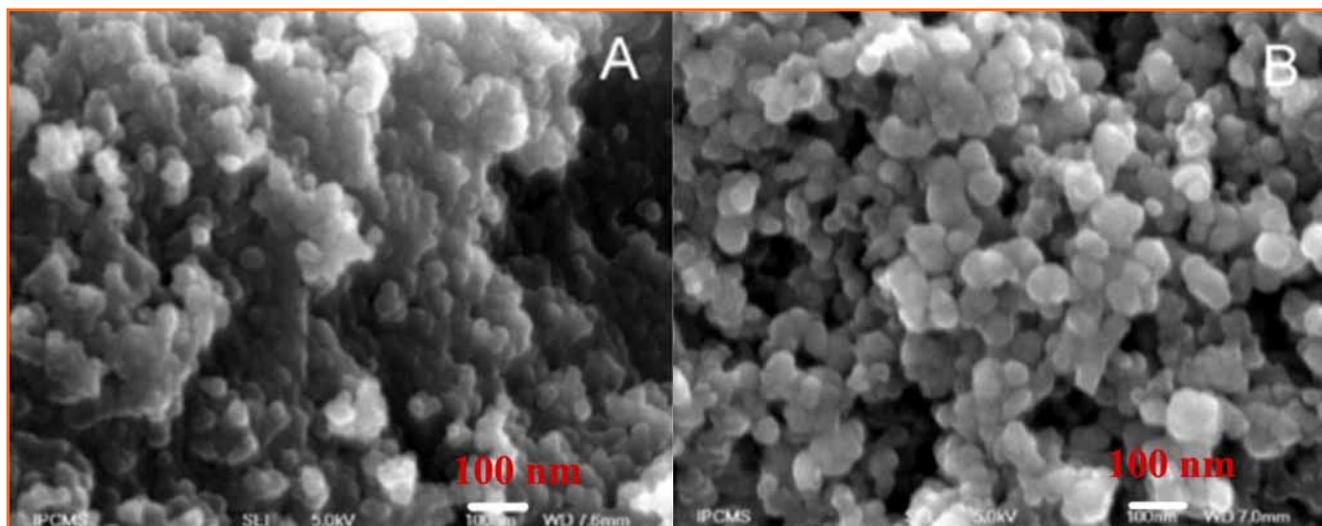


Figure 1 - Micrographies MEB de (A) noir de carbone (société Cabot) et (B)  $\beta$ -SiC correspondant, illustrant la conservation morphologique complète lors de la transformation du carbone en carbure de silicium.

## Supports de catalyseur de SiC grande surface (SICAT)

Par tradition, le carbure de silicium (SiC) est un matériau réfractaire fabriqué par réaction du sable ( $\text{SiO}_2$ ) avec du carbone à 1 500 °C. Dans les années 1995, Pechiney a pris une série de brevets sur la fabrication de  $\beta$ -SiC de grande surface. Sur la base de ces brevets a été créée la société SICAT, qui développe et produit des supports de catalyseurs à base de  $\beta$ -SiC.

Le procédé a été amélioré et est basé sur deux réactions [1] :



Il se déroule autour de 1 000 °C dans des conditions où SiO est gazeux. Le carbone a un volume molaire de  $6 \text{ cm}^3$  et le carbure de silicium de  $12,5 \text{ cm}^3$ .

Au cours de la réaction (4), il y a donc une augmentation de volume des particules élémentaires de carbone de  $6,5 \text{ cm}^3$ . Il faut ainsi un volume de vide dans le carbone supérieur à l'augmentation de volume molaire du fait de la réaction. Dans ce cas, la porosité volumique du carbone doit être supérieure à 52 % ( $6,5/12,46$ ), soit un volume poreux de  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Si la porosité du carbone est inférieure à cette valeur, la réaction risque de ne pas aller jusqu'à son terme.

Les deux photos de la figure 1 montrent la conservation morphologique du noir de carbone de grande porosité lors de sa transformation en SiC.

## Conclusion

Comment peut-on interpréter ces résultats ?

Si on s'appuie sur un modèle simplissime où l'on admet qu'un cristal réagissant avec un gaz produit un cristal de plus grand volume molaire, *a minima* il faudra que la porosité du grain initial soit suffisante pour accommoder l'augmentation de volume due à cette transformation.

On remarque que si la porosité est insuffisante, la réaction s'arrête et le grain ne « gonfle » pas. Cela peut s'expliquer simplement par le fait que le grain de départ, par définition, a une certaine solidité. Cette dernière relève de deux éléments : macroscopiquement d'une porosité volumique qui ne peut dépasser 40-50 %, et microscopiquement de l'agencement des entités constituant l'empilement.

Lors de la réaction, les cristaux du produit auront une certaine relation avec leurs précurseurs d'une part, et d'autre part, quand la surface du grain devient dense, la diffusion du gaz va devenir très lente, voire nulle, ce qui par définition stoppe le processus.

## Notes et références

- [1] CVD pour « chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur.
- [2] <http://theses.fpms.ac.be/ETD-db/collection/available/FPMSSetd-01192006-102400/unrestricted/chapitre3.PDF>
- [3] Schwarzkopf F., Hennecke H.P., Roeder A., High surface area hydrate - WUELFRAAsorb®-Commercial production and application, *Innovations and Uses for Lime*, D.D. Walker Jr, T.B. Hardy, D.C. Hoffman, D.D. Stanley (eds), ASTM STP, **1992**, 1135, p. 96.
- [4] Bestek H. *et al.*, Process for producing calcium hydroxide, brevet Rheinische Kalksteinwerke GmbH US 4636379.
- [5] Françoise O. *et al.*, Particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , brevet Lhoist WO 9714650A1.
- [6] [www.greentechbrussels.be/fr/component/sobipro/?sid=408:solvay-s-a](http://www.greentechbrussels.be/fr/component/sobipro/?sid=408:solvay-s-a)
- [7] Colle S., *Étude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acides sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène*, chap. 3, thèse de la Faculté Polytechnique de Mons, **2006**. <http://theses.fpms.ac.be/ETD-db/collection/available/FPMSSetd-01192006-102400/unrestricted/chapitre3.PDF>
- [8] Poisson P., Les réactions solide/gaz. I. Réactions de décomposition thermique, solide A  $\rightarrow$  gaz + solide B, *L'Act. Chim.*, **2014**, 387-383-389, p. 189.
- [9] Fraction volumique de vide (en %) ou  $\epsilon$  : porosité volumique (en %).
- [10] [www.amminex.com/Files/Filer/amminex/Amminex%20Presentation\\_IQPC%20conference%20on%20SCR\\_September%202011.pdf](http://www.amminex.com/Files/Filer/amminex/Amminex%20Presentation_IQPC%20conference%20on%20SCR_September%202011.pdf)
- [11] Nguyen P., Pham C., Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs, *Applied Cat. A Gen.*, **2011**, 391, p. 443.

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).

## Abonnement 2015 (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	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 102 €	<input type="checkbox"/> 107 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 410 € <input type="checkbox"/> 410 €		
Lycées	<input type="checkbox"/> 115 €	<input type="checkbox"/> 135 €	<input type="checkbox"/> 70 €			
Institutions	<input type="checkbox"/> 202 €	<input type="checkbox"/> 215 €	<input type="checkbox"/> 155 €			

\* Courriel obligatoire \*\* Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

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

- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO<sub>2</sub>, 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<sup>e</sup> 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 €
- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 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<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

### 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

- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- 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](http://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](mailto:adhesion@societechimiquedefrance.fr) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)**

# Nous créons de la chimie pour que la croissance des villes respecte la diversité des paysages.



Le secteur du bâtiment représente actuellement environ la moitié de la consommation mondiale d'énergie et de ressources. C'est beaucoup, mais ce chiffre peut être réduit grâce à une bonne utilisation de la chimie.

Nous avons développé un certain nombre de solutions qui rendent les chantiers plus respectueux de l'environnement, et les bâtiments plus durables et performants tout au long de leur cycle de vie. Ainsi, les nouveaux modes de construction permettent d'économiser les ressources de notre planète, aussi bien à court qu'à long terme.

Si nous pouvons construire mieux tout en consommant moins, c'est parce que chez BASF, nous créons de la chimie.

Pour partager notre vision, rendez-vous sur [wecreatechemistry.com/construction](http://wecreatechemistry.com/construction)

 **BASF**

The Chemical Company