

l'actualité chimique

**Le journal de la Société Chimique de France
Mai 2016 - N° 407**

JIREC 2015 : Formuler en chimie

**Et aussi :
Le biogaz et la chimie du végétal, deux filières d'avenir
Robert Corriu, magicien du silicium**



Société Chimique de France



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 ou deux experts du Comité de lecture. L'acceptation finale 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, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée)*. 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).

* Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références...), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms, fonctions (professeur, directeur de recherche...) et coordonnées (adresse postale et courriel) – préciser l'auteur correspondant – et une photographie type identité (fichier jpeg de bonne définition) de chaque auteur.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés 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.

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 8,4 cm ; deux colonnes : 17,4 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.



L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction et s'acquitter des droits éventuels.

• Notes et références :

Limiter 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 regroupées à la fin du manuscrit en **respectant le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), *La chimie est belle* (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), *3(5)* (volume en ital), p. 5 (1^{ère} page de l'article).
- [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 (éventuellement date de consultation).
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir⁽¹⁾) et regroupées en fin de manuscrit.



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

II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique. Un accusé de réception vous sera envoyé avec attribution d'un numéro de dossier à rappeler dans les correspondances ultérieures.

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 publication.

RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et » : 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 Fajerweg, TP : Xavier Bataille, Histoire de la chimie : Danielle Fauque, 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, C. Cartier dit Moulin, G. Chatel, P. Colombar, C. de Novion, J. Fournier, N. Jaffrezic, J. Livage, P. Massiani, M.T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, J. Rangapanaiken, 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

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud, présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

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. 16

© SCF 2016 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mai 2016

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2016 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 105 € - Étranger 110 €

Institutions : France 205 € - Étranger 220 €

Lycées : France 120 € - Étranger 140 €

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 : 20 € (port inclus)



Éditorial

2

Enseignement-recherche : et si small était beautiful ?, par **R.A. Jacquesy**

2

Clin d'œil étymologique

3

À propos de l'ébonite, par **P. Avenas**

3

Chroniques

4

Le biogaz, l'anti-gaz de schiste ?, par **J.-C. Bernier**

4

À propos de

6

L'épigénétique : enjeux scientifiques, éthiques et sociétaux, par **C. Monneret** et **R.A. Jacquesy**

6

Parcours de chimistes

10

Robert Corriu, le magicien du silicium

10

Industrie

13

La chimie du végétal : du biosourcé au quotidien, par **M.-T. Dinh-Audouin**

13

JIREC 2015 : Formuler en chimie

17-48

(coord. : **K. Fajerweg**, **M.-B. Mauhourat** et **A. Szymczak**)

Formuler en chimie, par **A. Szymczak**, **M.-B. Mauhourat**, **M. Vigneron**, **J.-P. Foulon** et **K. Fajerweg**

19

La formulation en chimie

La formulation aujourd'hui : une introduction, par **A. Durand**

24

Comment enseigner la formulation ?, par **V. Antzoulatos**

27

La place de la formulation dans les métiers du groupe Saint-Gobain, par **J. Douce**

30

Formulation des microémulsions : propriétés et exemples d'application, par **V. Rataj**

31

Parler, écrire, communiquer, formuler sa pensée en chimie

Usage et apprentissage des mots en chimie : difficultés, ambiguïtés, obstacles, par **I. Kermen**

34

Les cahiers de laboratoire en recherche et en formation : écrire pour communiquer, écrire pour formuler sa pensée, par **C. Barbey**, **F. Launay**, **M.-B. Mauhourat** et **J. Randon**

37

Ateliers et innovations pédagogiques

Activités expérimentales autour de la formulation : un atelier animé par deux étudiants, par **C. Malburet** et **F. Hopp**

41

Synthèse, analyse... et formulation : les trois composantes du nouveau BTS

42

Métiers de la chimie, par **M.-B. Mauhourat** et **M. Vigneron**

42

Retour sur le stage de perfectionnement en formulation à destination des professeurs du nouveau BTS Métiers de la chimie

43

Formulation d'une peinture de façade

44

Retour d'expériences sur la classe inversée en CPGE, par **J. Calafell**

45

Couleurs et matières autour d'une pédagogie innovante, par **F. Minc**

46

JIREC 2014 : La couleur

49

Bleu(s), blue(s) : chimie, art et société, par **M. Verdagner**, **F. Villain** et **V. Gadet**

49

Histoire de la chimie

54

Théophile-Jules Pelouze (1807-1867), chimiste académique et industriel, par **P. Arnaud**

54

En bref

59

Agenda

61

Actualités de la SCF

62

Un point sur

63

La miniaturisation des chaînes analytiques, par **B. Bourlon**, **F. Progent**, **J.-M. Roux** et **C. Bossuet**

63



Enseignement-recherche : et si small était beautiful ?

Les classements internationaux des universités et établissements d'enseignement et de recherche assimilés sont régulièrement l'objet de commentaires acides et, parfois, de décisions politico-pédagogiques comme les COMUE⁽¹⁾. Or les boxeurs, par exemple, boxent dans leur catégorie et non pas entre poids lourds et poids welters !

Il était donc logique qu'une structure comme le Times Higher Education (THE) crée une sous-catégorie parmi les 800 « universités » qu'elle classe chaque année et dans laquelle la France ne se situe pas très glorieusement. Un critère, qui en vaut bien un autre, est l'interclassement des vingt établissements (universités ou autres structures) accueillant 5 000 étudiants au maximum⁽²⁾. Alors la France y brille : placée juste derrière le fameux Caltech (California Institute of Technology), elle compte trois établissements parmi les cinq premiers de la liste : l'École normale supérieure de Paris (2^e), l'École polytechnique (3^e) et l'École normale supérieure de Lyon (5^e) – notons que le Japon en compte trois et les États-Unis « seulement » quatre !

Les esprits chagrins argueront que ce sont des établissements d'élite supposés financièrement bien dotés et, surtout, recrutant sur des concours très sélectifs. L'histoire en a voulu ainsi, et d'autres établissements fonctionnent sur le même principe, comme les écoles d'ingénieurs, y compris celles de la Fédération Gay-Lussac pour la chimie. On notera que les établissements étrangers bien classés peuvent être très spécialisés, comme une école d'agriculture suédoise ou la Tokyo Medical and Dental University.

Nous sommes un pays de grand rayonnement certes, mais de petite taille, et notre réseau d'établissements d'enseignement et recherche s'est construit par touches successives, les derniers venus affranchis des contraintes imposées aux universités, notamment une croissance en nombre d'étudiants qu'ils ont, d'ailleurs, remarquablement gérée dans un contexte difficile et sur une courte période.

Les raisons de la réussite des « petits » sont bien connues : les enseignants sont plus disponibles pour répondre aux étudiants ; les étudiants eux-mêmes sont moins isolés et gagnent en confiance, ils y pratiquent naturellement la confrontation fructueuse entre disciplines et les diverses facettes de la chimie y sont très présentes ! Même la Cour des comptes a reconnu que fusionner deux EPST (Établissement public à caractère scientifique et technologique) n'était pas nécessairement un gain en termes d'efficacité, mais à l'évidence une perte en matière de cohérence et de communication internes...

Particulièrement intéressant est le cas des huit Ivy League américaines, comme Harvard. Ce sont les établissements les plus anciens et qui se sont construits par ajouts successifs, depuis l'époque des Pilgrims (d'où une implantation importante sur la côte est des États-Unis), sur la base de l'évolution des sciences et avec un recrutement extrêmement (et de plus en plus) sélectif. Ce n'est pas le résultat final qui doit être un modèle, mais bien davantage comment ce résultat a été atteint. Harvard par exemple n'est pas un monolithe ; il est constitué de « succursales », comme la Harvard Business School ou la Harvard Medical School (pour les moins connues des chimistes), qui rejoignent presque le critère des « small ».

Nos universités pourraient s'en inspirer, sans céder à un élitisme contraire à nos principes républicains, dédaignés pas seulement par nos grandes écoles scientifiques, mais par l'École Nationale d'Administration par exemple qui forme l'essentiel des membres de nos cabinets ministériels et autres décideurs.

Loin du « yaka », et sans déroger à des obligations dont la noblesse doit être reconnue, il est possible d'imaginer des structures plus fédératives et plus coopératives, des « succursales » comme évoqué précédemment, jouissant d'une part réelle d'autonomie, mais échangeant leurs expériences pédagogiques et coordonnées par une instance incontestable. Combien de présidents d'université sont bridés dans leurs tentatives de réforme et même d'harmonisation, sachant qu'ils redeviendront de simples enseignants au milieu de leurs chers collègues à l'issue de leur mandat électif.

Qui imaginerait les présidents du CNRS, du CEA, de l'INRA ou de l'Inserm tributaires d'une campagne électorale auprès des cadres de leur organisme de rattachement ? Entre un centralisme colbertien et une démocratie contrainte de fait par une accumulation de règlements conçue pour assurer un égalitarisme de façade, il devrait être possible de trouver un moyen terme (avec un écart à la norme différent de zéro !). Certains regroupements d'établissements volontaires comme ParisTech ont non seulement réussi cette prouesse en respectant les spécificités de chacun, mais en constituant une force de pression auprès des administrations.

Le titre et la conclusion ne sont pas contradictoires, mais complémentaires. Exister comme un membre à part entière et reconnu comme tel, n'est-ce pas le principe même d'une nation ?

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

(1) Bernier J.-C., Les COMUE et le financement des universités, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 4.

(2) <https://www.timeshighereducation.com/student/news/worlds-best-small-universities-2016>

À propos de l'ébonite



Charles Goodyear a découvert la vulcanisation au soufre en 1839.

L'inventeur américain Charles Goodyear (1800-1860) a découvert la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel en 1839, grâce à une succession de hasards qu'il a lui-même relatés dans ses mémoires. Il s'est aperçu en outre qu'en poussant cette vulcanisation plus loin, il obtenait un matériau non plus élastique mais très dur et noir comme l'ébène, d'où son nom, *ebonite*, de l'anglais *ebony*, « ébène ». À propos de l'ébonite, c'est donc

aussi le nom du caoutchouc qui va nous intéresser, et celui de la réaction d'où tout est parti, la vulcanisation.

De la gomme élastique des Amérindiens à la gomme à effacer des Anglais

Le nom *caoutchouc* est emprunté à une langue amérindienne de l'Équateur, *coa-o-chu*, signifiant « bois qui pleure », pour désigner cette gomme élastique connue en Amérique depuis des siècles et découverte par les Européens en 1493. On a trouvé en Amazonie vers 1736 l'arbre nommé *hévée* (du quechua) qui produit le latex de polyisoprène donnant en séchant cette matière élastique nommée tantôt *caoutchouc*, tantôt *gomme*. Ce nom vient, par le latin *gummi*, du grec *kommi*, désignant toute sécrétion d'origine végétale (cf. la gomme arabique), et l'on emploie aussi *gomme* pour des usages spécialisés du caoutchouc, notamment pour la gomme à effacer, inventée en Angleterre vers 1770.

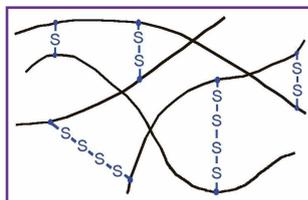
Or ce qui frappe dans le tableau qui suit, c'est justement le cas particulier de l'anglais où le nom de cette gomme à effacer, *rubber* (de *to rub off*, « effacer », de *to rub*, « frotter »), s'est imposé pour désigner le caoutchouc en toute généralité. Coïncidence : le graphite doit son nom à la mine de crayon⁽¹⁾ et le caoutchouc le doit à la gomme à crayon !

| français | espagnol | allemand | anglais |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| gomme (élastique) | <i>goma (elastica)</i> | <i>(elastisch) Gummi</i> | <i>(elastic) gum</i> |
| gomme (à effacer) | <i>goma (de borrar)</i> | <i>Radiergummi</i> | <i>rubber</i> |
| caoutchouc | <i>caucho</i> | <i>Kautschuk</i> | <i>rubber</i> |

Du dieu romain du feu et des forges à la vulcanisation

Le mot *vulcaniser* n'est pas dû à Goodyear, qui employait le verbe *to metallize*, comme pour indiquer que le caoutchouc traité au soufre devenait solide comme du métal. Mais pendant ce temps là, le chimiste anglais Thomas Hancock (1786-1865), ayant disposé d'échantillons issus de l'usine de Goodyear, étudiait aussi la réaction entre le caoutchouc et le soufre, qu'il a finalement brevetée en Angleterre fin 1843, un peu avant Goodyear aux États-Unis, d'où une controverse : la justice a donné raison à Goodyear, qui cependant ne s'est pas remis du préjudice et est mort ruiné. Et c'est dans le brevet anglais de Hancock qu'apparaît le verbe *to vulcanize*, qui a été adopté par toutes les langues. Selon le « récit personnel » d'Hancock, l'idée est venue de son ami Brockedon, à la fois artiste peintre, écrivain et inventeur, qui

l'avait aidé dans ses travaux. Brockedon se référait, avec une certaine emphase, à Vulcain, le forgeron de la mythologie et le dieu des volcans, cracheurs de soufre. Il supplantait ainsi la comparaison métallurgique de Goodyear, décidément ignoré. Notons que *vulcaniser* un caoutchouc, c'est historiquement le réticuler au soufre, puis c'est le réticuler par tout agent, même autre que le soufre (en anglais, on emploie souvent *to cure*).



La vulcanisation, donnant le caoutchouc avec un bas taux de soufre, et l'ébonite avec un taux élevé de soufre.

Dans la nature, les protéines sont d'ailleurs réticulées par les ponts $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ de la cystine, un peu comme si elles avaient été vulcanisées au soufre, si l'on ose dire.

En 1898, l'entrepreneur Franck Seiberling (sans lien avec la famille Goodyear) créera la *Goodyear Tire & Rubber Company*, dont le nom rendait hommage à celui qu'il considérait comme le père véritable de la vulcanisation. Dès 1900, il introduisait dans le logo de la société une nouvelle référence à la mythologie : le pied ailé de Mercure, un symbole de l'agilité des commerçants et des voyageurs, équipés de bons pneus !

Parmi les tous premiers producteurs mondiaux de pneus, à côté de *Goodyear*, on trouve d'autres grands noms de l'histoire industrielle du caoutchouc, comme *Bridgestone* (= *Ishibashi*), *Michelin*, *Pirelli*... et *Hankook*... Thomas Hancock ? Non, *Hankook* est juste le nom anglicisé de la Corée en coréen ! Hasard ou ironie de l'histoire ?



La *Goodyear Tire & Rubber Company* est le 3^e producteur mondial de pneus.

Épilogue et retour à l'ébonite

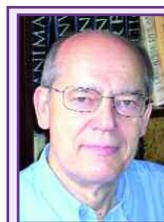
Le nom *ébène* est d'origine gréco-latine : du grec *ebenos* par le latin *ebenus*, d'où aussi l'espagnol *ébano*, l'anglais *ebony*, l'allemand *Ebenholz*... En anglais, on fait bien le lien entre



ebony et *ebonite*, mais c'est moins net dans les autres langues avec *ébonite*, *ebonita*, *Ebonit*... Ce matériau s'usine et se polit comme un bois précieux, presque mieux que l'ébène, et on l'utilise dans des applications de très haut de gamme, par exemple pour fabriquer des becs de clarinettes et de saxophones.

Bec de saxophone en ébonite (fabrication Henri Selmer Paris, le n° 1 mondial du saxophone).

(1) Cf. À propos du diamant, *L'Act. Chim.*, 2016, 406, p. 3.



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

Courriel : pier.avenas@orange.fr

Le biogaz, l'anti-gaz de schiste ?

Si vous passez un jour près de Niort, laissez-vous séduire par le marais poitevin. À Coulon, partez en ballade sur une barque plate sur les canaux, et s'il n'y a pas trop de touristes, demandez à votre guide de touiller le fond boueux avec sa perche. Avec son briquet, il enflammera les gosses bulles qui montent en surface et vous dira : « *C'est le gaz des marais.* » Ce qu'il ne vous dira pas, c'est que dès 1776, Volta l'avait identifié comme du méthane.

Un excellent rapport de l'Académie des technologies début 2016 fait le point en la matière. Le biogaz est le produit de la dégradation de matières organiques par des micro-organismes anaérobies. Il est obtenu lorsqu'on recouvre une décharge d'ordures ménagères de classe 2 en la munissant d'un réseau de récupération des émanations gazeuses qui contiennent de 35 à 65 % de CH₄. Une autre source est celle des digesteurs industriels ou agricoles, où le méthane représente de 50 à 75 % de la composition gazeuse.

Dans les installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND, classe 2), après fermeture paysagère, il y a obligation d'un réseau d'extraction du gaz. La fermentation peut durer de vingt à trente ans, mais comme le méthane a un effet de forçage radiatif 25 fois plus fort que le CO₂, il y a obligation de le brûler en torchères, mais pas de le valoriser soit thermiquement soit par génération électrique. Ce qui fait qu'en France, on recense 243 installations dont seulement 68 valorisent ce gaz. Et pourtant, l'estimation du potentiel énergétique de ces seules ISDND se monte à 7 TWh, dont 4 TWh sont récupérés. Il faut dire que même si on impose à EDF le

rachat du MWh entre 100 et 200 €, soit 4 à 5 fois le prix normal, la rentabilité n'est pas assurée et les perspectives aléatoires.

En effet, la nécessité de séparation et d'épuration du biogaz (le procédé par membrane donne un surcoût de 70 €/MWh), les obligations de tri et les directives européennes sur la réduction des déchets tendent à réduire le nombre de décharges équipées. Pour 500 installations en 1992, il n'en restait que 260 en 2008 ; même si l'objectif de 6 à 7 TWh (2,2 milliards de m³) est inscrit, il est probable qu'après 2020, la production diminuera.

À côté de ces installations, viennent les méthaniseurs de fermentation industrielle, au nombre d'environ 200 :

- 60 installations de méthanisation des boues de stations d'épuration d'eaux usées ;
- 80 installations de traitement des effluents organiques des industries agroalimentaires ou chimiques ;
- 9 pour le traitement mécano-biologique des déchets d'ordures ménagères ;
- 48 pour le traitement des effluents et déchets agricoles.

Plusieurs types de digesteurs existent : à agitation, à flux descendant, à lits de boues fluidisés... Ils utilisent plusieurs types de micro-organismes anaérobies : les bactéries psychrophiles (celles des marais), qui fonctionnent entre 15 et 25 °C ; les bactéries mésophiles (les plus courantes), qui travaillent entre 30 et 40 °C ; et les bactéries thermophiles, fonctionnant entre 50 et 65 °C, qu'on trouve dans les installations de puissance.

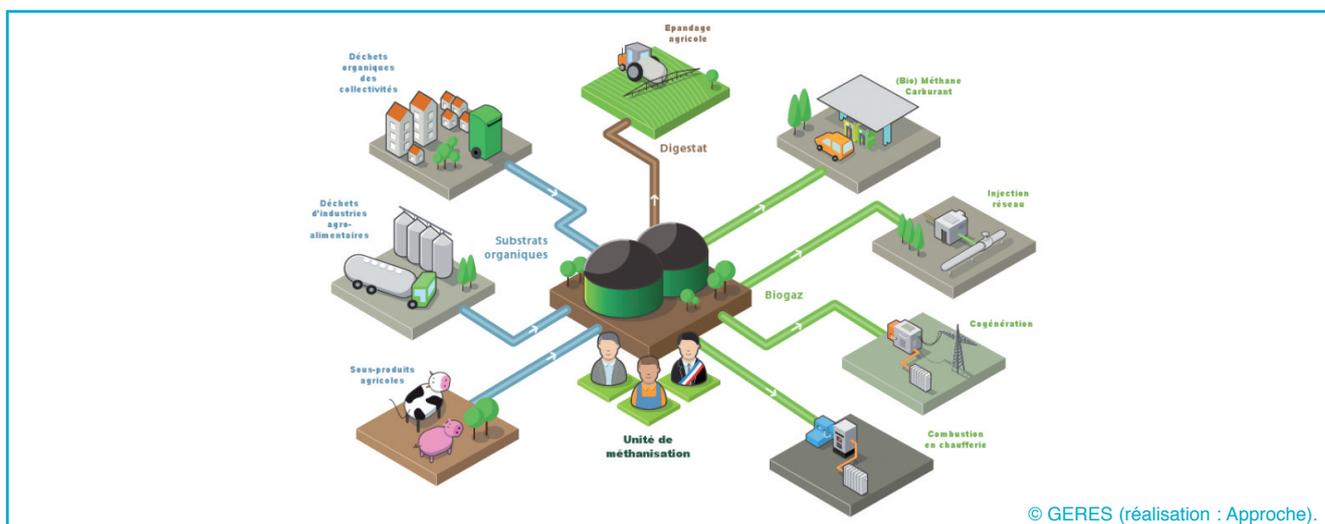
Plusieurs stades de réactions peuvent être identifiés :

- la dégradation des sucres, des protéines, des lipides, par hydrolyse avec des enzymes hydrolytiques ;
- la production d'un mélange d'acides gras par les bactéries acidogènes ;
- les bactéries acétogènes et méthanogènes qui, à partir des acides et en utilisant l'acide acétique produit, avec le CO₂ et l'hydrogène H₂, synthétisent le méthane CH₄.

Ces réactions sont instables et fragiles, et une hétérogénéité dans l'alimentation du digesteur peut inhiber la réaction et tout arrêter. Le rendement dépend beaucoup des intrants ; par exemple, par tonne de déchets de cuisine, on peut obtenir 265 m³ de méthane, alors qu'une tonne de fumier bovin n'en obtient que 45 m³. Outre la sensibilité des réactions, qui impose un tri et une préparation des alimentations des digesteurs, plusieurs freins viennent entraver leurs développements.

En France, sur les 19 500 stations d'épuration des eaux usées, seules 4 000 sont de taille suffisante pour justifier une installation de méthanisation. Comme pour les autres filières, plusieurs obstacles s'opposent à faciliter la valorisation du biogaz :

- un avis sanitaire favorable de l'ANSES pour l'injection dans le réseau gaz qui n'est possible que depuis 2014 ;
- la nécessité de séparer et purifier le gaz jusqu'à 98 % de CH₄ en éliminant à l'eau et par absorption sur amines ou technique membranaire le CO₂ et le H₂S ;
- l'élimination des siloxanes et dérivés soufrés pour la valorisation en turbines génératrices d'électricité ou carburant automobile – les siloxanes donnant la silice très abrasive pour les moteurs ;



© GERES (réalisation : Approche).

- les digestats après passage en unité de méthanisation ; les effluents liquides résiduels contiennent les composants N, P, K, assimilables aux compositions proches des engrais chimiques traditionnels. Ils restent cependant difficilement accessibles aux normes NF, bien que concurrencés par les digestats belges et hollandais qui passent allègrement les frontières.

Quel est l'avenir du biogaz ? Il figure nommément dans la loi de 2014 sur le nouveau modèle énergétique français ; le fonds Chaleur de l'ADEME et le fonds Déchets doivent y consacrer respectivement 400 M€ et 200 M€ pour financer trente usines de méthanisation et mille méthaniseurs d'ici 2020. En Europe, la France est au 4^e rang en ce domaine, assez loin de l'Allemagne qui dispose déjà de 6,7 Mtep (million tonne équivalent pétrole) de biogaz produit dans 8 000 installations, surtout sur déchets agricoles. Nous disposons d'un potentiel par an de l'ordre de 5 Mtep, alors que seuls 1 à 2 Mtep sont produits avec, comme nous l'avons vu, surtout une exploitation des déchets urbains et industriels. Le programme SYMBIOSE de l'ANR regroupe l'Ifremer, le CNRS, l'INRA et l'entreprise française Naskeo Environnement, mais est orienté surtout sur la biomasse des microalgues. Il semblerait donc que la politique nationale ne se soit pas assez tournée vers le monde agricole, alors que potentiellement nous étions bien placés.

En tant qu'ancien Ch'ti, je peux me rappeler que dans les années 1960, une robe de bure inhabituelle venait de temps en temps à Lille fréquenter l'École de chimie et l'Institut Pasteur, service microbiologie anaérobie, pour des analyses de substrats et de souches. Elle arrivait de l'abbaye du Mont des Cats qui culmine à 150 m au-dessus de la plaine flamande, où les trappistes fabriquent un excellent fromage et aussi du biogaz pour le chauffage de l'abbaye. Ils étaient alors à la pointe de la biotechnologie, qui n'a malheureusement pas diffusé dans les fermes flamandes françaises. En fait, cette « technobiologie blanche » ne produit que ce qui s'exhale dans le rumen des ruminants, et témoigne aussi du « charme indiscret de l'intestin ».



Jean-Claude Bernier
Avril 2016



31^E SALON INTERNATIONAL DES PRODUITS CHIMIQUES FINS ET DE SPÉCIALITÉ

**Chemspec
europe**

The fine & speciality chemicals exhibition

Chemspec Europe, dédié exclusivement aux produits chimiques fins et de spécialité, est un événement clé pour un public de professionnel internationaux. Les principaux fabricants, fournisseurs, et distributeurs du secteur présentent les dernières innovations de produits chimiques fins et de spécialité pour de nombreux secteurs industriels.

Trouvez de nouveaux contacts professionnels, bénéficiez d'excellentes opportunités commerciales et soyez inspirés par les dernières innovations technologiques présentées à des conférences informatives. Contribuez à transformer des idées en innovations!

EXCELLENTE CONFÉRENCE ET ATELIERS!

- Royal Society of Chemistry Symposium
- REACHReady Regulatory Services Conference
- Agrochemical Outlook Conference
- The Pharma Outsourcing Best Practices Panel

www.chemspec europe.com

1^{ER} AU 2 JUIN 2016
MESSE BASEL, BÂLE, SUISSE

Organisateurs: Mack Brooks Exhibitions Ltd

L'épigénétique : enjeux scientifiques, éthiques et sociétaux

Claude Monneret et Rose Agnès Jacquesy



Deux jumeaux homozygotes ne sont jamais parfaitement identiques.
Portrait des jumeaux Raevis (Santa Fe, 1898).

Le terme épigénétique a été, dans son acception moderne, employé pour la première fois par Conrad Waddington en 1942 [1]. On peut résumer son approche par une recherche des mécanismes par lesquels le génotype (c'est-à-dire l'ensemble des gènes d'un organisme) produit le phénotype (l'ensemble de ses caractéristiques morphologiques et fonctionnelles). Depuis, l'épigénétique est essentiellement étudiée comme un phénomène moléculaire [2], pour une grande part chimique [3], et concerne l'ensemble des phénomènes à l'origine de changements de l'expression des gènes qui ne sont pas dus à des modifications de la séquence d'ADN. Ces phénomènes épigénétiques se maintiennent au cours des divisions cellulaires.

Nous savons en effet que chacune de nos cellules contient l'ensemble de notre patrimoine génétique : 46 chromosomes hérités de nos parents, sur lesquels on compte environ 25 000 gènes. Mais si toutes nos cellules contiennent la même information, elles n'en font visiblement pas toutes le même usage : une cellule de la peau ne ressemble en rien à un neurone, une cellule du foie n'a pas les mêmes fonctions qu'une cellule du cœur... De même, deux jumeaux homozygotes qui partagent le même génome ne sont jamais parfaitement identiques. Ils deviennent de plus en plus différents à mesure qu'ils vieillissent, et leur évolution n'est pas indépendante de leur environnement pris au sens large, dont malnutrition ou maltraitance.

Conséquences de l'épigénétique

Malgré la multiplication des études au cours des dernières décennies, les données actuelles ne permettent pas encore de mesurer à quel point l'environnement influence l'épigénome (l'ensemble des marques épigénétiques) en modifiant l'expression de nos gènes, et en influençant ainsi nos caractéristiques comportementales, notre santé, etc.

L'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST) a organisé deux réunions d'experts sur le sujet en 2015 pour mieux définir le champ d'application de l'épigénétique et ses conséquences en matière scientifique et juridique (*vide infra*).

Une première question fondamentale concerne l'hérédité transgénérationnelle de ces caractères acquis pour en faire des caractères innés... Cette transmission est avérée chez de nombreux organismes, notamment les plantes. Par contre, elle n'est pas totalement démontrée chez les mammifères (dont l'homme). En effet, une forme de reprogrammation de l'épigénome a lieu juste après la fécondation et durant la gamétogenèse : il s'agit d'une « mise à zéro », les marques épigénétiques étant alors effacées. Le phénomène serait médié au travers de la méthylation et de l'acétylation de la chromatine (l'ensemble ADN-histone) et ferait intervenir des ARN non codants régulateurs (*vide infra*).

L'épigénétique, comment ça marche ?

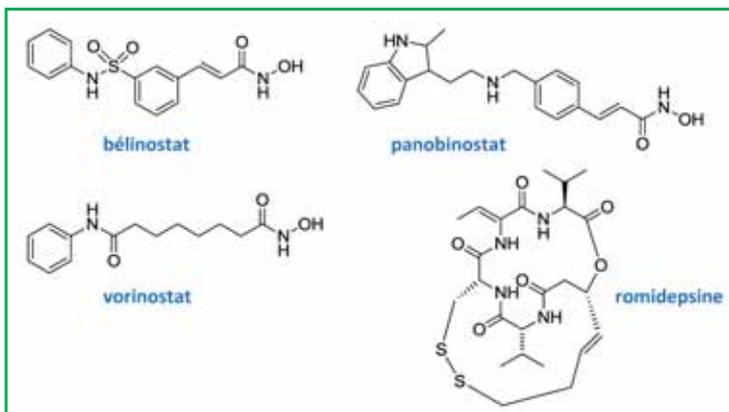
Malgré la prudence encore et toujours nécessaire, l'épigénétique s'attache donc à comprendre le mécanisme des différenciations qui ne font pas intervenir de changement dans la séquence d'ADN, et à rechercher des molécules, nouvelles ou non, pouvant interférer dans ce processus et servir d'« épimédicaments ».

Les études menées sur de petits mammifères démontrent qu'un mécanisme un peu compliqué est à l'œuvre, faisant intervenir les chromosomes X de chacun des deux parents. Alors que les cellules des mâles comptent un seul chromosome X (accompagné d'un chromosome Y), celles des femelles en portent deux. Si les gènes des deux exemplaires du chromosome X s'expriment au cours du développement, l'embryon meurt très vite. Ce mécanisme intervient très tôt dans le développement embryonnaire et reste stable tout au long des divisions cellulaires. Il fait intervenir la mise sous silence d'un des deux chromosomes X dans les cellules femelles. Toutefois, ce n'est pas toujours le même chromosome X qui sera éteint dans les cellules de l'embryon précoce. Ainsi, dans l'organisme femelle, une partie des cellules exprime les gènes du chromosome X d'origine maternelle, l'autre ceux du chromosome X d'origine paternelle [4].

De multiples études montrent que les soins apportés par les mères à leurs nourrissons ont un impact épigénétique. Certains gènes du cerveau des bébés se trouvent alors verrouillés (ou déverrouillés) avec des effets positifs sur toute la vie de l'enfant. L'absence de soins maternels a un effet contraire sur sa santé et son comportement.

Épigénétique et cancers

En ce qui concerne les cancers, les méthylations aberrantes de gènes suppresseurs de tumeur étant considérées comme des événements oncogéniques, des inhibiteurs



Inhibiteurs d'histone désacétylase commercialisés.

spécifiques de ces processus peuvent être envisagés dans un but thérapeutique. C'est ainsi que deux catégories d'inhibiteurs épigénétiques sont disponibles et/ou en cours d'évaluation clinique.

Les histones acétyltransférases (HAT) et les histones désacétylases (HDAC)

Elles semblent jouer un rôle dans le développement de nombreux cancers en induisant l'activation d'un mauvais groupe de gènes. Le rajustement de l'équilibre HDAC/HAT est une stratégie antitumorale prouvée et a mené au développement d'une famille de médicaments appelés les inhibiteurs de HDAC (HDACi), actuellement en tête de liste des anticancéreux. En rétablissant l'expression de gènes critiques, inactivés du fait de signaux épigénétiques erronés, cette approche ouvre une voie prometteuse dans la thérapie anticancéreuse par la modulation du profil d'expression génique et, donc, du phénotype des cellules tumorales [5].

Les inhibiteurs d'histone désacétylase mis sur le marché sont le SAHA (acide subéranilohydroxamique) ou vorinostat approuvé aux États-Unis par la FDA en 2006 et par l'Agence européenne du médicament (EMA) comme « médicament orphelin » (utilisé pour des maladies rares) en 2004 sous le nom de Zolinza®, pour le traitement des lymphomes cutanés à cellules T [6]. Le laboratoire Merck Sharp & Dohme Corp. qui l'a développé a officiellement notifié au Comité des médicaments à usage humain (CHMP) son souhait de retirer sa demande d'autorisation de mise sur le marché [6]. Au moment du retrait de la demande, l'avis du CHMP était que les bénéfices du vorinostat MSD n'avaient pas été suffisamment démontrés et n'étaient pas supérieurs aux risques identifiés, à savoir des embolies thromboemboliques (problèmes causés par la formation de caillots dans les vaisseaux sanguins).

Le second médicament inhibiteur de HDAC est la romidepsine. Commercialisé sous le nom d'Istodax® en 2009, ce composé a une structure totalement différente. Il s'agit d'un depsipeptide naturel isolé de *Chromobacterium violaceum*, initialement développé par Gloucester Pharmaceuticals (devenu Astellas Pharma) et repris aujourd'hui par Celgene. L'Istodax® a été désigné comme médicament orphelin fin 2005 pour le traitement du lymphome périphérique à cellules T (ganglionnaire, extraganglionnaire et leucémique/disséminé). Par contre, l'EMA a refusé son autorisation de mise sur le marché en 2012, suivant en cela l'avis du CHMP : celui-ci avait constaté que si l'étude principale montrait bien que le médicament avait une activité antitumorale en termes de réponse des patients au traitement, il n'était

comparé à aucun autre traitement. En conséquence, cela n'avait pas permis au comité de conclure à son bénéfice clinique en termes de survie globale (durée pendant laquelle les patients ont vécu) ou de survie sans progression (durée pendant laquelle les patients ont vécu sans aggravation de leur maladie).

Deux autres composés, dérivés de l'acide hydroxamique, sont venus s'ajouter en 2014 et 2015 : le béliostat (ou PXD101, Beleodaq®) et le panobinostat (Farydak®), dont les indications thérapeutiques sont respectivement dans le traitement de patients atteints de lymphomes T périphériques [7] et du myélome multiple [8].

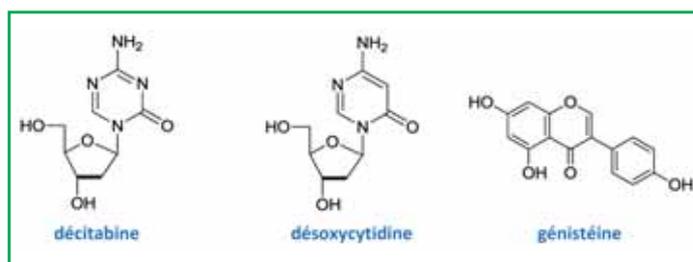
Les agents inhibant la méthylation de l'ADN (inhibiteurs des ADN méthyltransférases ou DNMTi)

La décitabine, ou 5-aza-2'-désoxycytidine (Dacogen®), est un médicament développé par Janssen-Cilag et utilisé en Europe depuis 2012 dans le traitement de la leucémie aiguë myéloïde. Il s'agit d'un analogue de la 2'-désoxycytidine qui inhibe les méthyltransférases de l'ADN, entraînant une hypométhylation du promoteur du gène qui peut résulter en une réactivation des gènes suppresseurs de tumeur, une induction de la différenciation cellulaire ou une sénescence cellulaire suivie d'une mort cellulaire programmée [9].

Un essai a permis tout récemment d'observer l'effet positif de la décitabine chez des personnes atteintes de cancers induits par des virus (cancers du col de l'utérus et certains cancers ORL dont ceux du nasopharynx). Les premiers résultats encourageants justifient l'annonce d'un essai international de phase II dont le volet français est coordonné par le Dr Le Tourneau [10].

Une approche novatrice de l'étude de phase I-II, dite DEC-GEN, réalisée à Montréal (Canada) réside dans l'action épigénétique de deux médicaments utilisés en combinaison, à savoir la décitabine et la génistéine, dans le traitement de tumeurs solides et leucémies réfractaires ou récidivantes de l'enfant. La génistéine est une isoflavone naturelle présente dans le soja, dont la consommation entrainerait une incidence diminuée du cancer de la prostate. Les deux molécules agissent en synergie pour reprogrammer les cellules cancéreuses et en stopper la progression, plus précisément en ciblant des altérations épigénétiques telles que l'hyperméthylation de l'ADN, laquelle réprime les gènes suppresseurs de tumeurs [11].

Outre ces inhibiteurs nucléosidiques, à côté de la génistéine, un certain nombre d'inhibiteurs non nucléosidiques ont été rapportés dans la littérature, dont des substances naturelles comme la (-)-épigallocatechine-3-O-gallate, la nanaomycine A, l'acide laccaïque, la sinéfungine ou encore le resvératrol. Au rang des molécules synthétiques, il faut citer la procaine, le SGI-1027 ou encore la 3-chloro-3-nitroflavanone. Toutefois, aucun de ces derniers inhibiteurs n'a fait l'objet d'études cliniques à ce jour.



Inhibiteurs de méthylation de l'ADN et 2'-désoxycytidine.

Les ARN non codants (ARNnc) régulateurs

Chez les eucaryotes supérieurs, les ARNnc régulateurs (qui ne sont pas traduits par la formation d'une protéine) contrôlent l'expression des gènes, l'établissement des domaines chromatiniques et la stabilité du génome. De plus en plus de données suggèrent qu'ils joueraient un rôle central dans la formation du cancer et dans la différenciation cellulaire comme le montrent plusieurs publications récentes [12-14].

Ces ARNnc régulateurs peuvent être classés en deux catégories en fonction de leur taille : les petits ARN interférents (siRNA), qui contrôlent l'expression des gènes et la ségrégation des chromosomes, et les grands ARNnc, qui participent également à l'inactivation fonctionnelle des gènes et ont un rôle clé dans la différenciation et le développement cellulaires. Il s'agit bien d'une régulation épigénétique. Ces mêmes longs ARN non codants pourraient être des régulateurs clés des maladies liées au vieillissement [15].

Épigénétique et maladies neurodégénératives

Les maladies neurodégénératives sont également des cibles pour des traitements épigénétiques et jusqu'à présent, ce sont principalement les inhibiteurs d'histones désacétylases (HDAC) qui sont utilisés.

Les études sur les modèles animaux ont en effet montré de façon convaincante que les HDAC étaient des cibles thérapeutiques dans le traitement de diverses maladies neurodégénératives. Ainsi, les inhibiteurs HDAC retardent souvent le début et la progression de la pathologie. À ce jour, ils ont été testés sur différents modèles animaux de maladies neuropsychiatriques telles que les maladies d'Alzheimer, de Parkinson et de Huntington.

La maladie de Parkinson est une maladie neurologique progressive dans laquelle on observe une dégénérescence des cellules nerveuses de certaines régions du cerveau. Avec l'âge, les rongeurs présentent, non seulement un taux plus élevé d'ADN méthyltransférase, mais aussi une nette augmentation de 5-méthyl cytosine et de 5-hydroxyméthyl cytosine, deux marqueurs de cette hyperméthylation de l'ADN. La concentration d'histone désacétylase 2 serait également augmentée et en relation avec les troubles de la mémoire et cognitifs en général [16].

Selon certains, les troubles psychotiques seraient associés à une modification de méthylation du génome périphérique et, en particulier, les gènes impliqués dans la formation des neurites auraient une méthylation modifiée chez les patients psychotiques avec anomalies développementales.

En 2009, l'ANR a lancé le projet EPINEP qui, globalement, devrait aider à identifier des gènes candidats impliqués dans les interactions gène/environnement ou gène/gène/environnement à l'origine des psychoses majeures [17].

Épigénétique et maladies auto-immunes

Les maladies auto-immunes (lupus, sclérose en plaques, diabète, maladie de Crohn...) représentent la troisième cause de morbidité dans les pays industrialisés après les cancers et les maladies cardiovasculaires. Toutes ces pathologies découlent d'un dérèglement du système immunitaire qui produit alors des lymphocytes et des anticorps qui attaquent les propres cellules de l'organisme comme si elles lui étaient étrangères. Une nouvelle compréhension des maladies auto-immunes semble ouvrir la voie à de nouvelles thérapeutiques car il semble établi que les facteurs épigénétiques pourraient

même avoir une plus grande importance que les facteurs génétiques.

L'importance d'anomalies épigénétiques dans le développement de l'auto-immunité a essentiellement été étudiée dans le lupus érythémateux systémique [18] et la polyarthrite rhumatoïde, les micro-ARN (*i.e.* miR-155) étant des régulateurs clés de l'activation des cellules myéloïdes [19]. D'autres travaux indiquent également l'existence de dérégulations dans d'autres pathologies, comme la sclérodermie [20]. Ici, les histones désacétylases joueraient un rôle d'immuno-modulateurs en régulant la production de cytokines, ainsi qu'en altérant l'activité et la fonction de macrophages et des cellules dendritiques.

Enjeux éthiques et sociétaux

Au-delà de l'aspect scientifique de l'épigénétique qui doit être approfondi et précisé, se posent un certain nombre de questions éthiques et sociétales. En effet, quelles sont les conditions dans lesquelles l'essor de ce domaine émergent peut être concilié avec le respect des normes éthiques et réglementaires ? Celles-ci ont fait l'objet d'un débat fin novembre 2015 organisé par l'OPECST [21]. L'une des questions posées est celle de la responsabilité des comportements individuels et/ou collectifs puisque, contrairement à notre patrimoine génétique qui est inné, l'expression d'une pathologie épigénétique est liée à des facteurs environnementaux (tabac, alcool, sédentarité, régime alimentaire, perturbateurs endocriniens...). On le voit, autant de facteurs qui peuvent conduire à responsabiliser les parents vis-à-vis de leurs enfants (mère diabétique, expositions diverses durant la vie intra-utérine, malnutrition durant l'enfance...), mais également les pouvoirs publics par devoir de solidarité sociale (exposition à la pollution par exemple). Le stress est lui aussi un facteur reconnu de pathologie épigénétique. La recherche systématique du buzz par les médias pour stabiliser, voire augmenter leur audience, en propageant des craintes très souvent excessives voire infondées (ondes électromagnétiques, OGM, produits chimiques, par exemple) font baigner la population des pays développés dans une atmosphère délétère et préjudiciable dès l'embryon comme au cours de sa croissance et de sa vie future. Ce stress bien maîtrisé par certains spécialistes de communication conduit à des raccourcis, désignant comme coupables certains produits dont l'usage est défini par l'ANSES comme non recommandés pour la femme enceinte et le bébé, et qui deviennent des épouvantails à moineaux.

Selon la philosophe Caroline Guibet Lafaye, la prise en charge de ces facteurs impliquerait de développer l'éducation pour réduire les comportements à risque, limiter les expositions, d'entreprendre des changements en matière alimentaire, de développer le conseil pré-conceptionnel, de procéder à de nouveaux dépistages génétiques pour identifier les individus à risque de façon précoce au cours de leur vie, d'améliorer les diagnostics, l'identification de la maladie et des symptômes, en utilisant notamment de nouveaux biomarqueurs permettant de détecter des expositions passées ou présentes, de développer de nouvelles thérapeutiques ciblant les cellules épigénétiquement défectueuses. Ces dispositifs contribueraient alors à enrayer le risque de la transmission intergénérationnelle de modifications épigénétiques néfastes, voire à améliorer la santé des populations concernées par ces modifications [22]. Toujours selon elle, « *La lutte contre les formes de désavantages épigénétiquement transmises relève d'une responsabilité politique plutôt*

qu'individuelle. L'éclairage porté aux effets de styles de vie ou des comportements alimentaires ne doit pas servir d'argument, ni de dérivatif au fait que l'inégale répartition des coûts et bénéfices sociaux a des incidences inégalitaires sur la santé des groupes, composant la société. »

Conclusion

L'évolution parfois parallèle, parfois divergente de certains « vrais » jumeaux, ayant donc des génomes identiques mais soit élevés dans deux environnements différents ou dans une même famille, a éveillé l'intérêt des biologistes, d'abord seuls impliqués dans cette nouvelle science, l'épigénétique, qui n'est pas en opposition avec la génétique, mais en constitue un prolongement et un enrichissement. L'analyse des mécanismes à son origine, puisque son effet est réversible, peut-être transgénérationnel, a permis la recherche de processus capables de combattre le phénomène et les pathologies associées sur la base de nouveaux paradigmes. Comme souvent dans le domaine de la santé, les aspects éthiques et sociétaux deviennent rapidement incontournables. Il est en effet très difficile de définir le degré de toxicité d'un déterminant environnemental (sauf alcoolisme, tabagisme, drogue...), l'« exposome » (polluants, médicaments, facteurs sociaux...) écrivent certains médecins. Il est encore plus difficile de définir la responsabilité éventuelle des parents, de l'État, et de peser le poids des stress accumulés dans une vie en évolution rapide, tant dans son choix de vie que dans les conditions imposées par la société. Développer le sens critique de nos enfants et de nos concitoyens, semble être, porté par une éducation adaptée, la seule approche raisonnable.

Références

- [1] Waddington C.H., Genetic assimilation of the bithorax phenotype, *Evolution, Int. J. Org. Evol.*, **1956**, *10*, p. 1.
- [2] Riggs A.D., X inactivation, differentiation, and DNA methylation, *Cytogenet. Cell Genet.*, **1975**, *14*, p. 9 ; Holliday R., Pugh J.E., DNA modification mechanisms and gene activity during development, *Science*, **1975**, *187*, p. 226.
- [3] Jacquesy R.A., L'épigénétique, un territoire à conquérir pour les chimistes, *L'Act. Chim.*, **2016**, *406*, p. 2.
- [4] www.inserm.fr/thematiques/genetique-genomique-et-bioinformatique/dossiers-d-information/epigenetique
- [5] Okamoto I. *et al.*, Epigenetic dynamics of imprinted X inactivation during early mouse development, *Science*, **2004**, *303*(5658), p. 644.
- [6] Duvic M., Dimopoulos M., The safety profile of vorinostat (suberoylanilide hydroxamic acid) in hematologic malignancies: a review of clinical studies, *Cancer Treat. Rev.*, **2016**, *43*, p. 58.
- [7] Lee H.Z. *et al.*, FDA approval: belinostat for the treatment of patients with relapsed or refractory peripheral T-cell lymphoma, *Clin. Cancer Res.*, **2015**, *21*(12), p. 2666.
- [8] Greig S.L. *et al.*, Panobinostat: a review in relapsed or refractory multiple myeloma, *Target Oncol.*, **2016**, *11*(1), p. 107.
- [9] Malik P., Cashen A.F., Decitabine in the treatment of acute myeloid leukemia in elderly patients, *Cancer Manag. Res.*, **2014**, *6*, p. 53.
- [10] Communication particulière.
- [11] www.nouvelles.umontreal.ca/recherche/sciences-de-la-sante/20151026-premiere-mondiale-en-cancers-pediatriques-au-chu-sainte-justine.html
- [12] Zhang R. *et al.*, Non coding RNAs in thyroid cancer, *Endocr. Pathol.*, **2016**, *27*(1), p. 12.
- [13] Meryel-Figuières M. *et al.*, An overview of long-non coding RNAs in ovarian cancers, *Oncotarget*, **2016**, doi : 10.18632/oncotarget.8089.
- [14] Inamura K, Ishikawa Y. MicroRNA in lung cancer: novel biomarkers and potential tools for treatment, *J. Clin. Med.*, **2016**, *5*(3), p. 36.
- [15] Lardenoije R. *et al.*, The epigenetics of aging and neurodegeneration, *Prog. Neurobiol.*, **2015**, *131*, p. 21.
- [16] Wu H. *et al.*, Critical link between epigenetics and transcription factors in the induction of autoimmunity: a comprehensive review, *Clin. Rev. Allergy Immunol.*, **2016**, PMID : 26969025.
- [17] www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-08-MNPS-0007
- [18] Somer E.C., Richarson B.C., Environmental exposures, epigenetic changes and the risk of lupus, *Lupus*, **2014**, *23*(6), p. 568.
- [19] Tulusso B. *et al.*, Biomolecular features of inflammation in obese rheumatoid arthritis patients: management considerations, *Expert Rev. Clin. Immunol.*, **2016**, *22*, p. 1.
- [20] Makino T., Jinnin M., Genetic and epigenetic abnormalities in systemic sclerosis, *J. Dermatol.*, **2016**, *43*(1), p. 10.
- [21] Les enjeux éthiques et sociétaux de l'épigénétique, OPECST, Audition publique, 25 novembre 2015, Assemblée nationale.
- [22] Guibet Lafaye C., L'épigénétique : pour de nouvelles politiques de santé ?, *Humanistyka i Przyrodoznawstwo*, **2014**, p. 4.



C. Monneret

Claude Monneret

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

Rose Agnès Jacquesy

est rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique***.



R.A. Jacquesy

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.

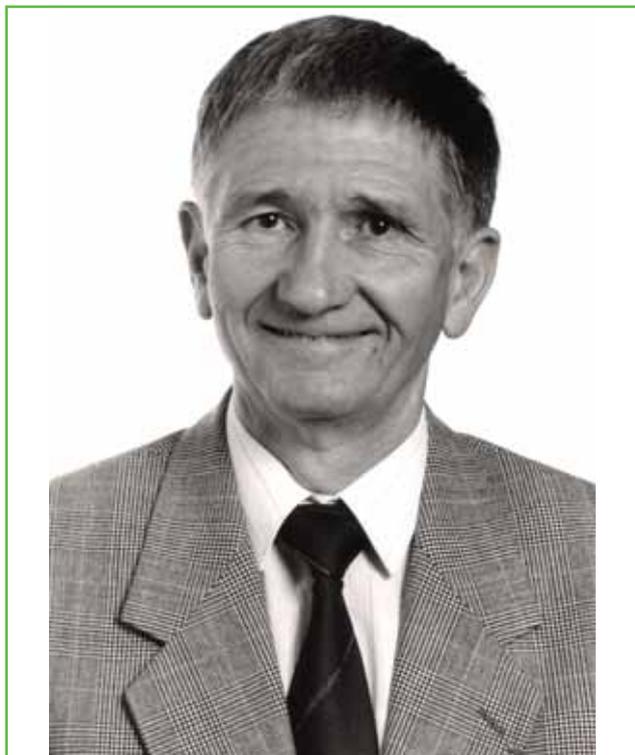
Courriel : claudemonneret@curie.fr

** SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

Courriel : redac-chef@lactualitechimique.org



Robert Corriu, le magicien du silicium



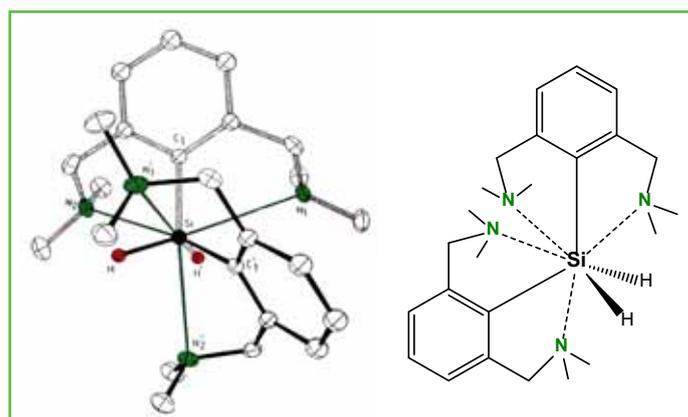
Robert Corriu en 1996.

Photo aimablement fournie par Catherine Foucou, DR.

Robert Corriu (1934-2016), fils d'un menuisier-ébéniste, naquit en terre catalane, dont il chérissait les paysages et dont il portait haut et fort l'accent et la joie de vivre. Infatigable, passionné, créatif, il a illuminé son environnement professionnel par son humanité, sa passion de la chimie et son sens de l'humour.

Son parcours, jalonné de multiples distinctions nationales et internationales, est singulier en ce sens qu'il a subodoré très tôt les potentialités du silicium – si différent du carbone quoique juste en dessous dans la même colonne du tableau de Mendeleïev et plus connu des physiciens du photovoltaïque que des chimistes –, pour en faire un outil chimique dont il fut l'inspirateur et le héros. Rien cependant d'un labourage obsessionnel d'un filon, mais une curiosité toujours en éveil et une capacité remarquable à renouveler son inspiration tout en étant « silicium d'abord, silicium encore, mais toujours nouveau ». Si Antoine Laurent de Lavoisier est universellement connu comme « le premier chimiste » grâce à son « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* », Robert Corriu aurait pu l'être grâce à cette maxime : « *Rien ne se perd, tout se transforme pour créer !* » C'est au dos de centaines d'enveloppes, de bouts de papiers ou de tout ce qui pouvait recevoir son écriture petite et difficilement déchiffrable qu'il griffonnait notes, équations et références. Quant au tableau de son bureau...

Il fit un séjour de quelques années à l'Université de Poitiers (1964-1969) dont tous les « pictaves » locaux de souche ou importés se souviennent, et où il portait en bandoulière la méfiance du vert du Poitou et la nostalgie de ses cailloux nats, qu'il trompait en arpentant les gravières et autres secteurs « miniers », dont il revenait chargé de fossiles. C'est durant cette période qu'il s'oriente vers la chimie du silicium, voulant notamment comprendre pourquoi et comment ses réactions de substitutions nucléophiles ont lieu en conservant ou en inversant la configuration du silicium tétraédrique et très rarement avec racémisation. Il montre que ce dernier processus fait intervenir des intermédiaires dans lesquels le silicium prend une coordinance cinq ou six, ouvrant la voie d'une chimie très riche des espèces hypervalentes du silicium. En fait, la coordination huit a même été atteinte mais au-delà n'a pas été possible en dépit de son enthousiasme pour forcer les limites de « l'hypercoordination » du silicium jusqu'à la valeur de douze qu'il considérait comme atteignable.



Silicium octacoordonné avec quatre liaisons de coordination entre l'azote (en vert) et l'atome de silicium.

Soutenu au niveau national par le CNRS et localement par ses anciens collègues dont André Casadevall (père des IUT), il fonde à Montpellier le Laboratoire de Chimie des Organométalliques, pépinière de la chimie organique française du silicium, qui confortera sa notoriété internationale. Ses travaux sur la stéréochimie dynamique et la réactivité des composés hypervalents constituent l'une de ses contributions majeures : mise en évidence des processus d'isomérisation des entités pentacoordonnées, isolement de structures originales, à coordinance sept et huit, de cation siliconium, stabilisation d'espèces à basse valence par coordination intramoléculaire, rapprochant la chimie organique du silicium de celle du phosphore et non du carbone.

Au même moment, il enrichit la chimie du silicium avec la chimie des métaux de transition, qui connaît alors de nombreux développements, en s'intéressant à la chimie de



Robert Corriu à Kyoto (Japon) en 1982 comme professeur invité par la Société Japonaise de Promotion de la Science (JSPS). Assis de gauche à droite : T. Hayashi, M. Ishikawa, R. Corriu, M. Kumada, K. Tamao. Photo aimablement fournie par Koehi Tamao, DR.

coordination du ligand silyle et à l'activation catalytique des silanes (liaison à trois centres dans les complexes de manganèse, réduction et couplage catalysés par les complexes de nickel et titane, catalyse asymétrique). La réaction de couplage croisé entre un réactif de Grignard alkyle ou aryle et un dérivé halogéné aryle ou vinyle catalysé par des complexes de nickel, qu'il publie simultanément et de façon indépendante aux travaux de l'équipe japonaise de Makoto Kumada en 1972, marque un jalon et un nouvel élan (couplage de Kumada-Corriu apparenté au couplage C-C catalysé par des composés du palladium).

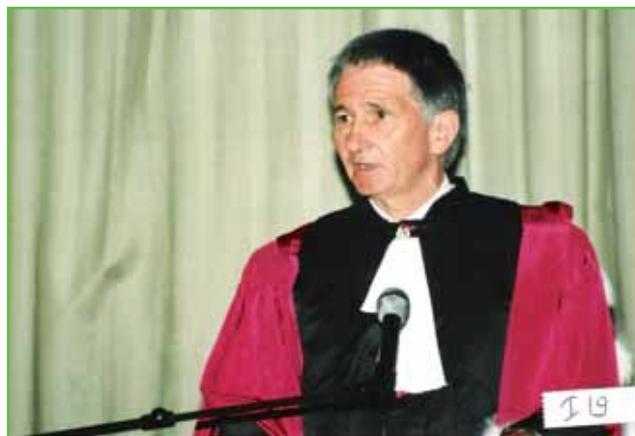
On doit à Robert Corriu d'autres exemples, multiples, de son imagination et de son sens du concret, de méthodes originales pour la synthèse organique : réaction de réduction et de condensation *via* l'activation nucléophile des liaisons silicium-hydrogène, silicium-oxygène, silicium-azote... ; activité catalytique des ions fluorures vis-à-vis des substitutions nucléophiles sur le silicium (un exemple jusque-là paradoxal d'assistance nucléophile à la substitution nucléophile), toujours bien utile pour la déprotection des fonctions alcools ; la préparation, à partir de silice, d'organosilanes, dans des conditions douces (chimie verte avant la lettre), etc., c'est encore lui. Comme le furent ses approches de la stabilisation d'entités siliciées réactives dans la sphère de coordination des métaux de transition. Il a ainsi développé la chimie de coordination des siloles, analogues siliciés de cyclopentadiène à l'origine d'applications dans des domaines aussi divers que les OLED (« organic light emitting diode »), les dispositifs OPV (« organic photovoltaics »), la détection d'agents chimiques ou l'imagerie médicale.

L'esprit toujours en éveil et tout aussi intéressé par la recherche et les conditions pratiques de sa mise en œuvre, il initia, en 1986, avec Rhône-Poulenc et l'aide du CNRS, une unité mixte de recherche (UMR), à l'origine dénomination d'un laboratoire associant à égalité organismes publique et privé avant de devenir plus tard le label d'un laboratoire résultant d'associations plus variées. Ce Laboratoire des Précurseurs Organométalliques de Matériaux lui ouvra de nouvelles perspectives thématiques : la chimie des matériaux à base de silicium à haute performance thermomécanique, la préparation de fibres de faible diamètre permettant le tissage pour des applications aérospatiales. Les concepts de la

chimie moléculaire amèneront très naturellement Robert Corriu aux procédés sol-gel en proposant de nouvelles voies pour élaborer des matériaux oxydes dans des conditions non hydrolytiques originales ou pour construire de nouvelles architectures hybrides organique/inorganique, et à collaborer avec les physiciens sur les nanosciences. Après tout, comme il aimait à rappeler, l'échelle « nano » n'était-elle pas le quotidien du chimiste ? D'ailleurs pour lui, ce n'était pas seulement une histoire de taille ; il avait sa propre définition d'un nanomatériau : les groupements fonctionnels devaient être parfaitement agencés les uns par rapport aux autres et seuls les chimistes possédaient les outils nécessaires pour les concevoir.

L'activité du Laboratoire Chimie moléculaire et Organisation du Solide, qu'il dirige à partir de 1996, s'est ainsi centrée sur l'élaboration de matériaux hybrides par des méthodes de « chimie douce » particulièrement adaptées à la synthèse de solides hors équilibre thermodynamique, en particulier les matériaux hybrides organique/inorganique structurés à l'échelle nanométrique et à porosité ouverte et organisée. Il est ainsi devenu l'un des pionniers des matériaux fonctionnels hybrides, notamment par sa contribution à l'émergence des organosilanes pontants comme précurseurs moléculaires de silices hybrides fonctionnalisables à façon, exploitant leurs propriétés d'auto-assemblage. Une nouvelle famille de silices hybrides mésoporeuses, les PMO (« periodic mesoporous organosilicas »), est exploitée dans divers domaines d'application : catalyse, séparation, séquestration/encapsulation de petites molécules, nanomédecine, etc. Dans ce dernier domaine, soulignons le succès récent d'une jeune équipe de chercheurs issus de son laboratoire dans la synthèse de nano-PMO utilisées dans la délivrance de principes actifs par stimuli externe au sein même des cellules cancéreuses.

Ce contrôle de l'architecture à l'échelle nanométrique est aujourd'hui un enjeu majeur dans la construction de matériaux « avancés », qu'il s'agisse de générer une propriété « collective » (par exemple de conduction ionique) ou d'améliorer l'accessibilité de sites fonctionnels (par une meilleure dispersion) et leur efficacité (des sites de topologie rigoureusement identiques plutôt qu'une distribution, par exemple pour la catalyse ou la reconnaissance moléculaire). Cet axe de recherche, autour de l'auto-assemblage et de la nanostructuration, est considéré aujourd'hui comme l'une des marques originales de la chimie des matériaux à Montpellier et trouve largement sa place dans le projet du Labex ChemISyst (2011) qui fédère la recherche des quatre UMR constitutives du Pôle Chimie Balard.



Congrès sur le silicium à Montpellier. Photo aimablement fournie par Catherine Foucou, DR.

Élu à l'Académie des sciences en 1991 et membre fondateur de l'Académie des technologies, Robert Corriu fut très attaché notamment à la première. Il y coordonna les travaux de la section de Chimie en assumant le poste de délégué de section. À la demande de Guy Ourisson, il prit une part importante dans la rédaction des nouveaux statuts de l'Académie qui seront définitivement adoptés en 2002. Il s'impliqua dans la rédaction et la coordination de *Rapports sur la Science et la Technologie* (RST). Sous son égide, fut publié en 2000 un rapport sur les systèmes moléculaires organisés, carrefour de disciplines à l'origine de développements industriels considérables. Dans ce volume, le point est fait sur l'auto-organisation des molécules induisant un ordre à longue distance à l'échelle moléculaire, influençant ainsi la chimie, la physique, l'interface avec le vivant et le génie des procédés. En 2004, ce fut le tour d'un rapport sur les nanosciences et nanotechnologies et les avancés en chimie, physique et technologies*.

Par ailleurs, dépassant le domaine de la science pure, il a démontré son attachement à nos institutions et à la démocratie en préfaçant avec Jean-Marie Lehn un ouvrage de Diana Bouayad-Amine intitulé *Passeport pour la Démocratie*. En 2008, fut publié par les éditions de l'École Polytechnique l'ouvrage *Chimie moléculaire sol-gel et nanomatériaux* avec Nguyen Trong Anh, qui l'avait d'ailleurs initié à la chimie théorique dans les années du silicium « moléculaire ».

Sur le plan local, il assumait de très nombreuses fonctions destinées à promouvoir une image dynamique et positive de la chimie, à aider les étudiants, s'impliquant dans la formation permanente et dans l'Académie des sciences et des lettres

de Montpellier dont il suivait avec régularité les travaux. Hôte sans rival lors du tricentenaire de l'Académie montpelliéraine en 2006, il « délocalisa » une session complète de travail de l'Académie nationale à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (aussi Montpellier 2, maintenant Université de Montpellier), puis au château de Castries, alors propriété de l'Académie « parisienne ». Le colloque qu'il organisa dans ce contexte sur le thème des apports récents de la science à la médecine est encore dans les mémoires. Bon vivant, il savait choisir le meilleur et s'était monté une cave exceptionnelle qu'il aimait partager avec ses amis.

Le silicium étant l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, l'horizon est largement ouvert aux scientifiques, et notamment aux chimistes, en collaboration avec les physiciens, les biologistes et les modélisateurs, pour augmenter encore les lettres de noblesse de cet élément que nous foulons au pied tous les jours. Là aussi, visionnaire en chimie, et en sciences en général, Robert Corriu aura été précurseur.

Ce document s'inspire de la notice, rédigée par un groupe de Montpelliérains dont des anciens du Laboratoire « Corriu », disponible sur le site de l'Académie des sciences. L'Actualité Chimique remercie son président pour son accord ainsi que les auteurs des documents cités [1-2].

* Rappelons à ce propos qu'avec Michel Verdaguer, il a coordonné le numéro spécial « Chimie moléculaire et nanosciences » de *L'Actualité Chimique* paru en novembre 2005.

- [1] Académie des sciences : www.academie-sciences.fr/fr/In-memoriarn/robert-corriu.html
- [2] Académie des sciences et des lettres de Montpellier : www.ac-sciences-lettres-montpellier.fr/academie_edition/sources/index.php?page=in_memoriarn_detail&id=52

<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 !



La chimie du végétal : du biosourcé au quotidien

Minh-Thu Dinh-Audouin

Résumé

La chimie du végétal est une filière dont le développement s'est considérablement accéléré depuis une dizaine d'années, et une nouvelle impulsion a été donnée avec la loi de transition énergétique pour la croissance verte promulguée en août 2015. Avec une agriculture, une industrie chimique et une recherche fortes, la France a su ancrer cette nouvelle filière sur son territoire et s'affirmer sur les marchés, prévoyant de doubler son approvisionnement en matière biosourcée d'ici 2020. Les matériaux biosourcés font maintenant partie de notre quotidien, et les citoyens commencent à mesurer les bénéfices environnementaux de ces nouveaux produits de consommation, avec par exemple les sacs en bioplastique biodégradable, désormais compostables dans nos jardins.

Mots-clés

Chimie du végétal, biomasse, produits biosourcés, agro-industrie, bioraffinerie, bioplastique.

Abstract

Plant-based chemistry: biobased materials in everyday life

Plant-based chemistry is a sector whose development has accelerated dramatically since the last decade, and a new impetus was given with the French « loi de transition énergétique pour la croissance verte » promulgated on August 2015. With a strong agriculture, chemical industry and research, France has been able to anchor this new industry on its territory and take a major part on the market, planning to double its supply in bio-based by 2020. Bio-based materials are now part of our daily, and citizens begin to measure the environmental benefits of these new consumer products, with for example bags in bioplastic biodegradable and compostable in our gardens.

Keywords

Plant-based chemistry, biomass, biobased products, agro-industry, biorefinery, bioplastic.

L'idée d'utiliser la biomasse (végétaux, bois, microalgues...) comme ressource renouvelable pour synthétiser des intermédiaires chimiques (dits produits biosourcés) n'est pas nouvelle. Mais c'est depuis une dizaine d'années que revient en force la filière « chimie du végétal », en s'installant dans nos laboratoires et notre économie [1], et son développement n'a fait que s'accélérer, porté notamment en France par l'Association Chimie du Végétal (ACDV) [2].

Quels sont les moteurs de cette nouvelle dynamique ? Il est question de développer une chimie complémentaire, voire alternative, à celle basée sur le pétrole, pour diminuer la dépendance à cette ressource fossile. La dynamique s'inscrit plus globalement dans une urgence de développer une chimie durable, avec les enjeux suivants : diminuer les émissions de gaz à effet de serre ainsi que les déchets polluants, et développer une économie circulaire avec des produits recyclables, éventuellement biodégradables. Une impulsion décisive a été donnée avec la loi de transition énergétique pour la croissance verte [3] promulguée le 17 août 2015, qui renforce les « 34 plans de la nouvelle France industrielle » et les « sept ambitions pour la France de l'innovation à l'horizon 2025 » [4], lancés en 2013.

Face à des besoins à la fois économiques, réglementaires, environnementaux et sociétaux, la chimie du végétal est une filière jeune qui mobilise un large panel d'acteurs sur toute la chaîne de valeur (agriculteurs, bioraffineurs, chercheurs, ingénieurs, consommateurs...), et donne aux entreprises une opportunité de se différencier et de se diversifier sur les marchés, et ce, de manière durable.

Premier producteur agricole de l'Union européenne, avec une agriculture structurée, et deuxième industrie chimique

européenne, la France bénéficie d'un double atout qui lui donne toute la capacité pour relever les défis de la transition. Où en sommes-nous concrètement aujourd'hui ?

Une filière bien implantée en France

La France est dotée d'un potentiel solide pour porter la filière chimie du végétal au cœur même de ses territoires, en développant depuis quelques années des pôles agro-industriels, où les activités de R & D sont menées au voisinage des richesses agricoles de nos régions. On peut citer l'Institut européen de la bioraffinerie Reims Champagne-Ardenne (*figure 1*), ou encore le pôle PIVERT [5] sur les oléagineux à Compiègne. Pour la valorisation des matières premières agricoles, la France compte des leaders mondiaux de l'agro-industrie tels que Roquette, Sofiprotéol ou Teros. Pour l'exploitation d'autres matières premières telles que les algues, on peut citer Metabolic Explorer, Deinove, Fermentalg ou Global Bioénergies.

Ce sont ainsi de nombreux emplois et métiers qui se sont ouverts, avec la création de 23 000 emplois directs en France [6], comprenant des chercheurs, des industriels, des agriculteurs et des forestiers, au sein de 32 métiers stratégiques de la chimie du végétal et des biotechnologies industrielles [7]. Un secteur plein de promesses puisque 19 000 emplois supplémentaires sont prévus d'ici 2020.

Un nouveau savoir-faire

Avec une approche résolument interdisciplinaire, l'adaptation à la nouvelle ressource qu'est le monde vivant



Figure 1 - Bioraffinerie de Pomacle-Bazancourt (Champagne-Ardenne). Les bioraffineries (34 en Europe) prennent en charge, sur un même site, la première transformation industrielle qui consiste à isoler, traiter et valoriser chacun des composants de la biomasse, en les transformant en biomolécules (sucres, lipides, protéines, lignines), pour proposer une large gamme de produits biosourcés à des industriels de la chimie, de l'agroalimentaire ou de la pharmacie.

© IAR, www.iar-pole.com

– végétaux, bois et algues – mobilise l'alliance de compétences en chimie et en biologie. La France développe depuis longtemps une recherche fondamentale forte dans ces deux disciplines scientifiques, dont il est inutile de rappeler les progrès considérables en un demi-siècle, que ce soit en chimie organique de synthèse ou en génétique, pour ne pas tout citer. Encore fallait-il allier ces deux champs très riches, et c'est chose faite grâce d'une part à un dialogue favorisé au sein des pôles de compétitivité (Axelera, Fibres-Energivie, Matikem, Pass, Xylofutur...), et d'autre part à la création de formations telles que le master « Transformation et valorisation des ressources naturelles » de l'Université Picardie Jules Verne et l'Université de technologie de Compiègne, ou encore la licence professionnelle « Agro-ressources et environnement » de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. On compte ainsi aujourd'hui une quarantaine de formations répondant aux attentes de la filière chimie du végétal, qui sont labellisées depuis 2008 par le pôle de compétitivité Industrie & Agro-ressources (IAR) [8].

Nouvelle filière, et par conséquent nouveau savoir-faire. Effectivement, pour transformer cette nouvelle ressource si diverse qu'est la biomasse en intermédiaires chimiques d'intérêt industriel, de multiples compétences sont développées. Par exemple, le secteur de l'oléochimie produit des huiles (esters), des acides, des alcools gras et de la glycérine à partir d'huiles végétales et animales, à destination notamment d'industries des peintures, lubrifiants, vernis et adhésifs. Les compétences en chimie des sucres et en biotechnologie sont mises à profit pour transformer glucose, amidon et cellulose en alcools ou acides organiques. La chimie du bois est également très riche et fait appel à une grande diversité de réactions sur des composés aromatiques fournis par la lignine. Un défi relevé donc ?

La chimie du végétal s'installe dans notre quotidien

Force est de constater que la chimie du végétal ne cesse de s'étendre sur les marchés. En 2014, les matières biosourcées telles que les huiles végétales, les amidons, le glucose ou la biomasse lignocellulosique (bois, paille) représentaient déjà 12 % des approvisionnements pour la fabrication de produits chimiques en France (10 % pour l'Europe). L'Union des Industries Chimiques (UIC) [9]

annonce un objectif de 15 % en 2017, pour atteindre les 20 % en 2020. En 2010, le marché des produits biosourcés représentait 27,7 milliards d'euros, et l'on prévoit un doublement de ce chiffre à l'horizon 2020 [10], avec une croissance annuelle de 20 % pour les plastiques biosourcés.

Aujourd'hui, les produits biosourcés sont utilisés dans de nombreux domaines : l'emballage (sacs plastiques, films étirables, cartons, barquettes alimentaires...), la détergence, les peintures, la cosmétique, le papier, l'automobile, les jouets, les chaussures de sport, les médicaments, les produits agroalimentaires (émulsifiants, fluidifiants...), etc. (figure 2), avec un marché mondial évalué à 130 milliards d'euros. Ils sont transformés en polymères de commodité (polyéthylène, acide polylactique...), en polymères de spécialités et résines (polyamides, polyesters, résines époxy, polyuréthanes...), ou encore en spécialités chimiques telles que peintures, encres, savons, parfums, produits d'entretien, phytopharmacie.



Figure 2 - Les produits biosourcés fabriqués à partir de la biomasse touchent quasiment tous les secteurs industriels.

© Arkema chaussures de ski FLASH PRO utilisant la technologie PEBAX®, Rnew ; www.peinture-algo.fr.

Le 4 mars 2016, au Salon international de l'agriculture, des acteurs de la filière chimie du végétal (BASF, Sofiprotéol, Passion Céréales, Solvay...) ont présenté au grand public ce nouveau monde des produits biosourcés, en particulier aux enfants qui ont profité des animations ludiques. Ils ont pu réaliser l'impressionnante diversité des produits quotidiens biosourcés déjà disponibles (figure 3), témoins de l'aboutissement concret d'importants efforts de R & D en chimie du végétal.



Figure 3 - Animation conviviale proposée par l'Association Chimie du Végétal en mars 2016 au stand Passion Céréales du Salon de l'agriculture. Les participants pouvaient emporter des produits biosourcés en souvenir (ballons en sève d'hévéa, capsules de café, gobelets et assiettes en amidon de maïs...).

Photo M.-T. Dinh-Audouin, DR.

Il s'agissait notamment de faire comprendre que ces produits sont issus d'une alliance entre le monde de l'agriculture et celui de la chimie (figure 4). De quoi



Figure 4 - Des fioles présentées au grand public, contenant des matières premières et des produits biosourcés.

Photo M.-T. Dinh-Audouin, DR.

rassembler les générations, avec cette filière jeune mais combinant un savoir-faire ancien et des connaissances et technologies récentes ! On pouvait voir la curiosité et l'enthousiasme des enfants, acteurs de demain, et déjà pleinement acteurs aujourd'hui.

Il était en effet question de faire prendre conscience aux citoyens de l'intérêt de ces produits biosourcés dans leur quotidien et pour l'avenir de leur planète. Car, rappelons-le, ces produits doivent répondre à des exigences de performances techniques et environnementales tout en apportant des propriétés supplémentaires...

Des bioplastiques compostables

Défi relevé puisque la bonne nouvelle, expliquaient les animateurs du stand, c'est que dorénavant on pourra jeter dans nos jardins nos épluchures de fruits et légumes dans des sacs plastiques biodégradables en quelques semaines (figure 5) !



Figure 5 - Des emballages en plastique biodégradable sont fabriqués à partir de l'amidon issu de céréales ou de pommes de terre. Un traitement mécanique permet d'extraire l'amidon de la plante entière ou des grains pour le transformer chimiquement en granulés de bioplastique. Ces derniers sont transformés à chaud à l'aide de moules en bioplastique compostable dans le jardin.

Photo granulés et produits en bioplastique : M.-T. Dinh-Audouin.

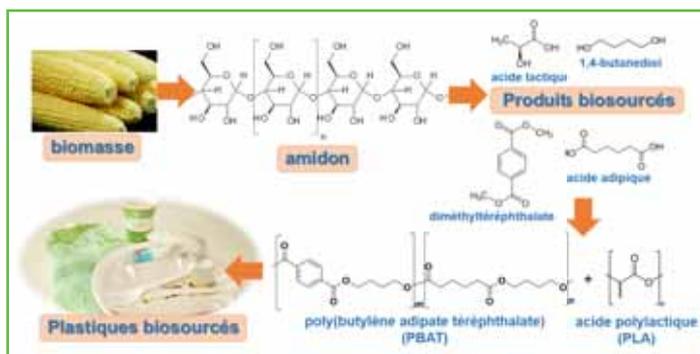


Figure 6 - Un savant mélange pour diminuer l'empreinte environnementale ! Ecovio® de BASF est un mélange de deux polymères issus de l'amidon de maïs, le PLA et le PBAT, 100 % biodégradable et copolymère du 1,4-butanediol, de l'acide adipique et de l'acide téréphtalique.

Cette innovation est le fruit d'un savoir-faire important développé par l'industrie des bioplastiques pour améliorer les propriétés des plastiques en vue de remplacer, au moins en partie, les traditionnels emballages en polyéthylène téréphtalate (PET). La clé réside dans les copolymères, ces mélanges de polymères permettant de combiner des propriétés multiples en un matériau unique.

L'un des produits novateurs, présenté au stand par BASF, s'appelle Ecovio®, qui est un ingénieux mélange de deux polymères issus d'amidon de maïs, l'acide polylactique (PLA) et le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) (figure 6). Ce dernier, composant par exemple du bioplastique Ecoflex® BASF, est idéal pour une association avec d'autres polymères et permet de combiner flexibilité, résilience, solidité, et surtout biodégradabilité... Ces propriétés exceptionnelles permettent de répondre à des normes internationales de plus en plus contraignantes (par exemple EN 13432 en Europe).

Les applications de ces nouveaux bioplastiques touchent nos vies quotidiennes, avec la mise à disposition dans les prochains mois dans les supermarchés de sacs poubelles compostables à la maison (figure 7), et non plus seulement en unités professionnelles, ce qui constitue un pas décisif pour l'environnement.



Figure 7 - Le label OK compost Home permet d'identifier les bioplastiques compostables à la maison.

Photo M.-T. Dinh-Audouin, DR. © www.okcompost.be.

Le monde agricole est également concerné puisque ces bioplastiques font déjà l'objet dans le monde entier de films de paillage biodégradables (figure 8) qui accélèrent le réchauffement du sol et maintiennent son taux d'humidité, permettant en outre la maîtrise des mauvaises herbes, le tout contribuant à augmenter les rendements d'au moins 15-20 %.

Une filière au potentiel prometteur

À la question « Le défi de la transition a-t-il été relevé ? », nous pouvons d'emblée répondre qu'un tour de force majeur



Figure 8 - Des films de paillage biodégradables présentés par BASF au Salon de l'agriculture dans le cadre de son partenariat avec l'Association Chimie du Végétal et Passion Céréales (www.passioncereales.fr).

Après la récolte des cultures, les agriculteurs n'ont plus besoin de retirer ces films, qui se décomposent avec les résidus végétaux.

Photos : (à gauche) M.-T. Dinh-Audouin, DR ; (à droite) © Fotolia - celeste clochard.

a été réussi puisque les feux verts sont donnés à la filière chimie du végétal par des acteurs clés, politiques, scientifiques, industriels, agriculteurs, financiers, sans oublier le grand public, sensible à la question environnementale, et qui commence à mesurer l'apport de ces nouveaux produits de consommation. Au niveau européen, l'ACDV a obtenu de la part de la Commission le financement d'un partenariat privé-public appelé « Bio-Based Industries ».

L'autre force de la filière est la conjugaison d'une grande diversité d'acteurs, de compétences, de voies de synthèses industrielles pour transformer une grande diversité de ressources. Une filière adaptative donc, qui représente une solide voie à combiner avec d'autres (secteurs des énergies renouvelables, etc.) pour réussir la transition.

Et c'est sans aucun doute une diversité de sujets qui s'ouvrent aux chimistes, en lien étroit avec les biologistes ; une voie qui ouvre aussi « de grandes portes à tous ces agro-industriels qui étaient des chimistes en devenir et qui le

deviennent de plus en plus », constate Daniel Gronier, président de la société Digital & Green Chemistry [11]. En somme, c'est une grande opportunité d'enrichir les connaissances et de valoriser la recherche et le développement pour renforcer une industrie qui s'adapte aux besoins environnementaux et sociétaux !

Notes et références

- [1] Dinh-Audouin M.-T., Le végétal, un relais pour le pétrole ?, *L'Act. Chim.*, **2011**, 351, p.24 ; Numéro spécial « Biotechnologies et chimie : nouveaux développements », J. Buendia, J.-M. Paris (coord.), *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376 ; Jacquesy R.A., De la lumière à la transition matière : le végétal pour la chimie, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397, p. 1.
- [2] Née en 2007, l'Association Chimie du Végétal (ACDV) rassemble aujourd'hui une cinquantaine d'acteurs : organismes de recherche publics, PME, grands groupes, pôles de compétitivité (www.chimieduvegetal.com).
- [3] Le titre IV de la loi de transition énergétique s'intitule : « Lutter contre les gaspillages et promouvoir l'économie circulaire : de la conception des produits à leur recyclage ».
- [4] Ambition n° 4 : Les protéines végétales et la chimie du végétal : « [...] notre richesse agricole pourra également permettre le développement de nouveaux matériaux. »
- [5] PIVERT : Picardie Innovations Végétales, Enseignement et Recherches Technologiques (www.institut-pivert.com). Source : ADEME, 2012.
- [6] Source : ADEME, 2012.
- [7] Source : IAR/UIC Picardie Champagne-Ardenne, 2014.
- [8] www.iar-pole.com
- [9] www.uic.fr
- [10] Source : Étude Cabinet McKinsey.
- [11] *La chimie et l'habitat* (chapitre de D. Gronier), M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, **2011**.



Minh-Thu Dinh-Audouin

est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique**, coordinatrice de la collection de livres « Chimie et... ».

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

Index des annonceurs

| | | | |
|------------------------|-------------------------|----------------|--------|
| Arkema | 4 ^e de couv. | EuCheMS | encart |
| Chemspec Europe | p. 5 | Oril Industrie | p. 53 |
| CultureSciences-Chimie | p. 12 | UdPPC | p. 26 |



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>



l'actualité chimique

La Chimie d'aujourd'hui,
le monde de demain

Mai 2016 - N°407

FORMULER EN CHIMIE JIREC 2015

La formulation en chimie

Parler, écrire, communiquer,
formuler sa pensée en chimie

Ateliers et innovations
pédagogiques

La créativité d'étudiants en BTS Design graphique pour la couverture du dossier JIREC 2015

Les étudiants de 1^{ère} année de STS1 en design graphique de l'école Estienne* à Paris, encadrés par leurs professeurs Raphaël Lefeuvre et Sophie Pierret, ont planché pour imaginer une couverture exceptionnelle au dossier des JIREC 2015 « Formuler en chimie ». La thématique de ces JIREC appelait en effet une telle synergie, dialogue entre le monde scientifique et le monde du design graphique, dans le prolongement de l'atelier de conception d'un poster scientifique et de sa restitution par Raphaël Lefeuvre et de la conception de l'affiche-programme par Julia Joffre, jeune graphiste également formée à l'école Estienne (voir encadré 3 p. 22).

Le contexte a été présenté aux étudiants : la revue *L'Actualité Chimique*, son histoire, ses missions, ses cibles, ses objectifs. Il leur a été rappelé que l'édition de revues scientifiques constitue un monde un peu à part dans le paysage des périodiques : un lectorat quasi captif et dont le périmètre évolue peu, un contenu pas toujours accessible par le profane. Ce pan de l'édition fonctionne de longue date d'une manière autonome et le design graphique de ces revues est bien souvent un point peu développé, voire peu questionné tant le contenu prime. Pourtant, les lecteurs changent. Leur environnement visuel, leurs attentes, leurs habitudes de lecture évoluent à la faveur de nouveaux outils de communication. Les revues sortent des bibliothèques universitaires pour se retrouver sur la toile et visibles dans le monde entier, sous format pdf, devenu la norme internationale de publication, en parallèle des versions « papier ».

Les étudiants de ce BTS, non scientifiques, ont donc dans un premier temps effectué un travail d'analyse des couvertures de numéros publiés (ordinaires et thématiques), en termes de mise en page, de codes de la structure des informations textuelles, de codes et choix iconographiques, de types de sujets et de ton de communication rédactionnelle. Dans un deuxième temps de recherche créative, ils ont proposé chacun deux couvertures (une pour un numéro déjà publié et une pour ce numéro de mai 2016).

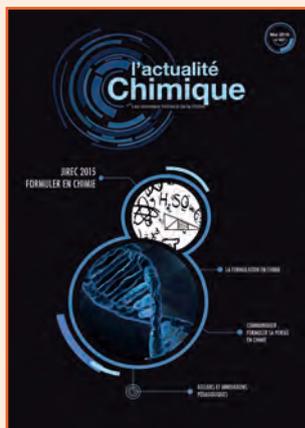
Parmi les 27 projets proposés, nous avons retenu celui de **Julia Reitzer** pour la couverture du dossier et sélectionné quatre autres projets qui ont particulièrement retenu notre attention (voir ci-dessous) pour donner à nos lecteurs un aperçu de la créativité de ces jeunes futurs designers graphiques. Julia Reitzer a choisi l'usage d'une palette colorée, dans une composition en trois parties qui associe trois photographies différentes mais propices à un assemblage harmonieux. La typographie est fine mais imposante, et les deux points des « i » de « l'actualité chimique » sont reliés pour évoquer une molécule diatomique.



Guillaume Guérin : un design sobre et efficace, qui rappelle le tableau périodique ; un tableau à la craie effacé symbolisant une succession d'écrits et d'échanges scientifiques entre professeurs et élèves ou étudiants ; une phrase vocation ambiguë et généreuse.



Julie Meyer : une volonté de mettre en avant l'image d'une chimie propre qui pense au futur au travers de la phrase d'accroche ; la superposition d'un visuel de photographie microscopique (ensuite colorisé) et d'une grille abstraite traduit le sujet « formuler en chimie » : les formes abstraites transcrivent l'idée de synthèse et de formulation de l'information.



Athina Perroux : la tête adopte une forme faisant référence aux signes présents sur les interfaces futuristes pour présenter la revue comme une plateforme d'échange de savoirs, ce qui est repris dans la phrase d'accroche. L'organisation des éléments iconographiques est variable selon le nombre d'articles à mettre en valeur en couverture.



Coline Vignaud : la tête est travaillée dans un objectif de sobriété, avec une typographie haute, imposante, pour souligner la présence de *L'Actualité Chimique* dans l'édition scientifique. Le choix iconographique est en lien avec la thématique de la formulation (peinture de façade).

Nous tenons à remercier et féliciter l'ensemble des étudiants de la section pour leur engagement dans ce travail, la créativité et l'intelligence de leurs propositions, et à remercier très chaleureusement leurs professeurs, Raphaël Lefeuvre et Sophie Pierret, pour leur enthousiasme à répondre à notre sollicitation.

Formuler en chimie

Anne Szymczak, Marie-Blanche Mauhourat, Michel Vigneron, Jean-Pierre Foulon et Katia Fajerwerg

Créées en 1984, les JIREC – Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie – sont organisées chaque année par la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France avec l'appui d'un établissement d'enseignement supérieur et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Pour la première fois, c'est l'ESENESR – École supérieure de l'Éducation nationale de l'enseignement supérieur et de la recherche –, à Chasseneuil-du-Poitou, près de Poitiers, qui a accueilli les JIREC, du 17 au 20 mars 2015, pour leur 31^e édition (voir encadré 1).

Dans le système éducatif français, ces journées constituent un lieu de rencontres unique dédié aux acteurs de l'enseignement de la chimie pour partager et discuter d'expériences pédagogiques et professionnelles, afin de promouvoir l'innovation dans cet enseignement et une continuité harmonieuse, du lycée à l'enseignement supérieur. Chercheurs, enseignants-chercheurs, enseignants, du collège aux STS (sections de technicien supérieur) et CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), et industriels sont conviés à cette manifestation afin de présenter des communications, de participer à des tables rondes et à des ateliers, ce qui permet d'établir un dialogue fécond autour de découvertes, d'applications et de leur exploitation potentielle dans le cadre de l'enseignement. En 2015, les JIREC ont réuni 130 participants parmi lesquels 40 enseignants du supérieur ou chercheurs et 80 enseignants, formateurs et inspecteurs de l'Éducation nationale, ainsi que quelques étudiants et industriels.

Afin de favoriser au maximum la diffusion de ces journées, *L'Actualité Chimique*, revue de la Société Chimique de France, publie chaque année (généralement en mai) un numéro consacré aux travaux présentés aux JIREC, accessible gratuitement sur son site [1].

Formuler en chimie

Derrière ce titre, deux développements sont possibles : le premier à propos de **la formulation**, l'une des activités essentielles de la **chimie de fabrication** de produits finis et de matériaux ; le second à propos de la nécessité, pour le chimiste, débutant ou expert, élève

ou étudiant, enseignant, technicien, ingénieur ou chercheur, de **communiquer**, de **formuler sa pensée**, dans un langage scientifique ayant ses spécificités. Cette double thématique a été retenue pour son actualité dans les programmes d'enseignement. La formulation est enseignée en licence professionnelle « Formulation » et le sera en section de technicien supérieur « Métiers de la chimie » [2]. L'acquisition de compétences en communication écrite et orale est inscrite dans l'ensemble des programmes de sciences de la scolarité obligatoire (école et collège) et du lycée.

La formulation en chimie

Objet de nombreuses recherches et innovations [3], s'appuyant sur des connaissances dans différents domaines de chimie, la formulation est présente dans les enseignements post-baccalauréat, de sections de techniciens supérieurs au cursus ingénieur, en passant par des licences professionnelles et des masters spécialisés. Dans la présentation du master « Chimie et technologie figure une définition de ce qu'est la formulation [4] : « **La formulation recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage** [5] et répondant à un **cahier des charges** préétabli. Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières premières d'origine synthétique ou naturelle, parmi lesquelles on distingue généralement les **matières actives** qui remplissent la fonction principale recherchée et les **auxiliaires de formulation** qui assurent les fonctions secondaires, facilitent la préparation ou la mise en œuvre du produit commercial, ou prolongent sa durée de vie. La formulation touche, par conséquent, toutes les industries de transformation de la matière depuis celles produisant les matières premières jusqu'à celles, directement en contact avec l'utilisateur final (industriel ou grand public), qui fabriquent des formulations prêtes à l'emploi. Les industries chimiques sont concernées par la formulation car elles fabriquent les matières actives de synthèse et les auxiliaires de formulation. Ces composés, communément appelés **spécialités chimiques**,



Les 31^e JIREC ont rassemblé 130 participants. Photo : Sébastien Roch, enseignant de physique-chimie, Acad. Grenoble, DR.

Encadré 1

Les 31^e JIREC : « Formuler en chimie »...

Les conférences suivies d'un astérisque* font l'objet d'une contribution dans ce numéro.

Conférences thématiques

La formulation en chimie

- *La formulation aujourd'hui**, Alain Durand (École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine), président du groupe Formulation de la Société Chimique de France).
- *Formulation et enseignement**, Vangelis Antzoulatos (lycée de l'Escaut à Valenciennes, Académie de Lille).
- *La formulation dans l'industrie**, Jérôme Douce (Saint-Gobain Weber France).
- *Formulation et cosmétiques*, Anthony Galliano (L'Oréal, Centre Charles Zviak, Hair Instrumental Evaluation, France).

Parler, écrire, communiquer, formuler sa pensée en chimie

- *Les langages du chimiste et les formes d'écrit en chimie : les obstacles dans l'apprentissage de la chimie, liés à la langue et aux langages**, Isabelle Kermen (Université d'Artois).
- *Du bon usage de la flèche*, Xavier Bataille (lycée Pierre-Gilles de Gennes, Académie de Paris) [10].
- *Du carnet d'expériences à l'école au cahier de laboratoire : écrire pour formuler sa pensée, écrire pour soi, écrire pour communiquer**, Jérôme Randon (Université Claude Bernard Lyon 1), Franck Launay (Université Pierre et Marie Curie, Paris), Marie-Blanche Mauhourat (Inspection générale de l'Éducation nationale, groupe physique-chimie), Carole Barbey (Université Paris 13).

Ateliers et innovations pédagogiques (lycée Camille Guérin, Poitiers)

- *Présentations d'activités expérimentales sur la formulation**, Camille Malburet et Florian Hopp (élèves de l'École nationale supérieure de chimie de Mulhouse).
- *Formuler une peinture : une contextualisation possible pour d'autres enseignements**, Vangelis Antzoulatos (lycée de l'Escaut, Valenciennes).
- *Comment concevoir un poster à partir d'un article scientifique ? Visions croisées du graphiste et du scientifique*, Raphaël Lefeuvre (École Estienne, Académie de Paris) et Serge Walter (École nationale supérieure de chimie de Mulhouse).
- *Pédagogies innovantes**, Freddy Minc (lycée Galilée, Gennevilliers) et Julien Calafell (lycée Bellevue, Toulouse).
- *BTS Métiers de la chimie : enseignements, équipements, formation des enseignants, accueil des étudiants ? État des lieux et évolutions nécessaires**, Équipe du lycée Pierre-Gilles de Gennes, Paris.

Communications

- *Formulation et microémulsions**, Véronique Rataj (Université Lille 1).
- *Plans d'expériences*, Christel Pierlot (Université Lille 1).
- *Formuler les caractéristiques d'une méthode de dosage par étalonnage*, Emmanuel Curis (Université Paris Descartes) [11].
- *Indigo blue 2015*, film réalisé par les élèves de STL-SPCL du lycée Galilée de Gennevilliers, présenté par Freddy Minc.

Présentations

- *L'Actualité Chimique*, Rose-Agnès Jacquesy, rédactrice en chef.
- *Médiachimie*, Jean-Pierre Foulon.

En soirée aussi...

- *Un fablab à l'Université en plénière*, Véronique Gaildrat (Université Toulouse III Paul Sabatier) (voir encadré 4).
- *Projection et débat « Chemical World Tour »*, Hélène Méjean (UIC) et Marie Reulier, lauréate du CWT.

Remise du **prix 2015** de la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France à **Jean-Louis Migot**, enseignant au lycée d'enseignement général et technologique à Brest*.

• www.jirec.fr/index.php/jirec-2015

* Voir *L'Act. Chim.*, 2016, 406, p. 61 et son blog, créé pour apporter des ressources complémentaires en chimie organique : <http://chimieorganique.jeanlouis.migot.over-blog.com>.

sont commercialisés davantage sur la base des propriétés fonctionnelles qu'ils confèrent au mélange final (colorer, épaissir, filmifier, filtrer les UV, hydrater la peau, etc.) que sur des critères chimiques (structure moléculaire, pureté, etc.). Les industries fabriquent, pour le consommateur final, des formulations dont le degré de complexité s'élève encore d'un cran. Elles associent diverses matières premières de façon à aboutir à des **spécialités prêtes à l'emploi** possédant les **propriétés d'usage** (soigner un malade, laver les cheveux, protéger et décorer une surface, etc.) qui intègrent simultanément la facilité de mise en œuvre et les performances recherchées par l'utilisateur final. La Nomenclature d'Activités Française (NAF) classe les industries de formulation les plus typiques dans les secteurs de la pharmacie (médicaments) et de la parachimie (phytosanitaires, cosmétiques, parfums, produits d'hygiène, savons et détergents, produits d'entretien, produits

pour la photographie, supports de données, peintures et vernis, encres, colles et adhésifs, lubrifiants, explosifs). Mais les autres industries de transformation de la matière n'appartenant pas à ces secteurs d'activité (produits agroalimentaires, carburants, papiers textiles, plastiques, caoutchoucs, ciments, bétons, verres, céramiques) sont également amenées à formuler les produits qu'elles vendent à leurs clients. En définitive, la formulation concerne toutes les applications des produits chimiques, naturels ou synthétiques. Elle vise le **meilleur compromis possible entre performances, facilité d'utilisation et sécurité** pour un coût minimal. Ce compromis évolue constamment avec les modes et le niveau de vie de la population et constitue le champ de compétition des entreprises. »

On comprend que de telles formations ont pour objectif de répondre aux besoins croissants de nombreux secteurs industriels qui



L'atelier « Indigo blue » se met en place (photo : Sébastien Roch, DR).

doivent satisfaire de nouvelles exigences du marché, de nouvelles réglementations et proposer des produits de qualité toujours optimisés.

Ainsi, un module d'enseignement de formulation fait désormais partie du référentiel du nouveau brevet de technicien supérieur « Métiers de la chimie » qui entrera en vigueur en septembre 2016 [2]. Aborder le thème de la formulation lors des 31^e JIREC permettait de contribuer à la formation des professeurs et chefs de travaux des lycées proposant une section de technicien supérieur chimiste et amenés à mettre en place ce nouvel enseignement. La rencontre d'industriels, de chercheurs et de formateurs de ce domaine scientifique a permis de comprendre les grands enjeux et les grands principes de la formulation, de cibler des contenus d'enseignement pertinents et de présenter des pratiques pédagogiques efficaces pour les dispenser, assorties d'activités expérimentales accessibles en lycée et à l'université.

Parler, écrire, communiquer, formuler sa pensée en chimie

Le socle commun de connaissances, compétences et de culture [6], ainsi que les programmes du collège et des lycées, présentent, parmi leurs objectifs, la maîtrise de la langue et des langages scientifiques, notamment des langages symboliques en chimie. Les obstacles rencontrés par les élèves pour s'approprier ces langages spécifiques et changer de registre de langage sont nombreux (voir l'article d'Isabelle Kermen p. 34). Pour autant, les difficultés potentielles des élèves ne sont pas toujours suffisamment prises en compte par les enseignants. Ces derniers doivent en effet chercher à lever les implicites qui résultent d'un usage acquis pour eux des différents langages et registres [7-9]. Leur enseignement allie en effet l'usage ciblé du vocabulaire courant de la langue française, l'emploi de termes scientifiques (noms ou verbes) permettant de décrire les « objets » et leurs transformations chimiques, ainsi que l'introduction ou l'utilisation de représentations symboliques pour ces « objets » et ces transformations.

Par ailleurs dans le second degré, comme dans le supérieur, la compétence « communiquer » est travaillée et évaluée dans de nombreuses activités, tant à l'écrit qu'à l'oral, comme les activités expérimentales, les travaux personnels encadrés, les travaux d'initiatives personnelles encadrés, les projets, etc. La tenue de carnets d'expériences et de cahiers de laboratoire (voir p. 37) y contribue et il est intéressant de réfléchir à la fois à la continuité et aux évolutions des formes et des contenus de ces supports, depuis les premières années de la scolarité avec l'enseignement des sciences à l'école primaire jusqu'à la formation en master recherche où les exigences sont alors proches de celles qui seront attendues en laboratoire de recherche.

En outre, pour l'enseignant et le chercheur, la communication vers un public scolaire ou étudiant, la communication au sein d'une équipe, la communication pour diffuser son travail sont des compétences professionnelles essentielles. Il a semblé intéressant de montrer l'intérêt de croiser les regards selon deux modalités différentes.



Remise du prix 2015 de la division SCF Enseignement-Formation (DEF) à Jean-Louis Migot (à droite) par Jean-Charles Mougénel, président de la DEF (photo : Sébastien Roch, DR).

L'une a consisté à projeter quelques films de la saison 4 du « Chemical World Tour » (CWT) (voir encadré 2), présentés par Hélène Méjean, UIC, et Marie Reulier, doctorante à l'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES, Université de Strasbourg) et dont le binôme formé avec William Robache, étudiant en journalisme à l'IEJ Paris, a fait partie des quatre lauréats du CWT 2014.

L'autre croisement des regards a été rendu possible par l'invitation de deux graphistes pour ces JIREC : Julia Joffre, jeune graphiste professionnelle, qui a conçu l'affiche-programme (encadré 3), et Raphaël Lefeuvre, de l'École Estienne de Paris, qui a co-animé un atelier d'élaboration d'un poster avec Serge Walter de l'École nationale supérieure de chimie de Mulhouse et en a effectué une restitution en séance plénière.

Les conférences thématiques

La formulation

Alain Durand a proposé une introduction à la formulation, présentant les notions de fonction d'usage et de cahier des charges, soulignant les concepts physico-chimiques et les opérations unitaires mis en jeu. En écho, Vangelis Antzoulatos, professeur en section de technicien supérieur (STS) « Peintures, encres et adhésifs », a proposé des pistes de réflexions pour un enseignement de la

Encadré 2

Le « Chemical World Tour »



À l'initiative de l'Union des Industries Chimiques (UIC) et de la Fondation de la Maison de la Chimie, dans le cadre d'une convention de coopération signée avec le MENESR, le « Chemical World Tour » a pour but de faire découvrir l'industrie chimique et ses innovations à des étudiants. Pour la saison 4, la thématique était « chimie et énergie ».

Six binômes d'étudiants sélectionnés – l'un en chimie, l'autre en journalisme – partent en France ou à travers le monde pour réaliser des reportages, avec l'aide de l'agence Capa, sur une période de 3 à 5 jours. Les vidéos sont ensuite mises en ligne et soumises au vote...

- Toutes les informations sur www.chemicalworldtour.fr

Encadré 3

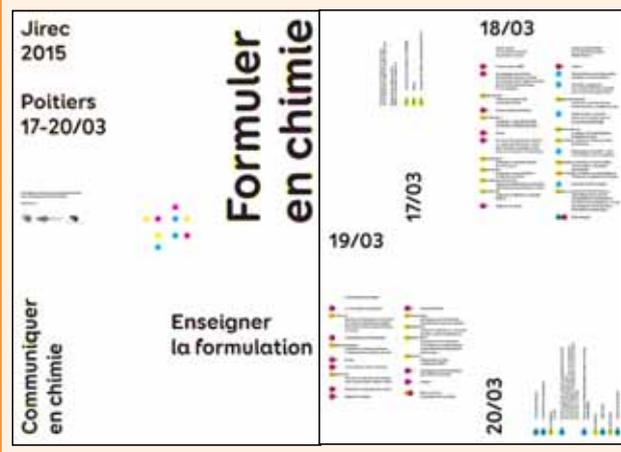
Une affiche conçue par une jeune graphiste professionnelle

Ce document en format A3 présente une face correspondant à l'affiche et l'autre au programme. Plié en quatre, il fait apparaître la partie du programme voulue au fil du séminaire.

Traduction graphique de la « formulation » : trois « constituants », traduits par les trois couleurs et une légère modification des caractères typographiques pour que l'association des trois donne la sensation de mélange.

Traduction graphique de la « formulation de la pensée » : légèrer, c'est accompagner une iconographie d'un petit texte explicatif. On joue avec les petits ronds de la légende de l'affiche pour « signaler » les différents niveaux de lecture du programme.

• www.juliajoffre.com



formulation. Il a présenté un ensemble cohérent de savoirs et de pratiques propice au développement de la réflexion critique, de l'autonomie, mais aussi à la stimulation de la curiosité des élèves et étudiants. Christel Pierlot a présenté un exemple d'activité pédagogique de découverte des plans d'expériences et de leur exploitation pour optimiser une formulation.

Dans une approche de recherche fondamentale, Véronique Rataj a présenté les différents concepts et outils physico-chimiques utiles à la formulation de microémulsions puis, à travers quelques exemples, illustré l'intérêt de ces systèmes, notamment pour la catalyse d'oxydation d'une part et pour la solubilisation de parfums en phase aqueuse d'autre part.

Enfin, les conférences des deux industriels, Jérôme Douce (Saint-Gobain Weber France) et Anthony Galliano (L'Oréal, Centre Charles Zviak, Hair Instrumental Evaluation, France), ont permis de confirmer que dans ces deux secteurs très différents que sont le bâtiment et la cosmétique, la formulation est un axe important de la R & D, pour concevoir des produits finis ou des matériaux qui répondent au mieux aux cahiers des charges de leurs utilisateurs.

Parler, écrire, communiquer, formuler sa pensée en chimie

Isabelle Kermen, maître de conférences à l'Université d'Artois, a présenté quelques difficultés ou ambiguïtés suscitées par l'usage des mots et des symboles du chimiste, y compris dans la façon d'aborder les points fondamentaux que constituent la distinction entre modèle et réalité expérimentale ou la dualité macroscopique/microscopique. Xavier Bataille, professeur en STS Chimiste, a discuté de l'usage de la flèche en chimie dans le cadre de la modélisation des transformations à partir d'une approche historique, puis pédagogique [10].

Dans une intervention à quatre voix, Marie-Blanche Mauhourat, inspectrice générale de l'Éducation nationale, Jérôme Randon, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Franck Launay, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6, et Carole Barbey,

Encadré 4

Le Fablab, tiers-lieu pour la pédagogie active

Les Fablabs sont un réseau mondial de laboratoires locaux qui rendent possible l'invention en donnant aux individus accès à des outils de fabrication numérique ; la formation dans le Fablab s'appuie sur des projets et l'apprentissage par les pairs, chaque utilisateur prenant part à la capitalisation des connaissances et à l'instruction des autres utilisateurs.

Le FabLab de l'Université Toulouse III-Paul Sabatier (UT3) est composé de deux antennes : l'antenne de l'IUT de Tarbes, ouverte en février 2014, et celle de Ranguel, appelée CampusFab, ouverte en avril 2014.

Le FabLab de l'UT3 a pour vocation d'accueillir des usagers qui sont prioritairement des étudiants, des personnels enseignants, non enseignants et des chercheurs, membres de l'UT3. Il est également ouvert aux étudiants et personnels de l'Université fédérale Toulouse Midi-Pyrénées et aux membres du réseau de FabLabs auquel il appartient, sous condition de réciprocité d'accueil aux mêmes modalités.

Le FabLab de l'UT3 intègre un « tiers-lieu »*, le Catalyseur**, projet de culture et d'innovation et de l'entrepreneuriat qui a pour but :

- de favoriser et d'accompagner des projets dans le cadre de l'offre de formation, en privilégiant l'innovation pédagogique et l'interdisciplinarité ;
- de favoriser et d'accompagner des projets dans le cadre de la formation continue (formation tout au long de la vie), d'accompagner des projets de recherche issus des laboratoires de l'Université fédérale Toulouse Midi-Pyrénées ;
- de s'articuler avec le projet de vie de campus, en proposant un accès au local et aux matériels en dehors des plages réservées aux formations ;
- de favoriser la diffusion de la culture scientifique et technique : fabrication et utilisation d'outils de médiation scientifique.

Les projets développés par des étudiants, à titre personnel ou dans le cadre d'UE de projets, ont été présentés, ainsi que des actions de professeurs des écoles, de professeurs du secondaire et de chercheurs, pour montrer les multiples intérêts de partager un lieu, des outils, et des compétences.

• Véronique Gaildrat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, Faculté des Sciences et d'Ingénierie.
www.fsi.univ-tlse3.fr

* Lieu intermédiaire entre le domicile et le travail, adapté à un style de vie urbain, individualisé et mobile. Depuis quelques années, les tiers-lieux se développent dans le monde entier, offrant une solution hybride entre espace personnel et espace ouvert, convivialité et concentration.

** Projet de tiers-lieu du campus de Ranguel, l'un des plus grands d'Europe. Il a pour ambition d'être le chaînon manquant entre l'étudiant, les formations académiques et les activités entrepreneuriales. À ce titre, le Catalyseur peut jouer le rôle d'un pré-incubateur ouvert et accompagner les étudiants dans leur projet d'entreprendre, grâce à la contribution à l'engagement des entreprises partenaires.

maître de conférences à l'Université Paris 13, ont présenté l'évolution des cahiers de laboratoire des chercheurs au cours de l'histoire, leurs usages actuels dans les laboratoires de recherche, et des exemples de mise en œuvre de cet outil du scientifique dans le cadre de séances d'activités expérimentales ou de projets, du niveau M2 à l'école primaire.

Des ateliers pour échanger et présenter des innovations pédagogiques

Le lycée Camille Guérin de Poitiers a très chaleureusement accueilli les participants pour une demi-journée d'ateliers : des activités expérimentales sur le thème de la formulation proposées par deux étudiants de l'École supérieure de chimie de Mulhouse, une étude de cas pour aborder les contraintes pour la formulation d'une peinture

de façade, une réflexion d'équipe pédagogique pour anticiper les évolutions inhérentes à la création du BTS « Métiers de la chimie », des propositions de pédagogie innovante – classe inversée et pédagogie par projet –, et enfin la réalisation d'un poster à partir d'un article scientifique, sous les conseils croisés d'un scientifique et d'un graphiste.

Le programme de ces journées a donc été riche et dense, ce dont les participants, habitués ou non des JIREC, semblent avoir été satisfaits.

Les organisateurs des JIREC 2015 tiennent à remercier très sincèrement l'ESENER pour la qualité du partenariat et l'efficacité de la contribution à l'organisation matérielle de ces journées, le lycée Camille Guérin de Poitiers pour l'accueil des ateliers, Jean-Charles Mougenel et Marie Guitou, de la division Enseignement-Formation, pour leur aide précieuse, les éditions Dunod, pour leur présence et leur contribution financière, et Jean-Pierre Foulon pour sa présentation du site Médiachimie [12]. Nos remerciements vont aussi à Hélène Méjean, UIC, venue présenter le Chemical World Tour, à la Société Chimique de France, pour son soutien financier et la présence d'Halima Hadi, responsable de la communication de la SCF, et de Grégory Chatel, président du Réseau des jeunes chimistes de la SCF [13] et maître de conférences à l'Université de Poitiers.

Enfin, les auteurs remercient sincèrement l'ensemble des participants et des conférenciers pour leur contribution à la réussite de ces journées ainsi que les rapporteurs des différents articles pour leurs commentaires et suggestions.

Les **JIREC 2016**, « **Chimie et vérité(s)** », qui ont eu lieu en janvier dernier à Lyon [14], donneront lieu à un nouveau numéro.

Notes et références

- [1] www.lactualitechimique.org/spip.php?page=recherche&recherche=jirec
- [2] Voir l'article de M.-B. Mauhourat et M. Vigneron. Le nouveau référentiel du BTS Métiers de la chimie, comportant un module formulation, entrera en vigueur à la rentrée 2016 : https://www.sup.adc.education.fr/btslst/referentiel/BTS_Metier_chimie.pdf
- [3] *Conception des produits cosmétiques : La formulation*, A.-M. Pensé-Lhéritier (coord.), Lavoisier/Tec & Doc, Coll. Cosmetic Valley France, **2015** ; Aubry J.-M., Schorsch G., *Formulation : présentation générale*, Techniques de l'Ingénieur, **1999**, J2110 ; Schorsch G., La formulation : de l'art à la science du compromis, *L'Act. Chim.*, **2000**, 241, p. 20.
- [4] Master « Chimie et ingénierie de la formulation » de l'ENSCL en habilitation avec l'Université de Lille 1, www.ensc-lille.fr/fi/master_cif/master_accueil.html
- [5] La *valeur d'usage* désigne la valeur d'un bien ou d'un service pour un consommateur en fonction de l'utilité qu'il en retire par rapport à sa personne, à ses besoins et à ses connaissances dans des circonstances données.
- [6] <http://eduscol.education.fr/pid23410/le-socle-commun.html>
- [7] Éléments pour une description des compétences linguistiques en langue de scolarisation nécessaires à l'apprentissage/enseignement des sciences : https://www.coe.int/t/dg4/linguistic/Source/Source2010_ForumGeneva/1_LIS-History2010_fr.pdf
- [8] Langue et matières scolaires : dimensions linguistiques de la construction des connaissances dans les curriculums : www.coe.int/t/dg4/linguistic/Source/Source2010_ForumGeneva/KnowledgeBuilding2010_fr.doc
- [9] Outils pour la formation des professeurs : maîtriser la langue en sciences expérimentales, **2011** : http://spc.ac-amiens.fr/sites/spc.ac-amiens.fr/IMG/pdf/Outils_pour_travailler_sur_des_textes_scientifiques_version_en_ligne.pdf
- [10] Voir Bataille X., Mauhourat M.-B., Vigneron M., Du « bon usage » de la flèche comme symbole de la transformation chimique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 44 ; Foulon J.-P., Bataille X., Les flèches ont-elles du sens ? Quelques réflexions sur l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 404, p. 34.
- [11] Curis E., Menet M.-C., Quantifier les imprécisions en travaux pratiques : détermination de la précision d'une concentration inconnue obtenue à partir d'une droite d'étalonnage, *L'Act. Chim.*, **2015**, 402, p. 45.
- [12] www.mediachimie.org
- [13] www.societechimiquedefrance.fr/1/reseau-des-jeunes-chimistes-de-la-scf.html
- [14] www.jirec.fr/index.php/jirec-2016



M.-B. Mauhourat



A. Szymczak



M. Vigneron



K. Fajerweg



J.P. Foulon

Marie-Blanche Mauhourat et **Anne Szymczak** sont Inspectrices générales de l'Éducation nationale, groupe physique-chimie¹.

Michel Vigneron est Inspecteur d'Académie et Inspecteur pédagogique régional (IA-IPR), Académie de Paris².

Katia Fajerweg est maître de conférences au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Université Toulouse III-Paul Sabatier, Faculté des Sciences et Ingénierie³. Elle assure la coordination des dossiers JIREC publiés dans *L'Actualité Chimique* depuis les JIREC de 2007 et est également chargée de la rubrique « Enseignement et formation ».

Jean-Pierre Foulon est retraité, ancien professeur de chimie en PC* au lycée Henri IV à Paris⁴.

¹ Inspection générale de l'Éducation nationale, 107 rue de Grenelle, F-75007, Paris.
Courriels : marie-blanche.mauhourat@education.gouv.fr ; anne.szymczak@education.gouv.fr

² Rectorat de Versailles, 3 bd de Lesseps, F-78000 Versailles.
Courriel : michel.vigneron@ac-paris.fr

³ LCC CNRS, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse.
Courriel : katia.fajerweg@lcc-toulouse.fr

⁴ Courriel : jpoulon@wanadoo.fr

La formulation aujourd'hui : une introduction

Alain Durand

Résumé

La formulation est un domaine scientifique dont l'objet est la conception, la caractérisation et la fabrication de « produits » suivant un cahier des charges qui vise à répondre aux attentes de l'utilisateur, aux réglementations en vigueur, aux contraintes techniques de fabrication... Ces « produits » sont très souvent des mélanges multiconstituants et polyphasiques dont les propriétés physico-chimiques dépendent notamment du choix des constituants (nature et quantité), de la façon dont ils sont mélangés (morphologie, granulométrie...) et du procédé de fabrication utilisé. Comme la formulation se retrouve dans des secteurs industriels très différents, extraire des concepts et une méthodologie communs constitue un défi tant scientifique que pédagogique.

Mots-clés

Formulation, concepts, méthodologie, génie des produits, JIREC 2015.

Abstract

Introduction to formulation principles

Formulation is a scientific discipline whose objectives are design, characterization and manufacturing of products meeting specifications for end-user, regulations, technical process requirements... Formulated products are often polyphasic mixtures of numerous ingredients and their physico-chemical properties rely, among other, on the selected composition (nature and amount of various compounds), on the way they are mixed (morphology, shape and size distribution of particles of disperse phase...) and on the manufacturing process. Since formulation can be found in very diverse industrial domains, defining common concepts and methodology represents a real challenge for both research and education.

Keywords

Formulation, concepts, methodology, product engineering, JIREC 2015.

Comment définir la formulation ?

Malgré le caractère toujours schématique voire caricatural d'une définition sensée tracer le périmètre rigoureux d'une discipline couvrant autant de domaines industriels que la formulation, nous adopterons l'énoncé donné par J.-M. Aubry et G. Schorsch : « *La formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage (laver du linge, soigner un malade, maquiller la peau, etc.) et son aptitude à satisfaire un cahier des charges préétabli* » [1]. Cette définition, au travers du terme « produit commercial », fait ressortir plusieurs caractéristiques importantes d'un produit formulé. Tout d'abord, il est conçu et fabriqué dans le but de répondre aux attentes d'utilisateurs (qui peuvent être des personnes privées ou des professionnels). Ensuite, il doit pouvoir être fabriqué de façon fiable par un procédé industriel, et ce, avec des coûts acceptables. Enfin, le produit doit respecter les normes réglementaires en vigueur (sanitaires, environnementales...), que ce soit pour sa fabrication, lors de son utilisation et après son usage.

Deux autres concepts sont très directement associés à la notion de formulation dans la définition précédente : ceux de « fonction d'usage » et de « cahier des charges ». La fonction d'usage est attendue par l'utilisateur et constitue donc intrinsèquement la valeur du produit formulé. La fonction d'usage couvre toutes les étapes d'utilisation du produit et se décline en une liste de propriétés souhaitées exprimées à

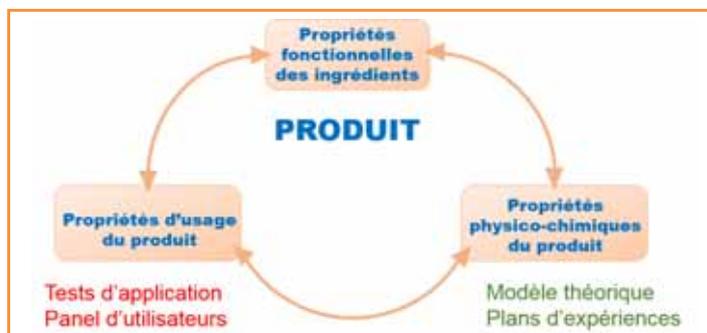


Figure 1 - Interrelations entre propriétés des ingrédients, propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage. [1].

l'aide des termes de l'utilisateur (qui ne sont pas ceux du technicien) et peut s'évaluer à l'aide de critères maîtrisés par l'utilisateur. Dans la pratique, les entreprises font appel à des tests d'application définis en interne et aussi à des panels d'utilisateurs pour évaluer les propriétés d'usage de produits. Le cahier des charges regroupe toutes les caractéristiques requises du produit formulé en lien avec la fonction d'usage, le cadre réglementaire, le procédé de fabrication, les fonctions secondaires (conservation, stabilité...) et les aspects économiques. Ce cahier des charges s'exprime en termes techniques, réglementaires et économiques. Un des défis scientifiques de la formulation consiste à faire le lien entre les constituants, les propriétés d'usage (définies par l'utilisateur) et les propriétés physico-chimiques (maîtrisées par le technicien ou l'ingénieur) du produit (figure 1).

La limite exacte de la formulation n'est pas toujours évidente à situer tant en termes disciplinaires qu'en termes d'objet. Ainsi, des produits formulés sont employés comme précurseurs de matériaux : le béton, les résines pour les matrices polymères des composites, les suspensions pour le moulage des céramiques... [2]. Dans tous ces exemples, les concepts de la formulation permettent de concevoir les mélanges précurseurs alors que le résultat final est un matériau qui est utilisé et caractérisé comme tel. Dans un autre ordre d'idée, séparer le produit formulé et l'emballage associé n'est pas toujours pertinent. Le domaine des cosmétiques où le lien produit-emballage est historique n'est pas le seul exemple. Ainsi, l'emballage est parfois directement impliqué dans la fonction d'usage, par exemple pour contrôler le mélange ou l'association de plusieurs constituants lors de l'action de l'utilisateur : mélange des constituants d'un adhésif, formation des rayures sur le dentifrice... La conception de l'emballage peut aussi conditionner la composition du produit formulé lui-même. Ainsi certains emballages cosmétiques sont conçus de façon à limiter l'usage d'agents conservateurs [3].

Les principales caractéristiques physico-chimiques d'un produit formulé

Un produit formulé est conçu en vue de remplir une fonction d'usage et, à ce titre, il doit contenir l'ensemble des constituants requis. Les propriétés chimiques et physico-chimiques couvertes par la fonction d'usage visée étant souvent nombreuses, le nombre de constituants augmente lui aussi de façon importante, et avec lui la probabilité d'incompatibilités entre certains d'entre eux [2]. Ceci conduit à des produits multiconstituants et le plus souvent polyphasiques. De fait, ces produits seront fréquemment des systèmes hors équilibre et les interfaces auront un rôle très important sur leurs propriétés : stabilité physico-chimique, texture, comportement mécanique... Le rôle essentiel des interfaces ne s'arrête pas aux produits eux-mêmes mais concerne également les fonctions d'usage, comme l'effet moussant des shampooings (tableau I).

Une autre caractéristique essentielle des produits formulés, souvent mais pas exclusivement liée à leur caractère polyphasique, est la notion de « structure », c'est-à-dire l'organisation de la matière à une échelle allant de quelques nanomètres à quelques millimètres. Cette structure est un élément clé du contrôle des propriétés d'usage et va de

Tableau I - Exemples d'interfaces intervenant en formulation (dans la préparation des produits formulés ou lors de leur application).

| Interfaces | Système dispersé | Produits formulés concernés |
|-----------------|------------------------|--|
| Gaz/Liquide | Mousse, aérosol | Shampooing, lessive à main, liquide vaisselle, désodorisants, émulsions foisonnées... |
| Liquide/Liquide | Émulsion | Crèmes cosmétiques, mayonnaise... |
| Solide/Liquide | Suspension | Peintures, encres, écrans solaires... |
| Solide/Gaz | Poudre, solide expansé | Café lyophilisé, lait en poudre, lessive en poudre, mousses polyuréthane, polystyrène expansé... |
| Solide/Solide | Dispersion solides | Comprimés, rouge à lèvres, chocolat... |

l'auto-assemblage de molécules (micelles de tensioactifs, édifices supramoléculaires...) aux particules de phase dispersée (gouttes d'une émulsion, bulles d'une mousse...) jusqu'à l'agencement des particules d'un milieu granulaire (béton, bitume...). Être capable de caractériser quantitativement cette structure et de relier ces caractéristiques aux propriétés macroscopiques du produit est toujours un enjeu tant scientifique qu'industriel. En se basant sur cette notion de structure, une typologie physico-chimique des produits a été proposée sous forme de quatre grands groupes, qui correspondent à des usages et des procédés de fabrication nettement distincts (tableau II) [4].

Quels liens avec le génie des procédés ?

Ainsi que l'indiquait la définition de départ, la formulation ne peut pas s'arrêter à une connaissance chimique et physico-chimique des ingrédients et des produits. En effet, il est indispensable de savoir concevoir et dimensionner les opérations industrielles permettant de fabriquer ces produits, c'est-à-dire d'obtenir les propriétés d'usage souhaitées. J. Villermaux exprimait en 1996 que « les ingénieurs et les chercheurs en génie des procédés doivent résolument se tourner vers la synthèse de propriétés d'usage » [5]. En effet, en formulation, c'est bien une usine à fabriquer des propriétés d'usage qu'il faut envisager puisque ce sont ces dernières qui constituent le résultat attendu (figure 2). Dans cette vision, à l'aide du paradigme du génie des procédés qui est la notion d'opération unitaire, la dernière opération unitaire est l'utilisation, c'est-à-dire l'action exercée par l'utilisateur sur ou avec le produit.

La démarche de l'ingénieur consiste à décrire cette utilisation en faisant appel aux concepts de transfert de matière (libération d'une molécule active, mise en contact de réactifs...), de chaleur (changement de température,

Tableau II - Typologie des produits formulés (d'après [4]).

| Type de produit formulé | Systèmes homogènes | Solides divisés | Solides déformables | Systèmes fluides |
|------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|---|
| Phase continue | --- | Air | Solide | Liquide |
| Phase dispersée | --- | Solide | Liquide, solide, gaz | |
| Descripteurs de la structure | --- | Granulométrie, forme des particules, cristallinité, fraction volumique de phase dispersée... | | Forme des particules ou des auto-assemblages de (macro)molécules, granulométrie, fraction volumique de phase dispersée... |
| Exemples | Lubrifiants, carburants, parfums | Comprimés, granulaires, poudres | Pâtes, crèmes, matière grasses | Émulsions, suspensions, solutions micellaires, mousses |

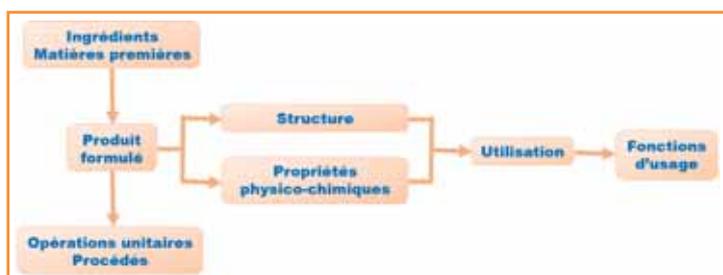


Figure 2 - Représentation schématique des principaux concepts du génie des procédés pour les produits.

changement d'état, séchage...) et de quantité de mouvement (action mécanique, écoulement...), et en définissant les étapes limitantes et les phénomènes dominants. Toute cette modélisation physique et physico-chimique de la fonction d'usage permet, dans les conditions les plus favorables, de définir un cahier des charges plus quantitatif sur la base de l'expression des besoins de l'utilisateur. Le formulateur peut ensuite, sur cette base, définir les constituants qui vont conduire aux propriétés souhaitées. Il va sans dire que cette démarche est loin d'être encore aboutie et elle fait l'objet de recherches tant universitaires qu'industrielles car elle est l'une des clés de l'innovation.

Bien sûr, l'autre lien entre le formulateur et l'ingénieur en génie des procédés réside dans la conception et la mise en œuvre de la fabrication d'un produit répondant à un cahier des charges. Ceci nécessite une prise en compte des propriétés physico-chimiques des produits et de la structure recherchées, ce qui représente une évolution par rapport au génie chimique classique : on parle de « génie des procédés pour les produits » [4]. Cette évolution avait été suggérée dès 1988 dans le rapport coordonné par N. Amundson [6]. Les principales opérations unitaires de fabrication rencontrées en formulation sont des opérations mécaniques de mélange, d'agitation, de dissolution, de broyage, de dispersion, d'atomisation..., et aussi des étapes de séchage qui sont très fréquentes [4].

Cette brève introduction à la formulation n'a certainement pas la prétention d'être exhaustive. Toutefois, son objectif était de souligner le caractère pluridisciplinaire de la formulation et aussi son approche scientifique et technique (bien qu'elle a parfois tendance à être considérée comme essentiellement empirique). De plus, la formulation, alors qu'elle est en prise directe avec des questions applicatives, est à l'origine de défis scientifiques tant pour les industriels que pour les universitaires. Enfin, c'est aussi un formidable sujet de réflexion en matière de pédagogie car il faut trouver le bon équilibre entre l'examen détaillé des différentes disciplines (chimie organique, chimie inorganique, chimie physique, chimie analytique, colloïdes, chimie et physico-chimie des polymères...) et une approche générale permettant d'aborder des types de produits et d'applications très variés.

Références

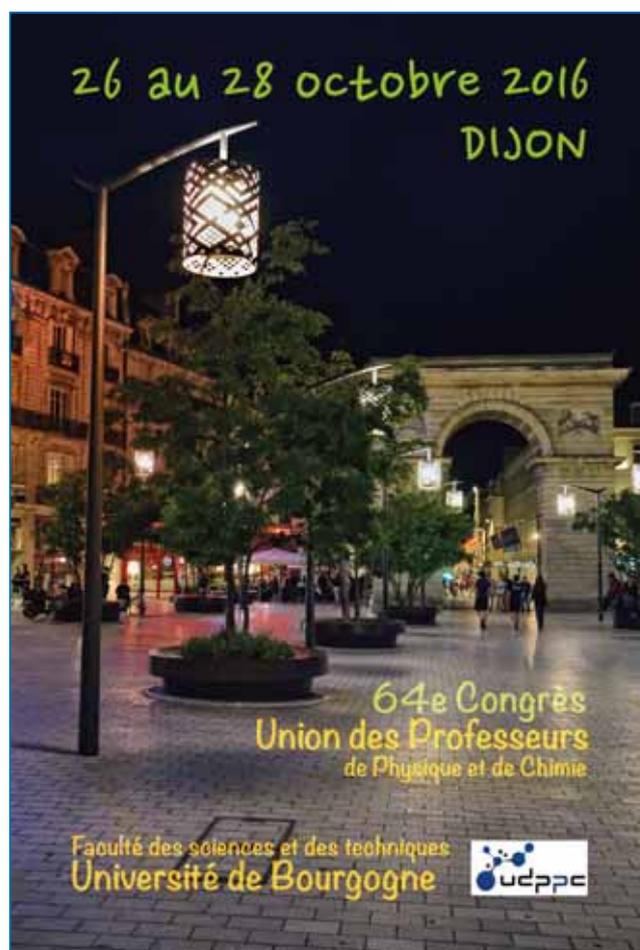
- [1] Aubry J.-M., Schorsch G., Formulation - Présentation générale, *Techniques de l'Ingénieur*, 1999, réf. j2110.
- [2] Schorsch G., La formulation : de l'art à la science du compromis. L'histoire et l'actualité de la formulation, *L'Act. Chim.*, 2000, 241, p. 20.
- [3] Marchin L. (Pylote), Utilisation de matériaux incorporant des microparticules pour éviter la prolifération de contaminants, WO 2015/197992 A1, 2015.
- [4] Favre E., Bousquet J., Le génie pour les produits. Un génie des procédés pour l'élaboration de meilleurs produits : perspectives et enjeux, *L'Act. Chim.*, 2004, 276, p. 28.
- [5] Villermaux J., in *Génie des procédés*, G. Grevillot, A. Storck (coord.), Tec & Doc/Lavoisier, 1993.
- [6] *Frontiers in chemical engineering: research needs and opportunities*, The National Academies Press, 1988.



Alain Durand

est professeur à l'Université de Lorraine, directeur du Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM)* et président du groupe Formulation de la Société Chimique de France.

* LCPM, UMR 7375 Université de Lorraine/CNRS, ENSIC, 1 rue Grandville, BP 20451, F-54001 Nancy Cedex.
Courriel : alain.durand@univ-lorraine.fr



Comment enseigner la formulation ?

Vangelis Antzoulatos

Résumé

Comment aborder l'enseignement de la formulation en évitant à la fois l'écueil du catalogue de recettes et celui d'une approche physico-chimique déconnectée des problématiques industrielles ? C'est la question sur laquelle se penche cet article. Après avoir tracé les contours de cette discipline scientifique porteuse de nombreuses innovations, la question de son enseignement est abordée à travers le cas des peintures, montrant que la formulation doit être considérée comme un atout pour l'enseignant. En plaçant l'étudiant en position active, celle d'un inventeur d'objets chimiques, elle permet de mettre en avant la dimension créatrice de la chimie, de favoriser l'apprentissage à travers l'expérimentation et par suite de stimuler le goût pour la chimie.

Mots-clés

Formulation, peinture, polymères, enseignement, JIREC 2015.

Abstract

How to teach formulation chemistry?

How to approach the teaching of formulation chemistry whilst avoiding the pitfall of the catalogue of recipes and also the one of a physical chemistry out of touch with the realities of the chemical industry? This paper aims at addressing this question. It first provides an outline of formulation as a scientific field, and then approaches the problem of its teaching through the example of coatings. In particular, the following argument is developed: formulation chemistry shall be regarded as an opportunity for the teacher, as it allows him to put the student in the position of building chemical objects. By doing so, the teacher focuses on the creative dimension of chemistry, which provides a way to stimulate the taste for chemistry.

Keywords

Formulation, coatings, polymers, teaching, JIREC 2015.

En intégrant une forte composante de formulation, le BTS Métiers de la chimie pose un défi aux enseignants : comment aborder cette discipline en évitant l'écueil du « catalogue » de recettes ? Est-il possible de la présenter comme un savoir cohérent et unifié ? Quelles en sont les spécificités ? Et d'abord, s'agit-il *vraiment* d'une discipline scientifique ?

Cet article montrera qu'un cours de formulation n'est pas autre chose qu'un cours de chimie. Il s'agit seulement d'aborder cette discipline à partir d'un point de vue particulier, celui d'un chercheur qui développe son propre produit. Ainsi placé dans une position active, l'étudiant est alors en mesure de s'approprier des concepts dont il perçoit la nécessité. Pour le dire autrement, il les aborde comme des clés qui lui permettent de résoudre des problèmes : comment améliorer la résistance aux intempéries d'une peinture ? Comment rendre plus agréable l'étalement d'une crème solaire ? Comment augmenter le pouvoir moussant d'un shampoing ? Nous montrerons à travers quelques exemples – et sans éluder les difficultés – que cette dimension pratique et ce lien avec l'innovation font de la formulation une véritable opportunité pour l'enseignant.

Qu'est-ce que la formulation ?

La formulation ne répond pas à une définition unique car les avis divergent sur ce point. Certains insistent sur sa dimension opératoire, et lui refusent de fait le statut de savoir scientifique. Ainsi, Wikipédia la définit comme une « opération industrielle » dont la finalité est la conception d'un produit homogène, stable, non toxique, et respectant un cahier des charges [1]. Schorsch parle quant à lui d'un « *art de gérer les incompatibilités* » [2]. Même lorsque l'accent est mis sur les connaissances scientifiques, celles-ci semblent empruntées à d'autres domaines. Pour Kumar, la formulation est la « *connaissance de la science des matériaux et de la chimie physique jointe à l'art d'arriver à la meilleure combinaison de constituants* » [3]. La définition donnée par la Royal Society

convoque d'autres champs disciplinaires : « *La formulation chimique couvre les champs de la chimie physique, la chimie des colloïdes, ainsi que la chimie analytique, le génie chimique, les sciences biologiques et pharmaceutiques* » [4]. Nous avons ainsi affaire à une véritable mosaïque. Faut-il dès lors renoncer à enseigner un savoir unifié ? Pas si sûr, car la cohérence scientifique du domaine est justement en cours d'élaboration. La formulation est une science encore en plein essor, tout comme la chimie à la fin du XVIII^e siècle⁽¹⁾... La définition proposée par Aubry explicite ce qui appartient en propre à cette science : « *Ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage et son aptitude à satisfaire un cahier des charges* » [5].

La formulation est science des mélanges, des interactions, de la coexistence de substances, le plus souvent sans réaction chimique. Le mélange d'ingrédients est une activité dont les origines remontent à la préhistoire. L'homme a d'abord développé des recettes pour son expression artistique (peintures rupestres) et pour l'amélioration de ses conditions d'existence : confection de céramiques, de savons, de verres, etc. Le terme « formule » était déjà utilisé par les pharmaciens du XV^e siècle. Mais celle-ci est alors le résultat d'une approche empirique, par « *essai-erreur* ». À partir des années 1970, la formulation gagne ses galons de discipline scientifique : des enjeux économiques et environnementaux de plus en plus prégnants en font un secteur clé de l'industrie chimique et imposent une rationalisation des démarches. Un savoir académique émerge, s'institutionnalise... et devient digne d'être enseigné !

Former des techniciens de formulation

Notre réflexion s'appuie sur le cas particulier de la formation de techniciens, mais peut être transposée à d'autres cursus.

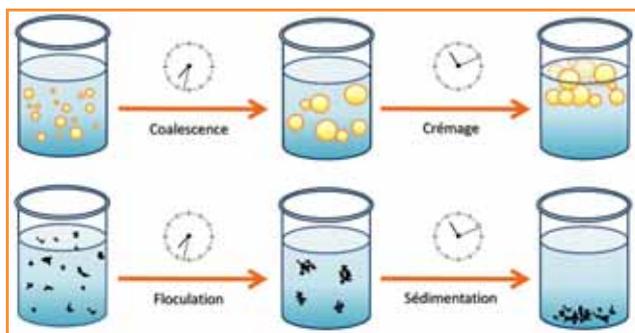


Figure 1 - Rupture de phase dans les milieux dispersés.

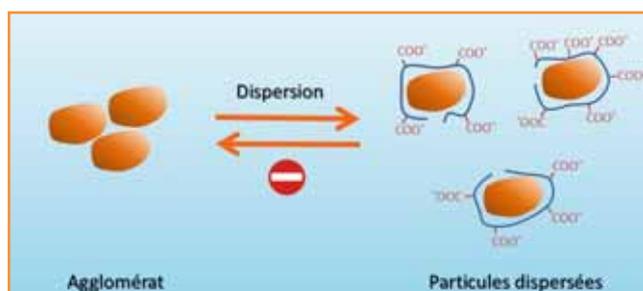


Figure 2 - Stabilisation d'une suspension à l'aide d'un agent dispersant.

D'abord, l'enseignement de la formulation ne doit pas se résumer à un catalogue d'ingrédients, à des recettes (de peintures, de cosmétiques, de produits d'entretien, etc.). Anarchique et indigeste, une telle approche manquerait cruellement de principes directeurs transposables à l'ensemble des activités industrielles concernées. Autre écueil : le catalogue de concepts, déconnecté des problématiques industrielles. La formulation serait alors réduite à ses sciences de « tutelle » : la physico-chimie, la science des matériaux, la chimie des colloïdes, etc. Il ne s'agit en aucun cas de nier l'importance des concepts. Ils devront bien entendu être enseignés, mais ils seront mobilisés dans le cadre de problématiques spécifiques qu'ils permettent de résoudre.

L'approche qui a été retenue dans le BTS Métiers de la chimie est une approche par propriétés : celles qui apparaissent dans le cahier des charges d'un produit commercial et qui sont transversales à l'ensemble des secteurs industriels. L'enseignement sera ainsi organisé autour de thèmes tels que la stabilité, les propriétés d'application (mouillabilité, propriétés rhéologiques), l'aspect (colorimétrie, texturométrie), ou encore l'aptitude à protéger un support (anticorrosion, protection anti-UV). Les matières premières, les formules, les concepts physico-chimiques seront bien des acteurs importants, mais ils ne seront convoqués que pour leur aptitude à résoudre ces problématiques.

Cas des peintures

Prenons l'exemple d'une peinture de façade en phase aqueuse. Pour formuler ce produit, il est nécessaire de connaître les exigences de l'utilisateur. Celles-ci sont détaillées qualitativement et quantitativement dans un document appelé cahier des charges. Seront notamment pris en compte la mise en œuvre du produit livré, c'est-à-dire son homogénéité et sa stabilité au stockage, et son mode d'application. Les propriétés du produit en usage (ici le film sec de peinture) doivent également être spécifiées, comme son rôle protecteur, son aspect, ainsi que sa durabilité. À ces exigences techniques s'ajouteront également des exigences d'ordre économique (coût du produit et de sa mise en œuvre) et réglementaires (protection de l'utilisateur et de l'environnement).

Stabilité

Commençons par l'homogénéité (apparente) et la stabilité. À l'intérieur d'un pot de peinture, durant son stockage et son séjour sur l'étagère d'un magasin, divers phénomènes peuvent conduire à une rupture de phase : sédimentation des pigments, crémage (remontée de matières organiques), etc. (figure 1).

Afin de prévenir ces phénomènes, le formateur doit avoir une connaissance précise des interactions dont les milieux dispersés sont le siège (interactions de van der Waals, liaison hydrogène) afin d'être capable de les modifier à son gré. On peut par exemple stabiliser une suspension de pigments en employant un agent dispersant, additif dont le rôle est de créer des interactions répulsives entre les particules de pigments, au moyen d'effets stériques ou électrostatiques. Dans la figure 2, qui illustre ce second cas, l'agent dispersant est un copolymère acrylique, possédant des fonctions carboxyles ionisables en milieu basique.

Propriétés rhéologiques

De nombreuses autres solutions peuvent être mises en œuvre pour obtenir la stabilité. Il est ainsi possible d'augmenter la viscosité en pot (à bas gradient de vitesse) afin de figer les particules et limiter l'action des forces attractives. On peut à cet effet employer des épaississants à base de polymères hydrophiles, dits épaississants non associatifs (des éthers cellulosiques par exemple, tels que la carboxyméthylcellulose). Ils provoqueront une gélification du milieu par piégeage des molécules d'eau (diminution du volume libre). En plus de ralentir la sédimentation, les épaississants non associatifs apporteront d'autres bénéfices : meilleur chargement de l'outil (donc moins d'aller-retour entre le pot de peinture et le mur !), réduction des coulures, etc. (figure 3).

La rhéologie ne peut pas être optimisée par le seul emploi d'épaississants non associatifs. Il est également nécessaire que la peinture soit garnissante, c'est-à-dire que l'épaisseur déposée soit suffisante pour apporter une opacité satisfaisante. Autrement dit, il est également nécessaire d'augmenter la viscosité sous contrainte, ce que ne savent pas faire les épaississants non associatifs car lors de la déformation de la peinture, leurs chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres, ce qui provoque un effondrement des interactions de van der Waals, et par suite de la viscosité. À l'inverse, des épaississants associatifs tels que les polyuréthanes à modifications hydrophobes mettent en jeu des interactions suffisamment fortes pour résister à une déformation de cisaillement, celle à laquelle on soumet la peinture lors de l'application.

La figure 4 montre qu'ils sont constitués d'une chaîne polyuréthane, hydrophile, sur laquelle on a greffé des groupes hydrophobes susceptibles de s'associer avec les autres constituants hydrophobes de la formule, comme le liant. Cette interaction hydrophobe résistante à la contrainte de cisaillement, l'épaississant agit sur la viscosité de la peinture lorsque celle-ci est appliquée, et augmente donc son garnissant. Agir sur les propriétés rhéologiques exige donc de comprendre le mode d'action des différents épaississants et de prévoir leur effet sur les propriétés du produit.

Propriétés mécaniques

Le liant est un autre élément central de la formule. Il donne son nom à la peinture (acrylique, polyuréthane, etc.) et de

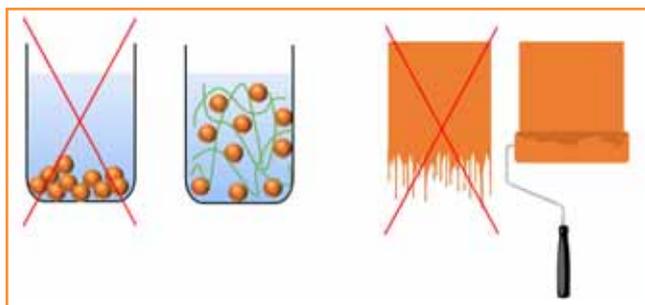


Figure 3 - L'emploi d'épaississants non associatifs permet de réduire les coulures et la sédimentation en augmentant la viscosité à bas gradient de vitesse.

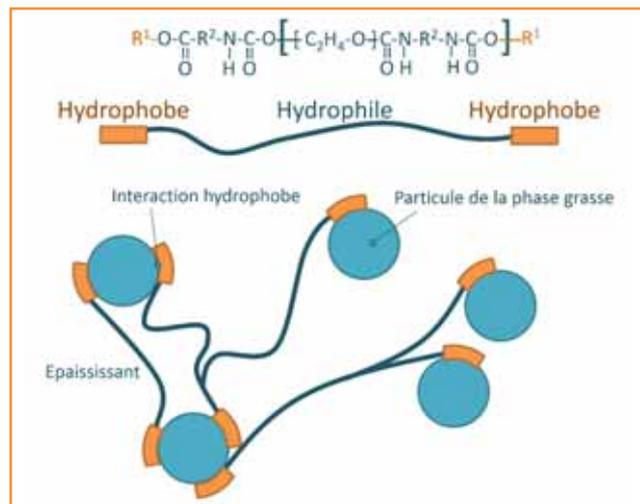


Figure 4 - Un épaississant associatif polyuréthane et les interactions hydrophobes.

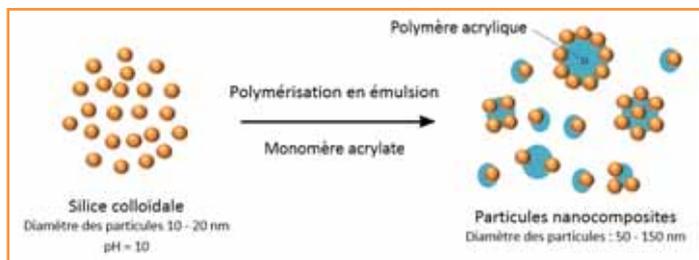


Figure 5 - Obtention d'un nanocomposite par polymérisation en émulsion.

lui dépendent la cohésion du film et son adhésion au support. Il s'agit d'un polymère, souvent employé sous forme de dispersion aqueuse dans le cas des peintures pour le bâtiment. Le choix des liants acryliques s'impose fréquemment en raison de leur polyvalence et de leur stabilité à la lumière. Mais les exigences ne se limitent pas à cela : une peinture façade doit être suffisamment élastique pour assurer l'étanchéité même en cas de fissure. Cela peut s'obtenir en sélectionnant un liant de basse température de transition vitreuse (typiquement, une T_G de l'ordre de 0°C).

Nouvelle difficulté : un tel liant sera certes déformable sans rupture, mais il risque néanmoins d'être collant en surface ! Dès lors, comment éviter un encrassement rapide du film en extérieur, particulièrement en zone urbaine ? Les développements de la chimie des polymères apportent des réponses efficaces à ce problème. Certains liants ont la propriété d'être photoréticulables (ils comportent des insaturations) et durcissent en surface sous l'action de la lumière. Une autre solution est d'employer des nanocomposites, c'est-à-

dire des particules constituées d'une matrice polymère (acrylique par exemple) dans laquelle sont à leur tour dispersées des particules de silice de tailles nanométriques. Une telle structure est obtenue en réalisant une polymérisation en émulsion dans une suspension de silice colloïdale (figure 5). On profite alors de la dureté de la silice, sans affecter la souplesse et la ductilité du liant.

Conclusion : la vie des molécules

Dispersants, épaississants, liants..., autant de composés chimiques qui, sans une compréhension minimale de leur mode d'action, seraient employés comme les ingrédients d'une recette apprise par cœur. Transition vitreuse, polymérisation en émulsion, interactions de van der Waals..., autant de concepts qui se révéleraient bien théoriques pour nos futurs techniciens s'ils n'étaient mobilisés pour résoudre des problématiques industrielles spécifiques. La formulation n'est pas un ensemble de savoirs disjoints. Certes, on ne formule pas un shampoing comme on formule un béton, mais au-delà de ces différences réelles, il existe une cohérence fondée sur une approche toute particulière, dédiée à la compréhension des microcosmes que constituent les formules. Formuler, c'est observer les relations qui se tissent entre les substances partageant leur existence au sein des produits commerciaux. C'est également être capable d'agir sur ces relations en choisissant judicieusement leurs structures chimiques, voire en modifiant ces structures (la formulation concerne également les fabricants de matières premières). L'enseignement de la formulation doit ainsi mettre le futur technicien dans une position active, c'est-à-dire le rendre capable de faire des choix raisonnés pour modifier à son gré les propriétés de son produit. « *Savoir, c'est pouvoir* » disait Francis Bacon.

« *La chimie crée son objet* » semble lui répondre Berthelot, près de trois siècles plus tard, faisant de la chimie la reine des sciences. Depuis longtemps la synthèse permet au chimiste de matérialiser des objets conçus par son esprit. La formulation offre une occasion supplémentaire de placer cette dimension créative au centre de l'enseignement : recherche de nouvelles tendances, développement de formules innovantes, résolution de problèmes en autonomie, chaque étudiant développant son produit, invention de tests permettant de mettre en évidence ses performances. En expérimentant, l'étudiant apprend ainsi à maîtriser progressivement les phénomènes physico-chimiques qui sous-tendent les propriétés recherchées par le public. Comment ne pas voir dans ce véritable terrain de jeu une occasion de stimuler le goût pour la chimie ?

Note et références

- [1] Notons en passant qu'à cette époque, la chimie n'était pas unanimement reconnue comme une « vraie » science car encore en recherche d'un principe unificateur. Or on sait quels furent ses succès au XIX^e siècle ! <https://fr.wikipedia.org/wiki/Formulation> (consulté le 04/09/2015).
- [2] Schorsch G, La formulation : de l'art à la science du compromis. L'histoire et l'actualité de la formulation, *L'Act. Chim.*, **2000**, 241, p. 20.
- [3] Kumar R.N., Anilkumar M. *Formulations. Chemistry, Fundamentals, Units, Calculations, Research, Manipulation, and Data Management*, FRPCAD, **2009**.
- [4] Royal Society of Chemistry, Formulation Science and Technology Group, Rubrique « What is formulating? », www.formulation.org.uk/resources/what-is-formulation.html (consulté le 23/10/2015).
- [5] Aubry J.-M., Schorsch G., *Formulation - Présentation générale*, Techniques de l'Ingénieur, **1999**, j2110, p. 1.



Vangelis Antzoulatos

est enseignant en BTS au lycée de l'Escaut de Valenciennes*.

* Lycée de l'Escaut de Valenciennes, 1 avenue de Saint-Amand, F-59305 Valenciennes Cedex. Courriel : vangelis.antzoulatos@gmail.com

La place de la formulation dans les métiers du groupe Saint-Gobain

Jérôme Douce

La formulation est un élément important des efforts de la recherche et du développement du groupe Saint-Gobain qui vient juste de célébrer ses 350 ans. Elle concerne aussi bien les matières premières constitutives de nos matériaux que les transformations leur apportant de la valeur ajoutée. Cet article présente de façon non exhaustive quelques exemples marquants où la R & D en formulation a permis d'innover sur nos nombreux marchés. Nous allons ainsi découvrir ce que représentent ces travaux au sein des différents pôles et métiers du groupe, du vitrage aux mortiers en passant par les plastiques et les tuyaux de fonte ductile.

La formulation au service du vitrage et des matériaux de haute performance

Les métiers verriers sont concernés par la notion de formulation, de la composition des matières premières aux éléments utilisés pour la mise en œuvre des produits. Nous pouvons citer notamment la formulation du verre lui-même (verres teintés dans la masse, vitrocéramiques), ainsi que l'élaboration de couches fonctionnelles déposées à la surface, qu'elles soient organiques ou inorganiques (contrôle solaire, anticondensation) (figure 1).

Nous avons également de nombreux exemples où la formulation a toute son importance pour développer de nouvelles compositions pour nos matériaux de haute performance. C'est le cas des céramiques qui sont formulées à façon pour répondre aux exigences de nombreux marchés comme ceux des réfractaires ou des abrasifs. La formulation intervient également dans la mise en œuvre de produits complexes comme les membranes architecturales à base de polymère fluoré, ou les rubans et mousses adhésifs utilisés dans l'automobile, l'aéronautique ou le bâtiment. Les produits formulés de Saint-Gobain ont même accompagné Curiosity sur Mars, grâce à des scellements à base de polymères fluorés capables de résister à des conditions extrêmes.

La formulation dans les matériaux de construction

Notre grande connaissance en matière de produits verriers nous confère aujourd'hui un savoir-faire unique pour recycler les déchets. Chaque rouleau de laine de verre contient au moins l'équivalent de dix bouteilles recyclées valorisées sous forme de calcin. Saint-Gobain Isover a lancé en Italie un nouveau liant pour laine de verre à base de composés naturels, pour remplacer le liant classique formo-phénolique. Placoplâtre a également mis au point la technologie Activ'Air® donnant aux plaques de plâtre la



Figure 1.

propriété de capter et de transformer en un composé inerte le formaldéhyde qui pollue notre air intérieur. Saint-Gobain Weber est aussi à la pointe de la formulation des matrices cimentaires, avec pour preuve la sortie en 2014 en France du premier mortier colle non irritant et présentant un bilan CO₂ de 50 % inférieur à la moyenne des produits de ce type. Pour terminer ce tour d'horizon, nous pouvons parler de Saint-Gobain Pont-à-Mousson qui dépose près de cinquante brevets par an grâce à son expertise dans la formulation de leurs compositions métallurgiques et des revêtements de leurs tuyaux (figure 2).

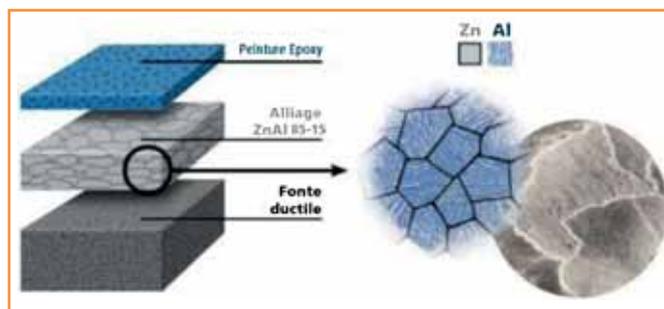


Figure 2 - Technologie revêtement anticorrosion Zinalium PAM.

Comme nous l'avons vu à travers ces nombreux exemples, la formulation peut revêtir des formes extrêmement diverses, loin des images classiques que l'on peut s'en faire. À l'interface de nombreuses sciences, elle reste une force du groupe Saint-Gobain et un moteur de notre innovation !



Jérôme Douce

est directeur R & D de Saint-Gobain Weber France*.

* Saint-Gobain Weber France, 20 rue de Brie, F-77253 Brie-Comte-Robert Cedex.
www.saint-gobain.com
Courriel : jerome.douce@saint-gobain.com

Formulation des microémulsions

Propriétés et exemples d'application

Véronique Rataj

Résumé Cet article présente brièvement les propriétés physico-chimiques des microémulsions en comparaison aux émulsions plus connues. Différents types de systèmes de microémulsions peuvent être obtenus en fonction de la composition et de la courbure de l'interface. Parmi les nombreuses applications potentielles, les microémulsions peuvent être utilisées en tant que milieux réactionnels comme illustré avec un exemple en catalyse d'oxydation.

Mots-clés JIREC 2015, microémulsions, tensioactif, formulation, diagramme de phase, Winsor.

Abstract **Microemulsion formulation: properties and examples of application**

This article briefly describes the physico-chemical properties of microemulsions in comparison to emulsions which are more widely used. Different types of microemulsions systems can be obtained according to the composition and the interface curvature. Among the numerous potential applications, microemulsions can be used as reaction media as illustrated with an example in catalytic oxidation.

Keywords JIREC 2015, microemulsions, surfactants, formulation, phase diagram, Winsor.

Définition, propriétés et applications des microémulsions [1-2]

Les microémulsions sont des dispersions submicroniques constituées de deux liquides non miscibles – typiquement de l'eau et de l'huile – stabilisées par un film interfacial souple de molécules de tensioactifs, le plus souvent associés à un co-tensioactif (e.g. un alcool à chaîne moyenne tel que le butanol). Les domaines formés par la phase dispersée, globulaires ou interconnectés, varient typiquement de 10 à 50 nm, conduisant à des structures de types eau-dans-huile, huile-dans-eau ou bicontinues. Ce sont des systèmes transparents ou translucides, de faible viscosité. Contrairement aux émulsions classiques (ou « macroémulsions »), qui sont stables cinétiquement, les microémulsions sont stables thermodynamiquement. Elles se forment spontanément, à l'inverse des émulsions qui nécessitent un apport d'énergie, et se caractérisent par une tension interfaciale γ_{int} entre l'huile et l'eau très basse (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} mN/m).

Les premiers travaux sur les microémulsions ont été décrits en 1943 par Hoar et Schulman, de l'Université de Cambridge, qui rapportèrent une « *émulsion spontanée d'eau et d'huile par ajout d'un agent tensioactif puissant* » [3]. Les microémulsions sont des systèmes macroscopiquement monophasiques dans lesquels un tensioactif particulier permet la coexistence de phases huileuse et aqueuse à l'échelle moléculaire. Le terme « microémulsion » a réellement été utilisé pour la première fois par Schulman *et coll.* en 1959 [4] pour décrire un système à plusieurs phases comprenant de l'eau, de l'huile, un agent tensioactif et de l'alcool, formant une solution transparente. Elles sont parfois appelées « émulsions micellaires » ou « micelles gonflées ».

Les microémulsions ont suscité un fort intérêt en recherche vers la fin des années 1970 pour la récupération tertiaire ou assistée du pétrole [5]. Aujourd'hui, de nombreux travaux décrivent leur utilisation en synthèses organique ou biochimique, pour la préparation de particules (allant du métal à des cristallites complexes) de taille inférieure au micron, pour la polymérisation ou encore pour l'extraction

liquide-liquide [2, 6]. Le terme « microémulsion » seul fait ressortir plus de 25 000 références sur la base de données Sicifinder®. À titre d'exemple, la catalyse enzymatique en microémulsions a été appliquée à de nombreuses réactions telles que la synthèse d'esters, de peptides, d'acétals de sucres, à la transestérification et aux réactions d'hydrolyse [7]. En ce qui concerne la polymérisation, citons l'exemple d'un monomère très largement utilisé, l'acrylamide, qui, ajouté à un système ternaire eau/toluène/AOT (voir ci-après), permet d'obtenir un domaine relativement large de microémulsions de type eau-dans-huile ; l'acrylamide se localise à l'interface, favorisant ainsi la formation de microémulsions. Les gouttelettes d'eau résultantes ont un diamètre de 5 à 10 nm, celui-ci augmentant au cours de la polymérisation pour atteindre en fin de réaction 25 à 50 nm selon la composition initiale du système [8].

Par ailleurs, les microémulsions font l'objet de nombreuses applications potentielles en détergence, lubrification, pharmaceutique, phytosanitaire, cosmétique, etc. Cet intérêt grandissant pour les microémulsions résulte aussi d'une meilleure compréhension de leurs propriétés physico-chimiques (stabilité du film interfacial, structures des microémulsions, etc.). Le film interfacial par exemple, constitué par les molécules de tensioactif, est caractérisé par sa tension, sa rigidité et sa courbure spontanée. Leur importance relative dépend des contraintes subies par le film qui détermine les propriétés statiques et dynamiques des microémulsions comme leur comportement de phase, leur stabilité, leur structure et leur capacité de solubilisation.

Bien qu'il y ait encore peu de produits commercialisés, les microémulsions présentent des propriétés remarquables, en particulier une tension interfaciale eau/huile $\gamma_{E/H}$ ultra-basse et un pouvoir solubilisant élevé tant envers les composés hydrophiles que lipophiles. Par rapport à une émulsion classique, une microémulsion est un meilleur vecteur pour les actifs car elle est constituée de nanogouttelettes qui permettent une meilleure pénétration de ces actifs. Elle a aussi l'avantage d'être préparée à froid, ce qui permet d'une part de diminuer la consommation

d'énergie lors de sa préparation, et d'autre part d'utiliser des actifs thermosensibles. Enfin, en comparaison aux solutions micellaires, les microémulsions peuvent solubiliser une plus grande quantité d'actifs du fait de leur plus grande stabilité en partie due à la présence d'une plus grande quantité de tensioactif, ce qui peut, en revanche, constituer un obstacle à leur utilisation pour des raisons de coût et/ou de toxicité.

Formulation des systèmes de microémulsions [9-10]

Pour un système ternaire eau/huile/tensioactif donné, l'obtention de microémulsions dépend de la nature du tensioactif (tête polaire anionique, cationique, amphotère ou non ionique) et de sa structure chimique (notamment la longueur et le nombre de chaînes alkyles constituant la partie apolaire). S'il est ionique et monocaténaire comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), des microémulsions se formeront seulement si un co-tensioactif (e.g. butanol) et/ou un électrolyte (e.g. NaCl) sont ajoutés. Avec des tensioactifs ioniques bicaténaires comme l'aérosol-OT, ou AOT (figure 1) et certains tensioactifs non ioniques, le co-tensioactif n'est pas nécessaire. Le rôle principal du tensioactif est de réduire la tension interfaciale eau/huile $\gamma_{E/H}$ – c'est-à-dire d'abaisser l'énergie nécessaire pour augmenter la surface interfaciale. En effet, dans un système biphasique eau/huile sans tensioactif, $\gamma_{E/H}$ est de l'ordre de 50 mN m⁻¹. Lors de la formation de la microémulsion, l'aire interfaciale entre l'eau et l'huile augmente considérablement, d'un facteur 10⁴ à 10⁵, conduisant à des $\gamma_{E/H}$ de l'ordre de 0,01 mN m⁻¹. Dans la plupart des cas, le tensioactif seul ne permet pas d'atteindre ces tensions interfaciales ultra-basses car la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif est atteinte avant. Ainsi, l'effet additionnel d'un co-tensioactif est un moyen de diminuer plus encore $\gamma_{E/H}$. Le co-tensioactif rend le film interfacial plus flexible, lui permettant d'adopter différentes courbures spontanées pour former des microémulsions, et il empêche la formation de cristaux liquides ou de structures gels.

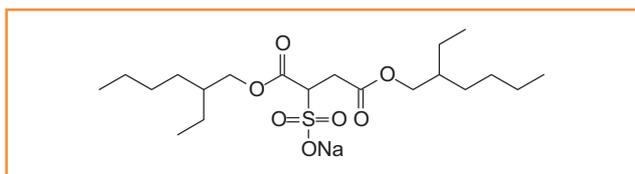


Figure 1 - Bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT).

Il existe ainsi différents types de microémulsions selon l'efficacité du système amphiphile (tensioactif + éventuellement co-tensioactif). Lorsque la quantité est suffisante pour co-solubiliser l'huile et l'eau, on parlera de microémulsion monophasique isotrope ou de système Winsor IV. En revanche, si le système n'est pas suffisamment efficace, il subsistera une phase en excès qui peut être l'eau (le système est alors de type Winsor II), l'huile (type Winsor I) ou les deux : dans ce cas, il se forme un système à trois phases appelé Winsor III. Dans le type I, le tensioactif est préférentiellement solubilisé dans l'eau et il se forme une microémulsion de type huile-dans-eau (H/E). Dans le type II, la microémulsion est de type eau-dans-huile (E/H) et coexiste avec une phase aqueuse pauvre en tensioactif. Pour les systèmes eau/huile/tensioactif/co-tensioactif, la recherche des domaines d'existence des microémulsions de type Winsor IV se fait

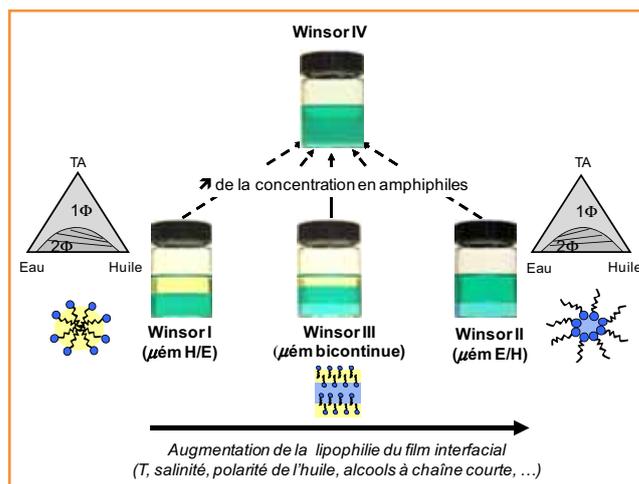


Figure 2 - Différents types de microémulsions selon l'efficacité et la nature du système amphiphile (TA = tensioactif + éventuellement co-tensioactif).

En jaune : phase huileuse ; en bleu : phase aqueuse ; en vert : phase microémulsion (μém).

généralement *via* l'élaboration de diagrammes de phases dit pseudo-ternaires, tandis que les phases de types Winsor I, II et III sont plus aisément mises en évidence par des diagrammes dits en « gamma » ou « poisson » représentant la quantité en tensioactif (% massique en général) en fonction d'une variable de formulation telle que la température ou la quantité de sel. La figure 2 illustre les différents types de microémulsions selon la courbure du film interfacial et la quantité de tensioactif.

Ces différents systèmes sont décrits par le rapport R de Winsor, introduit en 1954 [9]. Winsor montra en effet que le comportement de phases des systèmes eau/huile/tensioactif dépend du rapport entre les interactions des molécules de tensioactif localisées à l'interface (C) avec les molécules voisines d'huile et d'eau (figure 3). Les énergies d'interaction cohésive à l'interface déterminent la stabilité du film interfacial.

Selon que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à 1, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, II ou III respectivement. Ce rapport reste néanmoins qualitatif et pédagogique car il ne peut être ni estimé précisément par le calcul ni déterminé expérimentalement, mais il peut permettre de comprendre et

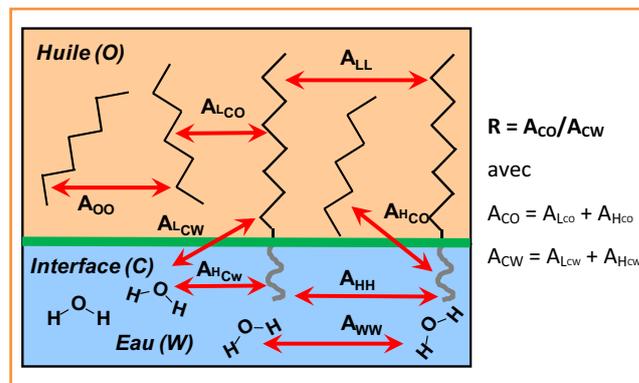


Figure 3 - Interactions entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines d'eau et d'huile dans les phases aqueuse et huileuse respectivement.

A symbolise les interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale ; E, H, C se réfèrent respectivement à l'eau, l'huile et le tensioactif.

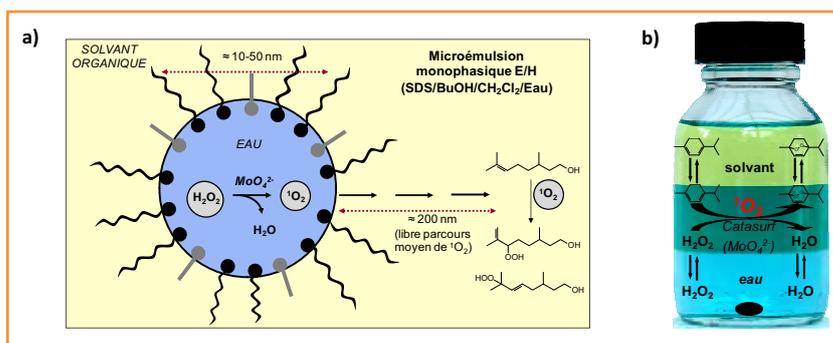


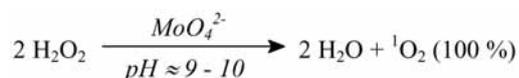
Figure 4 - a) Oxydation du β -citronellol par l'oxygène singulet (engendré par le système H_2O_2 /molybdate de sodium) en microémulsion de type Winsor IV [11a]. b) Oxydation par l'oxygène singulet (engendré par le système H_2O_2 /molybdate de diméthylodioctylammonium) de l' α -terpinène dans un système Winsor III [11b].

d'expliquer l'évolution d'un système donné par modification d'une variable de formulation (effet de l'ajout de sel pour les tensioactifs anioniques, effet de l'augmentation de la température pour les tensioactifs de type alcools gras polyéthoxylés, remplacement d'un alcane par un autre à chaîne plus longue, etc.).

Réactivité chimique en microémulsion : application à la catalyse d'oxydation [11]

Les microémulsions constituent des milieux réactionnels de choix pour la synthèse de composés organiques, notamment lorsque des réactifs hydrophiles et des substrats hydrophobes doivent réagir ensemble. À titre d'exemple, citons l'oxydation de composés soufrés modèles de l'ypérite, plus connue sous le nom de gaz moutarde, un composé cytotoxique utilisé comme arme chimique et conduisant à de graves brûlures, en milieu microémulsion dans un but de décontamination. Ainsi, l'oxydation d'un modèle très proche, le demi-moutarde sulfure de 2-chloroéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ en sulfure de 2-hydroxyéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en présence de OH^- ou en sulfoxyde de 2-chloroéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ par l'hypochlorite, s'est révélée très efficace en microémulsions H/E et E/H [12].

Les microémulsions permettent en effet de co-solubiliser des espèces antagonistes (*i.e.* polaires et apolaires) à l'échelle nanométrique tout en les compartimentant et en les concentrant, ce qui permet de limiter les réactions secondaires et d'avoir une meilleure sélectivité, d'augmenter les vitesses de réaction grâce à une augmentation considérable de la surface interfaciale eau/huile ($\times 10^5 \text{ m}^2/\text{L}$). Enfin, elles sont idéales pour les réactions impliquant des espèces à faible durée de vie comme l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), un oxydant puissant et sélectif d'une durée de vie moyenne dans l'eau de l'ordre de 3 μs . Cette espèce excitée peut être produite par voie photochimique mais également par voie chimique par dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates :



Dans ce système, la taille des gouttelettes aqueuses (de 10 à 50 nm) permet à l'oxygène singulet de diffuser librement dans la phase organique avant d'être désactivé en $^3\text{O}_2$ par les molécules d'eau, où il réagit avec le substrat organique à oxyder (figure 4a). D'un point de vue réactivité, le système

est particulièrement bien adapté. En revanche, la récupération des produits est fastidieuse étant donné le nombre de constituants. La figure 4b illustre le même type de réaction dans un système triphasique de type Winsor III. Ainsi, la phase organique en excès « extrait » le produit au fur et à mesure de sa formation, tandis que la phase aqueuse en excès sert en quelque sorte de réservoir à l'eau oxygénée et à l'eau formée, la réaction se déroulant dans la phase microémulsion médiane. Ce type de système a pu être obtenu à l'aide d'un tensioactif catalytique, appelé « Catasurf », combinant le tensioactif et le catalyseur. En effet, pour éviter la formation et la perte de $^1\text{O}_2$ dans la phase aqueuse en excès, il faut que le molybdate MoO_4^{2-} se trouve exclusivement dans la phase microémulsion ; ceci est obtenu en utilisant le molybdate de diméthylodioctylammonium au lieu du molybdate de sodium comme dans le cas du système Winsor IV (figure 4a).

Conclusion

Cet article décrit brièvement les propriétés et les applications des microémulsions. Ces systèmes nanostructurés sont complexes et leur formulation requiert une certaine compréhension des phénomènes physico-chimiques propres aux mélanges eau/huile/tensioactif. Les microémulsions possèdent néanmoins des propriétés remarquables qui suscitent toujours l'intérêt non seulement des chercheurs mais aussi des industriels.

Références

- [1] *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, C. Stubenrauch (ed.), Wiley, 2009.
- [2] a) Wormuth K., Lade O.L., Lade M., Schomäcker R., *Microemulsion*, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, vol. 2, K. Holmberg (ed.), Wiley, 2002.
- [3] Hoar T.P., Schulman J.H., Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle, *Nature*, 1943, 152, p. 102.
- [4] Schulman J.H., Stoeckenius W., Prince L.M., Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, *J. Phys. Chem.*, 1959, 63(10), p. 1677.
- [5] Bera A., Mandal A., Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review, *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, 2015, 5, p. 255.
- [6] Schwuger M.-J., Stickdorn K., Schomaecker R., Microemulsions in technical processes, *Chem. Rev.*, 1995, 95, p. 849.
- [7] Holmberg K., Organic and bioorganic reaction in microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, 51, p. 137.
- [8] Candau F., An introduction to polymer colloids, in *Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications*, F. Candau, R.H. Ottewill (eds), Kluwer Academic Publishers, 1990, p. 73.
- [9] Winsor P.A., *Solvent properties of amphiphilic compounds*, Butterworths Scientific Publications, 1954.
- [10] Salager J.-L., Antón R., Andérez J.M., Aubry J.-M., Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'Ingénieur*, J2157, 2001.
- [11] a) Aubry J.M., Adam W., Alsters P., Borde C., Queste S., Marko J., Nardello V., Dark singlet oxygenation of organic substrates in single-phase and multiphase microemulsions, *Tetrahedron*, 2006, 62, p. 10753 ; b) Nardello-Rataj V., Caron L., Borde C., Aubry J.M., Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using "balanced catalytic surfactants", *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(45), p. 14914.
- [12] Menger F.M., Elrington A.R., Organic reactivity in microemulsion systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 9621.



Véronique Rataj

est professeur à l'Université Lille 1, Équipe Colloïdes, Catalyse, Oxydation (CISCO)*.

* Université Lille 1, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), Équipe CISCO, Bât. C6, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr

Usage et apprentissage des mots en chimie

Difficultés, ambiguïtés, obstacles

Isabelle Kermen

| | |
|------------------|---|
| Résumé | Quelques difficultés fréquentes dans l'apprentissage de la chimie, liées aux termes utilisés et que l'on peut trouver dans les manuels scolaires sont présentées. Elles montrent l'importance de distinguer les propriétés émergentes de la matière de celles des entités du niveau moléculaire et de distinguer les modèles des situations expérimentales dans l'enseignement de la chimie. |
| Mots-clés | Didactique, émergence, transformation chimique, modèle, JIREC 2015. |
| Abstract | Use and learning of the words in chemistry: difficulties, ambiguities, obstacles Some frequent difficulties in chemistry learning which are linked to the wordings and can be found in textbooks are reviewed here. They show that the distinction between emergent properties of matter and properties of submicroscopic entities and that between models and experimental situations are of prime importance in chemistry teaching. |
| Keywords | Chemistry education, emergence, chemical change, model, JIREC 2015. |

Pour enseigner la chimie, le choix des mots est déterminant pour aider à la compréhension des concepts et des signes spécifiques de la chimie. Taber considère que la plupart des idées incorrectes des élèves en chimie, au contraire de la physique ou de la biologie, ne proviennent pas de leur expérience quotidienne, mais d'une mauvaise compréhension d'explications faisant appel à des espèces et des entités non perceptibles [1]. Cet article reprend la première partie d'une conférence donnée dans le cadre des JIREC 2015 et s'attache plus particulièrement à relever les difficultés ou raisonnements incorrects que l'utilisation sans précaution de certains mots ou expressions peut susciter chez les élèves.

Des expressions (incorrectes) qui favorisent les idées fausses

Dans un dépliant édité par un grand groupe industriel, à l'occasion de l'Année mondiale de la chimie en 2011, intitulé « Voyage au cœur de la chimie avec Jamy » et « conçu comme une balade ludique et destinée aux esprits curieux », figurent plusieurs quiz. L'un d'eux a la formulation suivante :

« Savez-vous quel est le plus petit élément possédant les propriétés caractéristiques de l'eau ?

la particule d'eau la molécule d'eau la cuticule d'eau »

Une première remarque consiste à dire que la réponse correcte ne fait pas partie des solutions proposées. De plus, l'emploi du mot élément est maladroit dans la mesure où on peut penser à élément chimique, qui n'est pas un concept pertinent pour répondre. Enfin, l'état physique de l'eau n'est pas précisé, mais comme il s'agit vraisemblablement du langage courant, l'eau est donc liquide. Dans le langage ordinaire, autre difficulté pour les jeunes élèves, l'eau solide porte un autre nom : la glace.

La solution du quiz est libellée ainsi : « **La molécule** est un assemblage chimique électriquement neutre d'au moins

deux atomes, qui peut exister à l'état libre, et qui représente la plus petite quantité de matière possédant les propriétés caractéristiques de la substance considérée. » Passons sur l'emploi maladroit du terme quantité de matière qui ne désigne sans doute pas la grandeur physique qui est un concept macroscopique et qui serait ici utilisée pour désigner un concept submicroscopique. Par contre, la solution proposée constitue tout simplement la propagation d'une idée fausse, la molécule d'eau aurait les mêmes propriétés qu'une goutte d'eau liquide. Le niveau moléculaire serait une réduction du niveau macroscopique, une forme de copie réduite. Cette idée va complètement à l'encontre de l'émergence des propriétés de la matière [2] ; celles-ci sont dues à une collection gigantesque d'entités du niveau moléculaire. Attribuer des propriétés macroscopiques aux entités du niveau moléculaire constitue une conception erronée qu'on trouve fréquemment chez les élèves [3] et relève aussi d'une confusion entre situation expérimentale et modèle. La diffusion de tels documents ne peut que les renforcer.

Dans le même ordre d'idées, il est à craindre que le terme « molécules colorées » utilisé dans l'actuel programme de la classe de première S [4] à propos du thème matières colorées et que l'on retrouve dans les manuels scolaires, ne contribue pas à clarifier les idées des élèves. L'enjeu est bien de faire comprendre que les propriétés des entités du niveau moléculaire ne sont pas celles des objets du niveau macroscopique mais qu'elles permettent de les expliquer [5]. En l'occurrence, la couleur d'un objet n'est pas une propriété intrinsèque de la matière, mais le résultat de l'interaction de cette matière avec de la lumière que perçoit⁽¹⁾ le système visuel⁽²⁾ de l'observateur [6-7]. Il n'est donc pas pertinent ni correct de parler de molécules colorées. Par contre, la structure des molécules⁽³⁾ permet de justifier l'absorption de photons d'énergie donnée, et donc la transmission de lumière d'une certaine énergie donnant la sensation de telle ou telle couleur.

Comment parler des changements de couleur ?

Conformément au programme, les auteurs de manuels prennent comme exemple les indicateurs colorés, et les formulations rencontrées amènent à réfléchir sur les habitudes de langage en chimie. La reproduction d'un spectre d'absorption d'une solution de bleu de bromothymol à deux pH différents s'accompagne du commentaire suivant : « *Le BBT en milieu acide absorbe dans le bleu : il apparaît jaune. En milieu basique il absorbe dans le rouge : il apparaît cyan* » [8, p. 98]. En fait une solution d'indicateur coloré contient toujours au moins deux espèces, membres d'un couple acido-basique HInd/Ind^- , et par habitude seul l'un des deux porte un nom répertorié. Ici le changement de couleur de la solution indique un changement d'espèce prédominante. La solution est devenue cyan parce que l'espèce chimique prédominante est $\text{Ind}^-_{(\text{aq})}$, alors que $\text{HInd}_{(\text{aq})}$ prédominait dans la solution jaune. À la page suivante, on peut lire : « *Un indicateur coloré est une espèce chimique qui change de couleur selon les propriétés du solvant dans lequel elle est dissoute [...]. Ce changement de coloration résulte d'une transformation chimique.* » Or une espèce chimique ne change pas de couleur si le pH du milieu change car c'est ce qui est en jeu ici. En fait, si le milieu devient plus basique, alors le système à l'équilibre chimique que constitue une solution d'indicateur coloré est perturbé et évolue dans le sens de la formation prépondérante de l'espèce basique Ind^- du couple par réaction de l'espèce acide HInd avec les ions hydroxyde responsables de la basicité du milieu. Dans le cas d'un milieu qui devient plus acide, on explique par une réaction entre la base du couple Ind^- et les ions oxonium pour former l'espèce acide HInd . La deuxième phrase de la citation est juste ; ce phénomène s'explique par une modification de la quantité de matière des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu, ce qui constitue la transformation chimique qui vient d'être décrite. Mais pour qu'un élève de première soit à même de la comprendre, il faut connaître les définitions d'acide, de base, de réaction acido-basique, introduire les transformations chimiques non totales⁽⁴⁾, et la notion (qualitative) d'état d'équilibre chimique (présence de toutes les espèces ayant participé à une transformation chimique sans qu'il y ait de réactif limitant). Une solution de pH appartenant à la zone de virage d'un indicateur coloré acido-basique (et la présentation de son spectre) pourrait constituer une situation permettant d'aborder ces notions de façon claire.

Dans un autre manuel, après avoir fait le lien entre la couleur des fleurs d'hortensia (bleu et rose) et la nature de l'eau d'arrosage (contenant soit « *un peu de bicarbonate de sodium* », soit « *un peu de vinaigre* »), les auteurs écrivent : « *La même molécule est responsable de la couleur dans les deux cas* », puis ils s'interrogent : « *comment peut-on expliquer cette différence de couleur ?* » [9, p. 114]. Alors qu'il n'est pas fait mention de la lumière qui éclaire les fleurs d'hortensia, les auteurs se livrent à ce que Laurent Boiteau nomme une synecdoque [10] et désignent l'objet submicroscopique, alors qu'il s'agit d'un phénomène émergent (résultant d'une collection considérable de molécules) dû à la substance éclairée. Dans les deux manuels, la même erreur apparaît : considérer qu'une espèce chimique puisse avoir deux couleurs différentes, ce qui revient à séparer une substance de ses propriétés, ou encore à substantier celles-ci [11]. Ce raisonnement est

souvent fait par les élèves lors de l'apprentissage des transformations chimiques [12] et constitue un obstacle qui les empêche de détecter des transformations chimiques à bon escient, alors que pour un chimiste, les propriétés font partie de la carte d'identité de la substance et ne varient pas. De plus dans le premier manuel, la remarque faite (à juste titre) à propos d'une transformation chimique contredit ce qui précède, puisqu'une transformation chimique est un changement d'espèce chimique. Quel peut être l'effet de telles phrases sur la compréhension des élèves ?

Un raisonnement téléologique en lieu et place de l'utilisation d'un modèle

Talanquer a montré que des étudiants de première année d'université aux États-Unis choisissent massivement des propositions telles que « *Oxygen atoms need to gain two electrons to satisfy the octet rule* » pour expliquer la formation de liaison chimique [13]. Ces propositions de nature téléologique décrivent les entités comme ayant des buts ou des désirs ou comme agissant pour répondre à certains besoins. Ce type de phrase se trouve aussi dans des manuels scolaires français. Par exemple, un manuel de première S [9, p. 102] propose une étude de document (extrait de *La Recherche*) pour évaluer la compétence « *Communiquer et argumenter en utilisant du vocabulaire scientifique* ». On peut y lire : « *Pour former les liaisons, les atomes mettent en commun des électrons. Le but, pour chaque atome, est d'être entouré de huit électrons (sauf pour l'hydrogène et l'hélium auxquels deux électrons suffisent) : c'est la règle de l'octet, introduite en 1904 par l'Allemand Richard Abegg.* »

Dans la suite du chapitre, les auteurs du manuel utilisent des verbes d'action pour décrire la liaison de covalence et la structure électronique d'une molécule : « *Chaque atome apportant un électron* », « *les électrons externes [...] se regroupent deux par deux* » (p. 105). L'emploi de tels verbes constitue un raisonnement téléologique et masque totalement qu'il s'agit d'un choix de catégoriser les électrons des atomes pour expliquer la structure des molécules ou la prévoir, comme cela est pourtant signalé au début du document sans que le rôle prédictif ou explicatif du modèle de Lewis soit ensuite utilisé ou répété. La liaison covalente est réduite à un doublet d'électrons mis en commun « *par et entre deux atomes* » ; il n'est pas question de noyaux chargés positivement et d'interactions électrostatiques attractives entre noyaux et électrons, répulsives entre noyaux, entre électrons et du mouvement continu de ces particules. Dire que des atomes sont liés signifie, entre autres, que la distance internucléaire est sensiblement constante au cours du temps et que les interactions attractives l'emportent sur les interactions répulsives [14].

Après ces quelques exemples d'utilisation incorrecte ou ambiguë de mots et les difficultés associées, je terminerai par l'exemple d'une expression introduite pour résoudre une difficulté largement documentée : distinguer les faits expérimentaux et leur interprétation [3, 15].

Des mots pour distinguer entre modèle et situation expérimentale

Les auteurs du précédent programme de lycée, entré en vigueur en 2000 en classe de seconde, ont effectué une création didactique en attribuant deux significations différentes aux termes transformation chimique et réaction

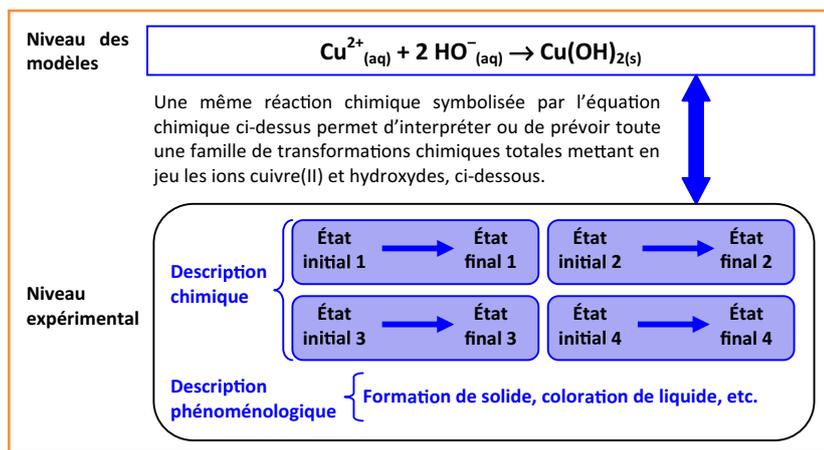
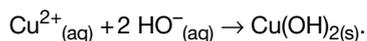


Figure 1 - Distinction entre transformation et réaction chimique.

chimique qui recouvrent alors deux concepts différents [16]. Une réaction chimique est le modèle macroscopique qui rend compte d'une famille de transformations chimiques totales mettant en jeu les mêmes espèces chimiques. Une transformation chimique correspond à un bilan macroscopique en termes d'espèces chimiques, effectué pour deux états d'un système fermé, ces deux états ne présentant pas la même composition (figure 1) [17]. Cette distinction n'est pas seulement un changement de mot, ou une question de vocabulaire, mais traduit le désir des auteurs de ce programme de concrétiser la nécessaire distinction à faire entre ce qui relève du modèle et du niveau expérimental, prônée par les auteurs du programme précédent [18] et de nombreux chercheurs [3, 5]. Il devient possible de répondre à l'étonnement d'élèves de seconde observant un résultat différent après avoir fait un mélange quelconque d'une solution de sulfate de cuivre(II) et d'une solution d'hydroxyde de sodium [19]. Dans un cas, la solution surmontant le précipité est incolore, dans l'autre, elle est bleue, et pourtant les deux s'interprètent par la même réaction de précipitation symbolisée par la même équation chimique :



La description chimique de ce qu'ils voient s'appelle une transformation chimique, l'interprétation de ces transformations considérées comme totales s'effectue par une réaction chimique. Le rôle explicatif ou prédictif et surplombant du modèle est alors mis en valeur.

Cette distinction n'a pas été clairement reprise par les programmes actuels de lycée, ce qu'on peut regretter.

Conclusion

Adopter des expressions rigoureuses pour éviter des interprétations erronées des élèves est une nécessité, mais il faut néanmoins composer avec l'exigence de se faire comprendre. Trouver un juste milieu entre des formulations imagées pour donner du sens et des termes scientifiques rigoureux constitue un défi permanent à relever afin de permettre aux élèves et étudiants de s'approprier les mots (et les symboles⁽⁵⁾) pour accéder à ce qu'ils représentent dans les situations tangibles et les modèles.

Notes et références

- (1) C'est le résultat qui est perçu, donc la lumière transmise à l'issue de l'interaction.
- (2) Le système visuel comprend l'œil mais aussi le cerveau qui interprète les données fournies par le nerf optique.
- (3) Le programme de 1^{ère} S vise à attirer l'attention des élèves sur les liaisons conjuguées dans certaines molécules organiques.
- (4) Terme introduit par les auteurs du précédent programme de chimie (2002).
- (5) Ce point n'a pas été abordé ici, faute de place.
- [1] Taber K.S., Building the structural concepts of chemistry: some considerations from educational research, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2001**, 2(2), p. 123.
- [2] Talanquer V., Students' predictions about the sensory properties of chemical compounds: additive versus emergent frameworks, *Science Education*, **2008**, 92(1), p. 96.
- [3] Harrison A.G., Treagust D.F., *Chemical Education: Towards Research-based Practice*, J.K. Gilbert, O. de Jong, R. Justi, D.F. Treagust, J.H. van Driel (eds), Kluwer Academic Publishers, **2002**, p. 189-212.
- [4] Ministère de l'Éducation nationale, Programme de première S, *B.O. spécial n° 9*, 30 sept. **2010**.
- [5] Chomat A., Larcher C., Méheut M., Modèle particulaire et activités de modélisation en classe de quatrième, *Aster*, **1988**, 7, p. 143.
- [6] Chauvet F., Conception et premiers essais d'une séquence sur la couleur, *Le Bup*, **1993**, 750, p. 1.
- [7] Valeur B., La genèse des couleurs, un dialogue entre lumière et matière, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 29.
- [8] Bataille X. et al., *Physique chimie 1^{re} S*, Belin, **2011**.
- [9] Ruffenach M., Decroix S. (dir.), *Physique chimie 1^{re} S*, Bordas, **2011**.
- [10] Henn F., Boiteau L., Pépin F., *Les matérialismes et la chimie*, F. Pépin (dir.), Éditions matériologiques, **2013**, p. 143-180.
- [11] Sanmarti N., Izquierdo M., Watson R., The substantialisation of properties in pupils' thinking and in the history of science, *Sci. & Educ.*, **1995**, 4(4), p. 349.
- [12] Solomonidou C., Stavridou H., Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique, *Aster*, **1994**, 18, p. 75.
- [13] Talanquer V., When atoms want, *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90(11), p. 1419.
- [14] Chaquin P., Gutlié C., Reinhardt P., Liaison(s) chimique(s) : forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !, *L'Act. Chim.*, **2014**, 384, p. 29.
- [15] Grosslight L., Unger C., Jay E., Smith C.L., Understanding models and their use in science: conceptions of middle and high school students and experts, *J. Res. Sci. Teach.*, **1991**, 28(9), p. 799.
- [16] Ministère de l'Éducation nationale, Programme de seconde, *B.O. H.S.*, n° 6, 12 août **1999**.
- [17] Kermen I., *Les modèles, des incontournables pour enseigner les sciences ! Apprendre les sciences de 2 ans ½ à 18 ans*, T. Evrard, B. Amory (dir.), De Boeck, **2015**, p. 193-201.
- [18] Goffard M., Des programmes de chimie à leur mise en œuvre, *Didaskalia*, **1994**, 3, p. 129.
- [19] Laugier A., Dumon A., Mise en place de situations problèmes pour l'apprentissage de la stœchiométrie en classe de seconde : compte rendu d'innovation, *Didaskalia*, **2004**, 25, p. 117.



Isabelle Kermen

est chercheuse au LDAR (EA4434)*, Universités d'Artois, de Cergy-Pontoise, Paris Diderot, Paris-Est-Créteil, de Rouen.

* Laboratoire de didactique André Revuz, Université Paris Diderot, Bât. Condorcet, cc 7086, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriel : isabelle.kermen@univ-artois.fr

Les cahiers de laboratoire en recherche et en formation

Écrire pour communiquer, écrire pour formuler sa pensée

Carole Barbey, Franck Launay, Marie-Blanche Mauhourat et Jérôme Randon

Résumé Dès le plus jeune âge, l'utilisation de fiches expérimentales ou de carnet d'expérience à l'école primaire, puis du cahier de laboratoire, favorise l'usage de la langue française, mobilise le vocabulaire et les langages scientifiques et développe les compétences scientifiques. Plus tard, l'ambition consiste également à donner aux étudiants des méthodes pour capitaliser des savoir-faire, devenir autonomes et se préparer éventuellement aux métiers de chercheur, technicien ou ingénieur. Si un bénéfice substantiel est effectivement retiré par les élèves ou étudiants, les expériences restent assez isolées dans les activités de formation. Actuellement, une impulsion est donnée pour institutionnaliser davantage l'usage des cahiers de laboratoire, en particulier dans le cas du BTS Métiers de la chimie.

Mots-clés Cahier de laboratoire, école primaire, université, démarche scientifique, observations expérimentales, outil d'évaluation, JIREC 2015.

Abstract **Laboratory notebooks in research and training: write to communicate, write to express thoughts**
During a round table, concrete experiences dealing with the use of a laboratory notebook or experimental activity worksheets were presented, from primary school to university. For the young age, these tools promote the use of French language, help to mobilize vocabulary and the scientific languages, and develop the scientific skills. At a higher age, the challenge is also to give students methods to gather know-how, become autonomous, and eventually prepare for careers of researcher, technician and engineer. If a substantial profit is actually achieved by pupils or students, the experiences presented are rather isolated in the training activities. Currently, there is a trend to further institutionalize the use of laboratory notebooks, especially in the case of the "BTS Métiers de la chimie".

Keywords Laboratory notebook, primary school, university, scientific approach, experimental observations, assessment tool, JIREC 2015.

Depuis toujours, les cahiers de laboratoire accompagnent les chercheurs dans leurs travaux quotidiens. Ils sont aussi introduits dans l'enseignement des sciences expérimentales, de la chimie en particulier, avec différents objectifs de formation tout au long du cursus, de l'école primaire à l'université.

Une table ronde, organisée dans le cadre des JIREC 2015, a réuni trois enseignants-chercheurs et une inspectrice générale de l'Éducation nationale. Elle comportait une présentation de l'usage des cahiers de laboratoire en recherche, des exemples de mise en œuvre de ces cahiers en formation dans le cadre de projets en M2, de travaux pratiques en L3 et de démarches d'investigation en CM1, et une analyse des programmes officiels, de documents ressources et des pratiques pédagogiques, de l'école au lycée, recommandant l'usage de cet outil de communication des scientifiques.

Le cahier de laboratoire en recherche

La présentation a été introduite par un aperçu de quelques pages des cahiers rédigés par Pierre et Marie Curie (figure 1) et Louis Pasteur. Ces extraits ont permis de souligner la force des observations qualitatives qui s'avèrent tout aussi importantes que les éléments quantitatifs.

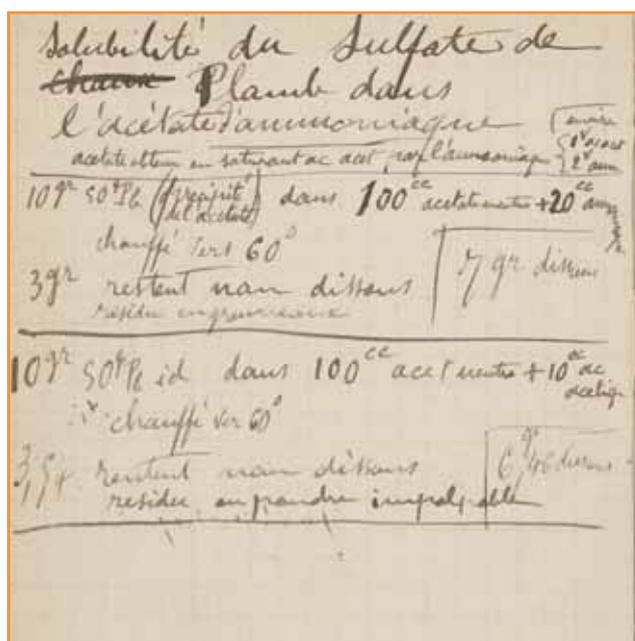


Figure 1 - Extrait de « Pierre et Marie Curie. Papiers. XVII Carnet de la découverte 3 : Uranium III-Polonium, 11 nov. 1898-13 juil. 1900 » (vue 22/166), BnF [1].



Figure 2 - Pages de couverture du cahier de laboratoire national.

De nos jours, les cahiers de laboratoire utilisés dans les organismes publics de recherche sont davantage normalisés et s'éloignent de simples cahiers ; l'esprit reste cependant le même. En 2007, un modèle établi en concertation entre le Réseau C.U.R.I.E. [2-3], le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, les grands organismes de recherche et la Conférence des présidents d'université, et toujours en vigueur (figure 2), a été proposé aux chercheurs académiques et, en partenariat avec l'INPI [4], aux PME (2008). Le cahier de laboratoire est considéré, plus que jamais, comme un outil de traçabilité des travaux de recherche, avec toutes les conséquences que cela implique au sens juridique du terme.

Ces cahiers, à la disposition des différents membres des équipes de recherche, ont pour objectif de capitaliser le savoir-faire du laboratoire et de faciliter sa transmission, d'adapter les pratiques des chercheurs aux exigences de la recherche internationale, tout en accompagnant une démarche qualité. Pour ce faire, une méthodologie clairement détaillée est proposée dans le guide d'accompagnement présent sur le site du réseau C.U.R.I.E. Le chercheur actuel étant toutefois confronté à d'importantes quantités de données stockées dans des fichiers informatiques, dont il est difficile de rapporter le contenu dans les cahiers de laboratoire en version papier, une tendance vise à passer du cahier papier au cahier électronique [5], mais encore peu de laboratoires universitaires utilisent cet outil numérique à ce jour. Dans ce domaine, les sociétés pharmaceutiques semblent avoir pris une certaine avance, comme en témoignent les conclusions d'une commission de la Société Française des Sciences et Techniques Pharmaceutiques (SFSTP) en date de 2011 [6]. Cette commission souligne que les cahiers de laboratoire électroniques (CLE) fluidifient les flux d'information, facilitent la rédaction des rapports, permettent de standardiser les descriptions d'expériences, mais engendrent aussi des contraintes inhérentes à l'outil informatique (mise en place, gestion des risques et nécessité d'une évolution).

Exemples d'utilisation du cahier de laboratoire en formation, de l'université à l'école primaire

Introduction du cahier de laboratoire en TP de master Analyse

L'usage du cahier de laboratoire a été initié dans le cadre d'un projet d'étudiants en M2 « Analyse et contrôle » portant

sur l'implantation d'un système qualité au sein de la plateforme d'enseignement dédiée à l'analyse physico-chimique à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Le cahier proposé par les étudiants a été fortement inspiré de celui fourni par le CNRS, et depuis maintenant sept ans, ce cahier est exploité pour le suivi des activités expérimentales (voir encadré 1).

Au-delà du volet purement fonctionnel du cahier de laboratoire, l'intégration de son usage dans ces activités est un bon support pour la formulation de la pensée. Il est progressivement introduit en définissant clairement l'objectif associé à son usage – être capable de refaire, assurer la traçabilité de l'information, etc. – pour qu'il apparaisse *in fine* comme un outil naturel et indispensable pour le scientifique.

Exemple d'utilisation en L3 Chimie inorganique

À l'université, les étudiants chimistes sont fortement encouragés à effectuer des stages en laboratoires de recherche dès leur 3^e année de licence. Très vite, dans ce contexte, nombreux sont les collègues des laboratoires qui constatent que les étudiants éprouvent beaucoup de difficultés à rendre compte de leurs observations expérimentales, ou tout du moins à leur accorder de l'importance. Dans le processus de formation initiale, la rédaction des comptes rendus des séances de travaux pratiques peut constituer une première initiation à l'exercice, mais trop souvent, les contenus rédigés par les étudiants restent davantage inspirés par les photocopiés servant d'énoncés que par les observations personnelles ou réalités expérimentales. Comment faire alors pour concilier les apprentissages des savoir-faire expérimentaux et la consignation des informations à retenir ?

Un des intervenants a rapporté l'expérience qu'il partage actuellement avec ses collègues de la plateforme de chimie inorganique à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), Paris 6, dans le cadre d'une unité d'enseignement (UE) de chimie inorganique proposée en tronc commun de la 3^e année de licence (encadré 2).

Après enquête auprès d'autres responsables d'UE de L3 Chimie à l'université, cette pratique impliquant à la fois la tenue d'un cahier de laboratoire et son évaluation indirecte est unique. Cette expérience mériterait pourtant de pouvoir être

Encadré 1

Le cahier de laboratoire en TP master Analyse

Les étudiants sont confrontés pour la première fois à ce cahier lors de l'unité d'enseignement dédiée aux méthodes séparatives. Les travaux pratiques de cet enseignement sont réalisés par groupe de douze étudiants en binômes avec un enseignant (le petit nombre d'étudiants est lié à la technicité très élevée des instruments). Cette séquence de sept demi-journées de TP se déroule en deux phases : une phase de découverte de l'usage du cahier de laboratoire avec trois TP tournants, suivie d'une phase avec quatre TP tournants au cours de laquelle le cahier est évalué.

Au début de la première phase, les consignes d'utilisation du cahier sont fournies aux étudiants ; les trois premiers TP servent ainsi à une évaluation formative continue sur son utilisation. Lors de la deuxième phase, un vrai cahier de laboratoire est distribué. En parallèle, à l'issue de chacune des deux phases, les étudiants ont à faire une présentation orale d'un des TP élaborés à partir des données enregistrées dans le cahier de laboratoire.

L'année qui suit, il est prévu de travailler en plus sur la rédaction d'une note technique ciblant un point particulier traité en TP (le sujet sera distribué après les TP) pour laquelle les étudiants devront retrouver les données utiles dans leur cahier de laboratoire.

Encadré 2

Le cahier de laboratoire en L3 Chimie inorganique

Cinq séances de TP d'une durée de 5 h sont dispensées tout au long du semestre. Ces séances ne sont pas assorties de la rédaction d'un compte rendu : on demande ici aux étudiants de tenir un cahier de laboratoire. Pour ce faire, ils sont sensibilisés à cet outil dans le préambule du polycopié de TP et par quelques consignes adaptées du modèle préconisé en recherche académique. Il est ainsi précisé que :

- l'objectif de la séance doit être défini systématiquement au départ et les conclusions doivent être présentes à la fin ;
- les caractéristiques des réactifs et leurs quantités (en mole) doivent être indiquées ;
- le matériel utilisé doit être nommé correctement, avec éventuellement la réalisation d'un schéma de montage si ce dernier est complexe ;
- le cahier de laboratoire doit regrouper toutes les notes prises en séance et refléter le détail des calculs effectués ;
- les observations faites doivent être consignées, même si ces dernières sont contradictoires, en soulignant alors pourquoi il y a un problème ;
- les données caractérisant les composés obtenus doivent être fournies.

Le cahier de laboratoire est relevé par l'enseignant à la fin des deux ou trois premières séances de la série, ce qui permet de donner des consignes individualisées sur sa rédaction. Au départ, les étudiants éprouvent beaucoup de difficultés à s'éloigner du contenu du polycopié de TP. Les valeurs reportées pour les paramètres expérimentaux (masses, volumes, temps ou températures, etc.) sont très souvent celles attendues ou préconisées dans l'énoncé. La formalisation des observations est également un exercice difficile. Des dérives peuvent être constatées, liées le plus souvent aux contraintes de temps en séance. Sachant que le cahier est relevé à la fin de la séance de TP, certains étudiants ont tendance à le pré-remplir et à ne compléter que les « trous » pendant la séance. Le cahier de laboratoire ne constitue pas l'élément déterminant de la note de contrôle continu (10 points pour l'ensemble des séances). L'autre partie de la note de TP dans cette unité d'enseignement (15 points) est attribuée lors d'une séance d'une heure dite d'examen de TP durant laquelle le cahier prend toute son importance. En effet, c'est le seul document autorisé. La séance d'examen est constituée de deux parties. Dans un premier temps, les étudiants reproduisent une partie des manipulations d'une des séances de TP de l'année. Ensuite, ils sont confrontés à des extraits de cahier de laboratoire rédigés par l'équipe enseignante dans lesquels vont figurer des observations erronées, à charge pour eux de retrouver ces erreurs. Le cahier de laboratoire, à condition d'avoir été bien rédigé, est alors une aide précieuse pour démêler le vrai du faux, les observations expérimentales ne figurant pas dans le polycopié.

étendue et partagée, d'autant que lors des soutenances des stages effectués au sein de l'UPMC par les étudiants de licence, le cahier de laboratoire est mis à disposition des membres du jury et son évaluation fait désormais partie de la note finale, il en va de même dans les UE de projets.

Un exemple à l'école primaire

L'utilisation du cahier de laboratoire à l'école primaire est illustrée dans le cadre d'un accompagnement ASTEP [7], qui associe scientifiques et enseignants du primaire dans la mise en œuvre d'activités scientifiques. Ainsi, lors d'une séquence sur l'étude des cristaux, en lien avec l'Année internationale de la cristallographie, des fiches d'expérience ont été utilisées en classe de CM1. Le choix d'utiliser ces fiches a été présenté après avoir fait feuilleter le cahier de laboratoire d'un scientifique par les élèves. Pour l'élève, il s'agit d'un premier document scientifique, personnel, qui lui permettra de refaire l'expérience, de garder une trace, une preuve de ses résultats. Ces fiches présentent les cinq étapes de la démarche scientifique : la présentation du problème scientifique, l'élaboration d'une hypothèse personnelle, le déroulement de l'expérience, la description du résultat de l'expérience, et l'institutionnalisation des connaissances.

Une fiche à compléter est distribuée à chaque élève. Il note son hypothèse personnelle, planifie l'action à réaliser et établit un schéma expérimental en utilisant une symbolisation scientifique. Il reporte ensuite ses observations ; lors de cette étape, écrire pour apprendre à observer est vraiment essentiel. L'utilisation de ces fiches d'expérience à l'école primaire permet la mise en place progressive de la démarche scientifique, et l'écrit permet une réflexion personnelle avant la synthèse collective des connaissances. Une large part d'autonomie est laissée à chaque élève pour remplir sa fiche (figure 3). Ainsi l'élève s'approprie la fiche d'expérience, tout comme il s'approprie l'expérience... Au fil des séances, les élèves prennent l'habitude de travailler avec une fiche d'expérience grâce à laquelle ils acquièrent des concepts scientifiques. En effet, au cours de leurs investigations, ils ont appris à observer,

Fiche d'expérience: n° 2

Le problème scientifique: (ce que je cherche : la question de départ)

Peut-on dissoudre autant de sel que l'on veut dans l'eau

Mon hypothèse: (ce que je pense = la réponse à la question et les moyens de la vérifier)

Je pense que les sel ne va pas se mélanger si on n'en met trop.

Mon expérience: (ce que je fais)

145g eau + 2g sel = Eau l'eau se dilue plus avec du sel

1) Mesurer avec une quantité précise d'eau à l'aide de tout l'appareillage → 80 ml

2) Verser l'eau dans le bécher

3) Peser le bécher avec l'eau 145g

4) Ajouter petit à petit le sel et mélanger

5) On s'arrête quand plus de sel n'est plus soluble

6) On fait un peu d'eau plus salée

J'ai mis 145g d'eau et 2g de sel et le sel ne se mélange plus dans l'eau

Le résultat des expériences: (ce que je vois, ce que je constate)

Je constate que si on met 2g de sel et 145g d'eau l'eau ne se dilue plus dans l'eau

Connaissances générales: (ce que j'ai appris, ce que j'ai compris)

Figure 3 - Fiche d'expérience complétée lors d'une démarche d'investigation sur la dissolution du sel dans l'eau [8].

raisonner, argumenter leurs résultats et leurs idées, et ils ont ainsi construit des connaissances pas à pas. L'élaboration d'une trace écrite personnelle rigoureuse qui a pris tout son sens à partir de la présentation d'un cahier de laboratoire du chercheur a suscité beaucoup de concentration, d'ardeur au travail et de curiosité d'apprendre.

Le cahier de laboratoire de l'école au lycée, des textes officiels aux pratiques pédagogiques dans les classes

Dans les programmes officiels de l'école primaire [9] figurent des références explicites au carnet d'observations ou d'expériences. De même, dans les programmes de physique-chimie des classes préparatoires aux grandes écoles [10], l'utilisation du cahier de laboratoire est encouragée comme outil pour former les étudiants à la conduite de projet et à la présentation de leurs travaux. Enfin, dans le référentiel du BTS Métiers de la chimie [11] qui entrera en vigueur en septembre 2016, un module de communication scientifique va permettre de développer des capacités du (de la) futur(e) technicien(ne) à consigner les résultats expérimentaux dans un cahier de laboratoire, document restant à la disposition de l'étudiant(e) lors d'une épreuve expérimentale prise en compte pour l'obtention du diplôme. Le cahier de laboratoire n'est pas mentionné dans les autres programmes. Cependant, on recommande, au collège, la production de traces écrites lors des activités expérimentales (contribution notamment à la maîtrise de la langue française) et, au lycée, le développement de la compétence « communiquer » (prise en compte dans l'épreuve pratique de physique-chimie des baccalauréats S et STL-SPCL).

Peu de documents ressources ont été produits sur cet outil de formation à la communication et aux sciences, si ce n'est au niveau de l'école primaire [12], et très récemment lors de l'évolution de l'épreuve pratique du concours des Olympiades nationales de chimie [13].

Dans l'enseignement secondaire, des comptes rendus de TP sont régulièrement rédigés par les élèves et parfois relevés par les enseignants, mais la tenue d'un cahier de laboratoire est encore peu observée. Certains établissements l'ont néanmoins mis en place avec profit dans toutes les classes, de la seconde à la terminale ; les équipes témoignent de son apport dans le suivi de l'acquisition des compétences de la démarche scientifique, et plus particulièrement en ce qui concerne l'appropriation des problématiques étudiées et l'autonomie des élèves à les résoudre [14].

En conclusion, du travail de description et d'argumentation à l'école primaire et au collège, à l'explicitation des démarches de résolution de problématiques scientifiques ou techniques au lycée ou dans l'enseignement supérieur, le cahier de laboratoire se révèle être un levier pour favoriser la langue française, mobiliser le vocabulaire et les langages scientifiques, développer les compétences scientifiques, capitaliser des savoir-faire, rendre les élèves et les étudiants autonomes, et les préparer aux métiers de chercheur, technicien ou ingénieur. Lors de la formation initiale aux métiers de l'enseignement, dans le cadre des parcours MEEF (masters

enseignement éducation formation) proposés par les ESPE, comme dans le cadre de la formation continue, une réflexion sur l'intérêt du cahier de laboratoire, sur diverses modalités de mises en œuvre, sur la progressivité dans les contenus attendus, sur l'évaluation des productions écrites et sur son utilisation lors des évaluations gagnerait à être proposée aux enseignants.

Notes et références

- [1] <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b8451521n/f1.image>
- [2] Le Réseau C.U.R.I.E fédère depuis 25 ans les professionnels de la valorisation, du transfert de technologie et de l'innovation issue de la recherche publique.
- [3] Cahier de laboratoire national : <https://www.curie.asso.fr/Cahier-de-laboratoire-national.html>
- [4] INPI : Institut national de la propriété intellectuelle.
- [5] Robyr J., Les enjeux du cahier de laboratoire (électronique ?), 10 avril 2014, Systèmes d'information/EPFL, <http://actu.epfl.ch/news/les-enjeux-du-cahier-de-laboratoire-electronique>
- [6] Commission SFSTP, Amiard A., Le cahier de laboratoire électronique (CLE), *STP Pharma Pratiques*, 2011, vol. 21(6).
- [7] ASTEP : accompagnement en sciences et technologie à l'école primaire (<http://fondation-lamap.org/fr/astep>).
- [8] La production personnelle des élèves peut comporter quelques imprécisions. La partie connaissances générales de cette fiche est ensuite correctement complétée lors de l'institutionnalisation des connaissances.
- [9] Programmes de l'école primaire entrés en vigueur en 2008 : les travaux des élèves en sciences font l'objet d'écrits divers consignés, par exemple dans un carnet d'observations ou un cahier d'expériences (www.education.gouv.fr/bo/2008/hs3/default.htm).
- [10] Nouveaux programmes de physique-chimie de CPGE entrés en vigueur en 2013 : www.education.gouv.fr/cid72084/au-bo-special-du-30-mai-2013-programmes-des-classes-preparatoires-aux-grandes-ecoles.html
- [11] Module communication scientifique du référentiel du nouveau BTS Métiers de la chimie (https://www.sup.adc.education.fr/btslst/referentiel/BTS_Metier_chimie.pdf).
- [12] Eduscol : le cahier d'expériences, <http://eduscol.education.fr/cid46561/le-cahier-d-experiences.html> ; Fondation La Main à la Pâte (LAMAP), [www.fondation-lamap.org/fr/search-document-pedagogique?facet\[im_categorie_pedagogique\]\[2128\]=2128](http://www.fondation-lamap.org/fr/search-document-pedagogique?facet[im_categorie_pedagogique][2128]=2128)
- [13] Notice et exemple commenté de cahier de laboratoire pour l'épreuve pratique du concours des ONC : www.olympiades-chimie.fr/documents/2015_Notice-cahier-de-laboratoire.pdf ; www.olympiades-chimie.fr/documents/2014_cahier-de-labo_commente.pdf
- [14] Le cahier de laboratoire en physique-chimie, de la seconde à la terminale au lycée Guehenno de Flers (Orne) : <http://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/spip.php?article309>



C. Barbey



F. Launay



M.-B. Mauhourat



J. Randon

Carole Barbey est maître de conférences à l'Université Paris 13, **Franck Launay**, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, **Marie-Blanche Mauhourat**, Inspectrice générale de l'Éducation nationale, groupe physique-chimie, et **Jérôme Randon**, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Courriels : carole.barbey@univ-paris13.fr, franck.launay@upmc.fr, marie-blanche.mauhourat@education.gouv.fr, jerome.randon@univ-lyon1.fr

Activités expérimentales autour de la formulation

Un atelier animé par deux étudiants

C'est dans le cadre d'un projet personnel que Camille Malburet et Florian Hopp, élèves ingénieurs de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, ont sélectionné deux produits à formuler en direct. Une phase préalable de tests permettant d'optimiser les formulations a été réalisée avec l'aide de Clorinthe Labbe, maître de conférences à l'Université de Haute-Alsace.

Atelier n° 1 : formulation d'un shampoing

Le shampoing est l'un des produits cosmétiques les plus consommés. Essentiellement composé d'eau et de tensioactifs, ce produit a pour cahier des charges de posséder une détergence douce, non agressive, un bon pouvoir moussant et d'apporter des qualités esthétiques aux cheveux. Le shampoing classique présenté est une solution aqueuse qui contient trois tensioactifs (un sulfaté, une bétaine et un dérivé de sucre) auxquels ont été ajoutés des actifs conditionneurs (phyto-kératine, silicone végétal), un épaississant (chlorure de sodium), un conservateur, ainsi qu'une fragrance (huile essentielle d'Ylang-Ylang pour cette formulation).

Représentant environ 30 % de la formulation d'un shampoing, ce sont les tensioactifs qui jouent un rôle prédominant : espèces amphiphiles, ils vont en effet permettre de nettoyer les cheveux grâce aux micelles qu'ils vont former pour piéger les corps gras et les impuretés, mais ils vont également conférer au shampoing toutes les propriétés moussantes recherchées par les utilisateurs, bien que la détergence et la production de mousse ne soient pas liées. Le résultat esthétique sur le cheveu (brillance, facilité de démêlage...) est le fait des conditionneurs, actifs incontournables dans les formulations de shampoings actuelles.

Le produit obtenu est transparent et légèrement parfumé. Il est cependant possible de l'opacifier pour améliorer ses qualités esthétiques ou encore d'y ajouter des additifs tels que des vitamines pour lui apporter de nouvelles propriétés.

Atelier n° 2 : formulation d'une peinture latex

La peinture latex est la forme de la majorité des peintures décoratives. Sa particularité est qu'elle se trouve en phase aqueuse, l'eau jouant un rôle de diluant. Le produit est formulé selon un processus d'empâtage. Pour ce faire, trois

mélanges sont préparés, homogénéisés à l'aide d'un agitateur à pales et ajoutés les uns aux autres.

Mélange 1 : empâtage

Le pigment (dioxyde de titane) et la charge (carbonate de calcium) sont d'abord mélangés à un tensioactif jouant le rôle d'agent mouillant (polyacrylate de potassium), à un plastifiant (propylène glycol), à un antimousse (silicone) et enfin à de l'eau. On obtient ainsi une pâte. Le dioxyde de titane confère les propriétés couvrantes, le carbonate de calcium augmente le taux de solide et l'agent mouillant facilite la répartition de ces deux solides dans le mélange liquide final.



© Scanrail - Fotolia.com

Mélange 2 : ajout du liant

Une fois homogénéisé, le second mélange composé d'un ajusteur de pH (ammoniacque), d'un agent de coalescence (propylène glycol) et du liant (latex copolymère styrène-acrylique) est ajouté au premier mélange. Élément phare de cette formulation, le liant est à l'origine des caractéristiques techniques de la peinture. L'agent de coalescence optimise le rendu du film lors du séchage.

Mélange 3 : ajustement de la viscosité

L'ajout au précédent mélange d'un agent rhéologique préalablement homogénéisé avec de l'eau permet d'obtenir une peinture latex blanche satinée, bien couvrante, avec une viscosité optimale liée à son applicabilité. Une démonstration de dépôt de feuil a également été réalisée afin d'observer le résultat final après séchage par évaporation de l'eau.

À travers cet atelier, les professeurs ont pu découvrir deux domaines très différents de la formulation. Cette pédagogie inversée s'est avérée très enrichissante et montre que des exemples de formulations peuvent être réalisés lors de travaux pratiques, permettant une approche nouvelle des concepts de la formulation.



C. Malburet

Camille Malburet et Florian Hopp sont élèves ingénieurs à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

* Courriels :
camille.malburet@uha.fr ;
florian.hopp@uha.fr



F. Hopp

Synthèse, analyse... et formulation : les trois composantes du nouveau BTS Métiers de la chimie

Marie-Blanche-Mauhourat et Michel Vigneron

Un diplôme qui change pour répondre aux besoins des professionnels

Dès la rentrée 2016, le BTS Métiers de la chimie [1] sera proposé dans une trentaine d'établissements où il y remplacera le BTS Chimiste dont le référentiel date de 1997. Les évolutions fortes des métiers et du contexte économique ont rendu nécessaire une refonte totale des contenus et des méthodes d'enseignement. Le BTS Peintures, encres et adhésifs, proposé dans un seul établissement, disparaît mais une partie de ses contenus est transférée dans ce nouveau BTS qui comportera un important module d'enseignement de formulation. Le génie chimique voit sa place fortement diminuée, mais on le trouve de manière plus importante dans un nouveau BTS, intitulé BTS Pilotage de procédés [2], axé sur le pilotage de lignes de production, alors que le BTS Métiers de la chimie est davantage dédié aux activités de laboratoire.

Des contenus moins encyclopédiques et plus en prise avec les différents métiers du laboratoire

L'enseignement en BTS Métiers de la chimie est structuré autour de trois modules d'égale importance en volume horaire : analyse, synthèse, formulation. Les différents domaines de la chimie (chimie générale, chimie inorganique, chimie organique) et de la physique n'apparaissent plus en tant que tels mais se trouvent intégrés dans les différents modules. En effet, les compétences attendues d'un technicien Métiers de la chimie et décrites dans le référentiel d'activités professionnelles (RAP) [3] nécessitent un décloisonnement des savoirs pour qu'il soit en mesure de dialoguer avec des interlocuteurs variés, dans des secteurs très divers. Le développement des outils numériques permet de diminuer la part des savoirs encyclopédiques et de réserver une place plus importante à la réflexion et à l'autonomie par l'accès à des bases de données, sans perdre l'objectif de la très grande maîtrise des techniques qui caractérise cette formation.

Compte tenu de l'importance majeure des enjeux de sécurité et de respect de l'environnement dans l'industrie, un enseignement de QHSE (qualité hygiène santé sécurité environnement) est mis en place dès le début de la formation et réinvesti constamment au sein des trois modules. De même, des connaissances en chimie du végétal et en biochimie sont introduites dans le module synthèse, qui par ailleurs prend en compte l'ensemble de la problématique liée au développement durable.

Dans le module analyse, l'accent est mis sur le respect des normes dans une logique de démarche qualité, avec un technicien à la fois compétent sur le plan technique et capable de fournir des résultats rigoureusement validés et de les communiquer.

La formulation, nouveau domaine d'enseignement dans ce BTS et à ce niveau du cursus, est largement décrite dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*. Son enseignement nécessite une approche spécifique, liée aux besoins exprimés par les utilisateurs potentiels (réponses adaptées aux propriétés décrites dans un cahier des charges).

Le technicien de laboratoire saura enfin dialoguer avec les personnels du domaine de la production, en étant sensibilisé, dans les trois modules, aux contraintes liées au changement d'échelle ; le génie des procédés y trouve donc une place modeste mais bien ciblée.

Les contenus et les méthodes pourront être retravaillés ou approfondis dans le cadre de l'accompagnement personnalisé, en tenant compte des besoins et des aspirations de chaque étudiant.



Cette photo illustre le travail d'équipe et l'usage du numérique dans le travail du technicien de laboratoire (Pascal Toutain, DR).

Un technicien qui communique et travaille en équipe

En complément de l'enseignement de l'anglais, un enseignement scientifique en langue vivante (ESLV) est proposé, faisant suite à un enseignement équivalent (ETLV) dispensé en lycée en filière sciences et techniques de laboratoire (STL).

La communication scientifique fait aussi l'objet d'un enseignement spécifique, afin de développer chez les techniciens des compétences dans le domaine clé de la communication, écrite et orale, interne et externe au laboratoire.

Enfin dans la formation, le travail en équipe sera encouragé, à travers notamment la réalisation d'un projet technologique en première année, destiné à promouvoir l'esprit d'initiative, la coopération active, la créativité et, *in fine*, la capacité à s'adapter.

Le BTS Métiers de la chimie, innovant par bien des aspects, y compris les modalités de certification (cf. référentiel publié sur le portail national physique-chimie d'Eduscol [3]), formera donc des techniciens performants en formulation, analyse et synthèse chimique pour travailler dans de nombreux secteurs industriels (cosmétiques, agroalimentaire, peintures, automobiles, adhésifs, pneumatiques...).

[1] Arrêté du 08/02/2016, J.O. du 11/03/2016, www.education.gouv.fr/pid285/bulletin_officiel.html?cid_bo=100285

[2] Arrêté du 11/02/2016, J.O. du 11/03/2016, www.education.gouv.fr/pid285/bulletin_officiel.html?cid_bo=100298

[3] https://www.sup.adc.education.fr/btslst/referentiel/BTS_Metier_chimie.pdf



M.-B. Mauhourat

Marie-Blanche Mauhourat

est Inspectrice générale de l'Éducation nationale, groupe physique-chimie*.

Michel Vigneron

est Inspecteur d'Académie et Inspecteur pédagogique régional (IA-IPR), Académie de Paris**.



M. Vigneron

* Inspection générale de l'Éducation nationale, 107 rue de Grenelle, F-75007 Paris.

** Courriel : marie-blanche.mauhourat@education.gouv.fr
Rectorat de Versailles, 3 boulevard de Lesseps, F-78000 Versailles.
Courriel : michel.vigneron@ac-paris.fr

Retour sur le stage de perfectionnement en formulation à destination des professeurs du nouveau BTS Métiers de la chimie

Lors des JIREC 2015, les enseignants de BTS avaient exprimé un besoin de formation en formulation, qui a conduit à organiser en mars 2016 un stage de perfectionnement dans les locaux de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques à Nancy.

Le programme a été conçu selon trois idées : amener des concepts physico-chimiques à partir d'exemples de produits, adopter une pédagogie mêlant théorie et activités expérimentales, faire ressortir des concepts physico-chimiques généraux s'appliquant à différents secteurs (revêtements, cosmétiques...). Le stage a été concentré sur la moitié des thèmes mentionnés dans la partie formulation du référentiel [1] pour lesquels des produits formulés ont été retenus (tableau I).

Les activités expérimentales et les concepts théoriques ont été définis en cohérence avec les produits retenus (tableau II).

Les participants ont abordé expérimentalement les ateliers « peinture et adhésif » et « crème cosmétique et shampoing » en groupes de quinze personnes (un jour chacun). En plus de ces ateliers, deux séances de discussion avec tous les participants ont porté sur le contenu des nouveaux enseignements et sur les viscosimètres/rhéomètres.

Les participants ont exprimé pendant et après le stage que celui-ci répondait à leurs besoins et apportait des bases de réflexion pour construire les nouveaux enseignements du programme. Les nombreux échanges d'expériences entre participants et avec les formateurs ont aussi été très appréciés.

Ce stage a souligné que les interfaces, les systèmes dispersés et les tensioactifs constituent des notions incontournables en formulation et s'appliquent dans un grand nombre de secteurs industriels [2]. Ces thèmes semblent donc constituer les premiers enseignements à aborder en formulation dans le nouveau BTS Métiers de la chimie.

Compte tenu du succès rencontré (suite au nombre d'inscrits, deux sessions ont eu lieu en mars, rassemblant trente personnes chacune), une seconde partie sera organisée en 2017 au cours de laquelle seront abordés d'autres thèmes du référentiel.

Le stage a été conçu avec Vangelis Antzoulatos, enseignant en BTS à Valenciennes, Alain Durand (contact : alain.durand@univ-lorraine.fr) et Véronique Falk, professeurs à l'Université de Lorraine, Thibault Roques-Carmes et Véronique Sadtler, maîtres de conférences à l'Université de Lorraine.

[1] <http://eduscol.education.fr/mchimie>
 [2] Aubry J.-M., Schorsch G., *Formulation - Présentation générale*, Techniques de l'Ingénieur, 1999, j2110.



Formulation d'une peinture, d'une émulsion et mesure d'un angle de contact durant le stage, DR.

Tableau I - Produits formulés choisis et correspondance avec les thèmes du référentiel [1].

| Thème mentionné dans le référentiel [1] | Peinture | Adhésif | Crème cosmétique | Shampoing |
|--|----------|---------|------------------|-----------|
| Qu'est-ce qu'un milieu dispersé ? | | | | |
| Comment obtenir un bon mouillage ? | | | | |
| Comment se forment les films ? | | | | |
| Comment stabiliser les milieux dispersés ? | | | | |
| Comment produire des couleurs ? | | | | |
| Pourquoi ça adhère ? | | | | |

Tableau II - Concepts théoriques et activités expérimentales abordés durant le stage.

| Produit | Concepts théoriques | Activités |
|--------------------|--|--|
| Peinture acrylique | Dispersion de particules solides Mécanisme de formation d'un film Obtention de couleurs | Formulation et application d'une peinture Mise à la teinte Dureté d'un film |
| Adhésif structural | Systèmes réactifs Plan d'expériences | Formulation et application d'un adhésif Mesure de la force d'adhésion |
| Crème cosmétique | Tensioactifs, tension superficielle et interfaciale, angle de mouillage | Mesure expérimentale de ces grandeurs physico-chimiques |
| | Formulation d'émulsions (tensioactif, HLB, HLB requis), stabilité (mécanismes et prévention) et procédé de préparation | Préparation et identification d'émulsions directes, inverses, diluées et concentrées Influence de la formulation et du procédé de mélange sur la nature, la stabilité et la viscosité des émulsions |
| Shampoing | Stabilité des mousses Micelles de tensioactif | Caractériser l'effet moussant Obtenir une texture |

Formulation d'une peinture de façade

Cet atelier a présenté une activité expérimentale de formulation réalisée avec des élèves de la promotion BTS 2014. Elle met en jeu l'initiative des élèves, l'interdisciplinarité et les relations avec le milieu industriel.

Les documents relatifs à l'atelier [1] ont été distribués et des manipulations ont été réalisées devant les participants des JIREC 2015. L'atelier s'est déroulé en deux étapes.

Première étape

Un rappel des constituants d'une peinture est présenté sommairement aux participants pour les familiariser avec le vocabulaire en lien avec ce domaine : pigment, liant, mouillage, concentration pigmentaire volumique, épaississant :

- **Pigment** : l'indice de réfraction est inférieur à 1,7 sinon c'est une charge.
- **Liant** : polymère dont la Tg doit être faible pour une bonne adhérence.
- **Siccation** : lors du séchage, l'oxydation par l'air entraîne des réticulations au sein du polymère par la création de liaisons O-O.
- **Mouillage** : le solvant (l'eau le plus souvent) doit avoir une tension superficielle faible sur le support, sinon il faut ajouter des tensioactifs.
- **CPV, concentration pigmentaire volumique** : elle doit être faible pour obtenir une réflexion totale et une belle brillance ; si elle est trop grande, la réflexion est multidimensionnelle et la peinture est mate.
- **Épaississant** : polymère acrylique ou polyuréthane qui modifie l'hydrophilie des chaînes du polymère de base par création de liaisons hydrophobes avec le support pour obtenir une bonne rhéologie de la peinture.

Seconde étape

Le texte du TP est donné aux étudiants du BTS ainsi que quatre annexes [1]. Un cahier des charges y est indiqué dès les premières lignes. L'objectif est de mettre au point une peinture de façade acrylique, respectueuse de l'environnement, antigrffiti et autonettoyante. Il s'agit donc de rechercher une rhéologie optimale pour cette peinture et d'analyser les retours des clients.

Formulation de la peinture

À partir du cahier des charges, les étudiants doivent déterminer les matières premières indiquées dans les



© Joachim Martin - Fotolia.

annexes 1 et 2, déterminer alors la nature, le volume, la masse et les pourcentages volumiques des constituants à utiliser pour choisir le liant, les pigments et les charges et les additifs épaississants.

Recherche d'une rhéologie optimale

Les étudiants doivent utiliser une notice rédigée en anglais (interdisciplinarité) d'un épaississant commercial, et ainsi justifier techniquement ce choix *a posteriori*.

Retour d'utilisation

Des analyses de retours écrits de clients sont effectuées et les étudiants sont amenés à proposer des modifications pour améliorer la qualité de la peinture.

Cette activité expérimentale illustre les aspects divers de la formulation : propriétés physiques et mécaniques des polymères ; propriétés chimiques des polymères ; utilisation de fiches techniques commerciales rédigées en anglais ; compréhension des avis circonstanciés des utilisateurs testeurs pour les traduire par des propositions de formulation précises !

Ce compte rendu a été rédigé par Jean-Pierre Foulon suite à l'atelier proposé lors des JIREC 2015 par Vangelis Antzoulatos.*

* Courriel : vangelis.antzoulatos@gmail.com

[1] Le texte du TP est disponible sur le site de l'auteur : 1plus1font3.com

Retour d'expériences sur la classe inversée en CPGE

Julien Calafell

L'objectif des recherches d'alternatives au cours traditionnel dit « transmissif » est de permettre à l'élève d'être acteur de son apprentissage et d'accroître sa motivation. En pédagogie inversée (ou classe inversée), le travail d'appropriation du cours est fait à la maison (à l'aide de documents, livres ou vidéos), alors que le temps de présence en classe est consacré aux explications individuelles par le professeur et à la recherche d'exercices.

Cette pratique a entre autres été testée en classes préparatoires PCSI sur le chapitre de stéréochimie. En vue de préparer la première séance de la rentrée des vacances de Noël, les étudiants devaient étudier un cours complet de stéréochimie, des exercices d'applications corrigés, ainsi qu'une capsule vidéo (diaporama animé) intitulée « Comment déterminer le descripteur stéréochimique d'un carbone stéréogène ? ».

Historique

Très pratiquée aux États-Unis et au Canada, la pédagogie inversée a vu le jour dans les années 1920. À la fin des années 60, Benjamin Bloom remet cette pratique au goût du jour (taxonomie de Bloom) et fin 1990, un Américain, Eric Mazur, ajoute une plus-value en mettant en avant le modèle pédagogique de l'apprentissage par les pairs. Enfin, c'est dans les années 2000 que cette pratique s'est développée avec l'usage de la vidéo (Aaron Sams et Jonathan Bergmann).

Organisation pratique

● **Étape 1** : Distribution des éléments de cours éventuellement illustrés par quelques exercices corrigés. L'enseignant les parcourt avec les élèves en attirant leur attention sur les points les plus importants. Les élèves doivent travailler le cours à la maison et noter les passages qui leur posent problème. Le cours est distribué au moins une semaine à l'avance (en version papier ou numérique *via* l'espace numérique de travail, ENT), et si possible les veilles de vacances.

● **Étape 2** : En début de séance, on demande aux élèves s'ils ont des questions sur le cours ou les exercices d'applications. On écrit au tableau les questions posées sans y répondre immédiatement et le sujet du TD est distribué.

● **Étape 3** : L'enseignant répond aux questions (cf. étape 2) en les regroupant par thème et de manière progressive et logique en fonction de l'avancement du sujet. Pour illustrer le propos, il utilise certains des exercices d'applications.

● **Étape 4** : Les élèves travaillent par groupes autonomes (îlots de 4-6 élèves) sur le TD. L'enseignant est le plus disponible possible pour répondre à leurs questions tout en essayant de favoriser les échanges entre eux. Exceptionnellement, quelques points sont repris au tableau si besoin.

Avantages et inconvénients

Avantages

- Les élèves ne sont pas aptes à rester concentrés et motivés pendant les 8 heures de leur journée scolaire. Ces séances permettent de les rendre acteurs de leur apprentissage.
- Un apprentissage par les pairs : au sein des groupes, l'enseignant valide les exercices d'un ou deux élèves afin que ceux-ci puissent donner des explications aux autres. Cette démarche est positive pour tous.
- Une démultiplication du nombre d'exercices traités.

- Une gestion de classe qui permet de rompre avec le rythme habituel et qui motive les élèves.

Inconvénients

- Cette organisation est difficile avec des classes à fort effectif. Il est préférable de la pratiquer sur des heures à effectifs réduits.
- Certains passages du cours sont peu appliqués en exercices, mais sont néanmoins importants. Ces points sont souvent « survolés » par les élèves et il faut donc parfois les reprendre en classe pour être sûr qu'ils ne passent pas à côté.
- Pour le professeur, les temps de préparation et d'organisation sont plus importants.
- Cette méthode ne convient pas toujours à quelques élèves plus « scolaires » et/ou moins autonomes.

La stéréochimie de PCSI était bien adaptée à cette pratique car les élèves avaient déjà été sensibilisés à plusieurs des notions abordées dans le cours en terminale scientifique. Certains points comme la détermination de la configuration *R* ou *S* d'un atome de carbone stéréogène a posé des difficultés et il a fallu revenir sur cette partie en classe.

Quelques idées reçues

Cette approche ne demande pas plus de travail aux élèves. Un cours classique demande également du travail : il faut le reprendre régulièrement et travailler les exercices que donne le professeur. De plus, en pédagogie inversée, il n'est pas demandé à l'élève d'assimiler seul le cours en entier, mais juste de le lire attentivement, comprendre ce qui est facile et noter les points délicats.

Il y a toujours des élèves qui n'ont pas préparé le cours. Cependant, il a été remarqué qu'ils retiraient tout de même un bénéfice de la séance. En effet, ces élèves n'ont en général pas le temps de faire le TD mais utilisent leur temps de présence en classe pour travailler le cours et refaire les exercices d'applications. Cela leur permet de comprendre et d'assimiler l'essentiel.

Conclusion et perspectives

D'autres variantes existent et permettent de s'adapter au public. Par exemple, le cours peut être distribué le jour même en classe, cela peut être adapté pour des élèves de seconde qui ne prendraient pas le temps de le travailler à la maison.

Des outils numériques tels que les capsules vidéo ou les boîtiers de vote peuvent être utilisés en classe ou à la maison pour favoriser les apprentissages et les échanges.

Références

- <http://educavox.fr/innovation/pedagogie/la-classe-inversee-bilan-d-une-experience>
- <https://www.youtube.com/watch?v=hQtj69rZT0k>
- Mazur E., *Peer Instruction: A User's Manual*, Prentice Hall Series in Educational Innovation, Upper Saddle River, 1997.



Julien Calafell*

est professeur de chimie en CPGE à Toulouse.

* Courriel : jcalafell@hotmail.fr

Couleurs et matières autour d'une pédagogie innovante

Freddy Minc



À gauche : gamme de 200 coloris (tresses en laine Collection 2014®).

À droite : peinture de l'uniforme d'un soldat de la Première Guerre mondiale en août 1914.

Comment teindre un vêtement ? Comment fixer des colorants sur des fibres textiles ?

Dans un premier temps, il s'agit d'avoir des financements et la reconnaissance de l'institution. Les élèves rédigent avec leur professeur d'histoire, Lucie Vouzelaud, un résumé du projet : « À travers une démarche scientifique et expérimentale sur la teinture, l'objectif est d'appréhender les contraintes techniques et stratégiques de l'équipement du poilu entre 1914 et 1918 ; de s'interroger sur les causes de ces évolutions, et les conséquences sur la vie des soldats (utilisation de l'argot pour décrire cette réalité). Une approche artistique des représentations de la guerre (lettres, romans, bande dessinée, croquis, peinture...) permettra aux élèves de mesurer les enjeux du témoignage et de la mémoire. »

Objectifs

En section STL (sciences et technologies de laboratoire) option SPCL (sciences physiques et chimiques en laboratoire), le projet occupe une place incontournable dans la motivation des élèves pour une poursuite d'études scientifiques. Il favorise l'acquisition de compétences essentielles : travailler en équipe, faire preuve d'initiative, développer un esprit critique et communiquer en science.

L'interdisciplinarité d'un projet est primordiale car elle crée du lien entre les différents enseignements afin de leur donner du sens. De plus, elle nourrit la créativité des élèves en changeant l'angle d'approche d'un même sujet.

En 2014 et 2015, deux projets ambitieux ont été mis en œuvre par des élèves de 1^{ère} STL-SPCL du lycée Galilée de Gennevilliers : « Uniformes des poilus » et « Indigo blue ».

Uniformes des poilus : couleurs et matières dans la guerre des tranchées [1]

Contexte

En septembre 2014, l'honneur est aux soldats de la Première Guerre mondiale. Les couleurs des tenues de combats, les matériaux et tout leur équipement n'ont cessé d'évoluer pendant ces années de guerre. Après les premières batailles d'août 1914, le rouge garance des pantalons issus du conflit franco-prussien de 1870 a été remplacé par une couleur bleue horizon, moins facilement repérable.

Travail scientifique

Après dix années de travail pédagogique sur la synthèse et l'extraction de pigments utilisés en peinture, le défi de teindre des fibres textiles constitue un nouvel enjeu scientifique et artistique. L'uniforme des soldats est en laine et les premiers essais de teintures sont décevants : les fibres sont décolorées lors du rinçage à l'eau. Ces difficultés techniques nous ont conduits à rencontrer des experts en teinture. Frédérique Salpin, médiatrice au Palais de la découverte, a étudié en spectroscopie Raman la fixation et le vieillissement de colorants anioniques sur la laine [2] en collaboration avec Francis Trivier, responsable de l'atelier de teinture de la manufacture des Gobelins. Il travaille en trichromie rouge, bleu, jaune, remplit des grandes cuves avec de l'eau déminéralisée, ajoute de l'acide sulfurique concentré jusqu'à pH = 4 : les fibres protéiques de la laine sont alors sous forme cationique et retiennent les colorants anioniques [3]. Après ces rencontres, l'objectif est devenu encore plus ambitieux pour les élèves : peindre huit tableaux représentant l'évolution des uniformes des soldats entre 1914 et 1917, réaliser la teinture de 200 tresses de laines dans une gamme de coloris inédits et écrire un journal.

Des groupes de trois à quatre élèves réalisent des bains de teinture à partir des colorants primaires de la manufacture des Gobelins. Ils adaptent les protocoles de Francis Trivier dans des cristallisoirs. Ce transfert d'échelle pose nécessairement des difficultés pour l'agitation et pour l'uniformité des teintures. Ils réalisent des dilutions à partir d'une solution mère, ajustent le pH en ajoutant au goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré et contrôlent la précision de leur travail par

spectroscopie UV-visible. Dans le même temps, d'autres groupes d'élèves fabriquent des peintures à partir de pigments synthétiques ou naturels (d'origines minérale, végétale et animale) afin de représenter les soldats de la Grande Guerre. La salle de laboratoire est en effervescence, entre teinture et peinture, colorants et pigments ; les élèves de 1^{ère} STL-SPCL acquièrent des compétences techniques et scientifiques de laboratoire au fil d'un projet en hommage aux soldats de la Première Guerre mondiale.

Interdisciplinarité

L'interdisciplinaire de ce projet est liée au travail sur les colorants et les techniques de teintures des uniformes des soldats. En histoire et en géographie, ils étudient le contexte de la Première Guerre mondiale et s'intéressent également à l'origine des couleurs utilisées. L'indigo et l'alizarine par exemple les amènent à envisager les techniques d'extraction sous un aspect historique, économique et géopolitique. Ils réalisent des procédés d'extraction à partir de feuilles de pastels et de racines de garance en sciences de la vie et de la Terre et trouvent des similitudes et des différences avec celles réalisées au laboratoire de chimie. Pourtant, ces colorants ne sont plus utilisés par la manufacture des Gobelins de nos jours pour teindre la laine. Les critères de résistance à la photodégradation et de reproductibilité d'une même teinte ont conduit à synthétiser des colorants au laboratoire de chimie.

La fixation des colorants sur les fibres protéiques de la laine nous amène à réfléchir sur les interactions physico-chimiques mises en jeu. Ce sont les forces d'attractions électrostatiques qui prédominent ici.

Les partenaires culturels et scientifiques jouent un rôle important dans la cohérence de ce projet. L'Historial de la Grande Guerre de Meaux et la Bibliothèque de documentation internationale contemporaine permettent aux professeurs d'histoire de s'appuyer sur des données précises afin d'élaborer avec les élèves un travail rigoureux d'historien.

L'étude d'œuvres littéraires (lettres, romans, bandes dessinées) a permis aux élèves de mesurer comment les artistes ont lutté contre l'horreur de cette guerre, avec le souci de laisser un témoignage pour les générations futures.

Évaluation

« *Mettre en projet, c'est avant tout mobiliser chez les élèves la capacité de projection (« Je choisis ») plutôt que*

celle de reproduction (« J'exécute une démarche programmée ») » [4].

Une telle démarche génère un paradoxe apparent : laisser leur créativité s'exprimer et leur faire acquérir les capacités exigibles. Travailler sur la teinture, c'est fixer des matières colorantes sur des fibres textiles. Ce sujet est technique, scientifique et créatif. Il permet de traiter tout au long de l'année l'ensemble des notions et contenus du programme : étudier les champs d'application de la chimie et l'évolution d'une technique ; synthétiser ou extraire des colorants (organiques ou minéraux) ; préparer des solutions, analyser les bains de teinture (dosage par étalonnage et par titrage)...

Le défi pédagogique consiste à placer le projet au centre du module chimie et développement durable : ne pas séparer les heures dédiées au projet du reste des enseignements.

Les séances se déroulent chaque semaine au laboratoire. Les élèves travaillent en équipe de trois ou quatre pendant 2 h. Les objectifs sont planifiés. Lorsqu'une nouvelle technique physico-chimique est mise en œuvre par un groupe, on marque un temps d'arrêt pour qu'il communique aux autres sur son travail et sur l'avancement de ses recherches. L'évaluation se fait par compétences au fil de l'année.

Pour atteindre un objectif aussi ambitieux, il faut dès les premières séances rendre les élèves autonomes au laboratoire et dans leurs recherches : les responsabiliser (« *Je compte sur toi* »), leur faire confiance et laisser leur créativité s'exprimer ; découvrir le projet avec eux ; ne pas chercher forcément à atteindre l'objectif initial ; solliciter des partenaires scientifiques et culturels puis valoriser l'aventure humaine.

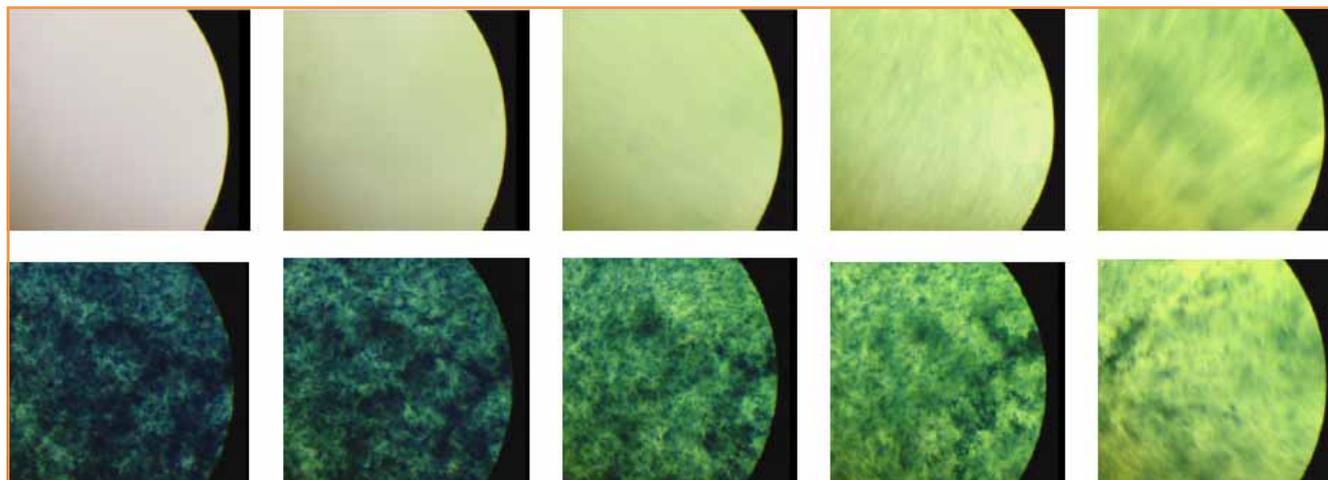
Indigo blue

Contexte

En octobre 2015, les élèves de 1^{ère} STL-SPCL se lancent pendant trois mois dans la réalisation du film *Indigo Blue* [5]. Communiquer en chimie : un enjeu scientifique et pédagogique. La synthèse du bleu indigo est filmée à l'échelle microscopique avec créativité et rigueur ; le chimiste utilise le microscope du biologiste dans une approche interdisciplinaire. Que nous révèlent ces images à l'échelle du micromètre ?

Travail scientifique

Le jeune cinéaste mexicain Javier Rivera Gonzales [6] est un esthète de l'image. Il est pendant trois mois assistant



Formation d'agrégats de bleu indigo filmée au microscope.

d'espagnol au lycée Galilée. Fasciné par les évolutions des couleurs au cours de la synthèse de ce pigment, il filme et initie les élèves à ces captures d'images avec un appareil photo Canon 7D.

Les élèves rencontrent aussi une photographe parisienne, Geneviève Anhoury [7], qui pour son travail sur la pourriture utilise un cellscope (grossissement $\times 80$) emprunté au Fletcher Lab de l'Université de Berkeley en Californie. Les images du film ont été sélectionnées après des dizaines d'essais de capture. En effet, la cinétique de cette synthèse dépend directement des concentrations des réactifs. Le 2-nitrobenzaldéhyde est solubilisé dans l'acétone (solution à x %). Une goutte de ce liquide jaune clair est déposée sur la lame du microscope. Une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est ensuite ajoutée. La vitesse de formation du bleu indigo dépend de la valeur de x . Pour $x = 2$, le rendu est très esthétique : en moins de 10 secondes apparaissent des agrégats bleus de pigment, insolubles dans l'eau à température ambiante.

Interdisciplinarité

Le projet *Indigo Blue* [8] s'inscrit dans la progression du travail du module chimie et développement durable (CDD) et vise à créer du lien avec l'enseignement du module CBSV (chimie, biochimie, sciences du vivant). Les professeurs de sciences de la vie utilisent le microscope pour travailler à l'échelle du micromètre. Au laboratoire de chimie, l'observation des transformations chimiques se fait à l'œil nu. L'idée est simple et tellement innovante : observer la synthèse du bleu indigo au microscope.

Le scénario du film est rédigé par les élèves qui travaillent en équipe avec l'aide d'un professeur de français. Le film ne dure que 4 min et cette vidéo doit être comprise par un public non initié : les mots sont comptés et bien choisis.

L'enseignement technique en langue vivante (ETLV) prend tout son sens pendant le tournage : l'anglais est le seul mode de communication entre les élèves et le réalisateur Javier Rivera. De plus, l'enregistrement des voix pour la version anglaise du film nécessite un travail de répétition minutieux en phonétique, encadré par le professeur d'anglais.

Évaluation

Les séances sont évaluées par compétences (« communiquer », « être autonome, faire preuve d'initiative... »). Ce projet se prête à ce mode d'évaluation ; il valorise la créativité de certains d'entre eux, leur capacité d'adaptation et leurs qualités relationnelles.

Conclusion et perspectives

La pédagogie de projet est stimulante pour tous les acteurs impliqués dans l'aventure. « Uniformes des poilus » et « Indigo Blue » donnent du sens aux différentes disciplines qui se répondent au fil des projets et créent du lien entre les

modules du programme de STL-SPCL [9]. Les élèves ont ressenti une grande fierté en montrant les réalisations à leurs familles et en les diffusant sur Internet. Pour certains d'entre eux, ces projets ont été un facteur déclenchant de motivation pour une poursuite d'études en chimie.

La chimie est un espace de création sans limite ; elle interagit avec toutes les disciplines. Ces deux projets illustrent en couleur un travail interdisciplinaire physique-chimie-histoire-SVT qui pourrait s'étendre à bien d'autres domaines à la manière des ouvrages de la collection « Chimie et... » proposés par la Fondation de la Maison de la Chimie et EDP Sciences [10].

Références

- [1] Vigie M., Pinard L., Un projet exemplaire, *Les Galiléens*, 2014, p. 2, http://eduscol.education.fr/rnchimie/jirec/jirec2015_journal_les_galileens_minc.pdf
- [2] Salpin F., *Laine et colorants : fixation, quantification et vieillissement : étude par spectrométrie Raman*, thèse de doctorat, Université Paris 6, 2008.
- [3] Minc F., *Le projet en 1^{ère} STL-SPCL*, Atelier au JIREC 2015, http://eduscol.education.fr/rnchimie/jirec/jirec2015_le_projet_en_premiere_stl_spcl_minc.pdf
- [4] *Bulletin officiel* spécial n° 3 du 17 mars 2011, 1^{ère} STL-SPCL Enseignements de spécialité module chimie et développement durable, partie « Projet », 2011.
- [5] Minc F., Rivera J., Anhoury G., *Indigo Blue*, 2015, <https://www.youtube.com/watch?v=yPDHcBPIYXQ>
- [6] Javier Rivera Gonzales, cinéaste mexicain (javierrg26@icloud.com).
- [7] Geneviève Anhoury, artiste photographe réalisatrice (www.universcience.tv/rechercher-Genevi%C3%A8ve+Anhoury.html).
- [8] Minc F., *Indigo Blue*, Atelier au JIREC 2015, http://eduscol.education.fr/rnchimie/jirec/jirec2015_indigo_blue_minc.pdf
- [9] *Bulletin officiel* spécial n° 3 du 17 mars 2011, 1^{ère} STL-SPCL Enseignements de spécialité module chimie et développement durable (CDD), Chimie biochimie sciences du vivant (CBSV), Enseignement technologique en langue vivante (ETLV), 2011.
- [10] Collection « Chimie et... », M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, <http://laboutique.edpsciences.fr/collection/12/Chimie%20et>.

Bibliographie

- Valeur B., *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.
- Valeur B., *Lumière et luminescence : ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Belin, 2005.
- Cardon D., Du Chatenet G., *Guide des teintures naturelles*, Éditions Delachaux et Nestlé, 2011.
- Cardon D., *Le monde des teintures naturelles*, Belin, 1999.
- Capon M., Courilleau V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Éditions Culture et Techniques, 1996.
- Bureau C., Defranceschi M., *Des teintures égyptiennes aux micro-ondes*, Ellipses, 1998.



Freddy Minc

est professeur en BTS chimiste et en classe préparatoire aux grandes écoles ATS Bio au lycée Galilée*.

Il a reçu le **prix de la division Enseignement-Formation 2016**.

* Lycée Galilée, 79 avenue Chandon, F-92230 Gennevilliers.
Courriel : freddy.minc@ac-versailles.fr

Bleu(s), blue(s) : chimie, art et société

Michel Verdaguer, Françoise Villain et Véronique Gadet

Résumé

La couleur n'appartient pas au chimiste, au physicien, à l'artisan qui la font et qui l'expliquent, ou à l'artiste qui l'utilise : elle est affaire de société. La manière dont elle est perçue par un individu dans une société donnée ne dépend pas seulement de la lumière, de la matière colorée et du cerveau qui la perçoit, ces trois composantes indispensables à la perception de la couleur, mais aussi de la religion, des coutumes, des codes et des lois, de l'instant... La notion de couleur a été marquée par des affrontements d'idées, par l'apparition de nouveaux pigments et colorants, par des découvertes scientifiques, par des drames de l'agriculture et de l'industrie et... par des artistes magnifiques. Le bleu occupe une place très particulière dans les sociétés occidentales, en chimie, dans l'art et dans l'imaginaire collectif.

Mots-clés

Bleu, pigments, colorants, chimie, art, société, JIREC 2014.

Abstract

Blue(s), bleu(s): chemistry, art and society

Colour belongs neither to the chemist, the physicist or the craftsman who produces or explains it nor to the painter who uses it. It is a matter of society. The way the colour is perceived by an individual in a given society depends not only of the light, of coloured matter and of the brain which perceived it, the three components of colour, but also of religion, customs, codes, laws and... time. The concept of colour is punctuated by confrontations of ideas, appearance of new pigments and dyes, scientific discoveries, agricultural and industrial dramas and... magnificent artists. Blue occupies a very peculiar place in occidental societies, in chemistry, art and collective imagination.

Keywords

Blue, pigments, dyes, chemistry, art, society, JIREC 2014.

Il y a sans doute quelque paradoxe à vouloir traiter du bleu pour des auteurs qui n'ont jamais « enseigné le bleu », qui plus est dans le cadre de Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie⁽¹⁾. Les considérations qui suivent sont donc surtout le résultat d'émotions esthétiques, d'interrogations sur la similitude de la démarche du chimiste et de l'artiste – qui l'un et l'autre passent leur temps à chercher, à trouver, à détruire et à reconstruire –, et de la tentation de comprendre pourquoi le bleu est devenu la couleur préférée du monde occidental. Le bleu est une couleur ; la manière dont la couleur est vue fait aujourd'hui l'objet d'un consensus qui repose sur la trilogie des éléments de la *figure 1* : source, matière colorée, récepteur [1-5]. Sans l'un de ces trois éléments, la couleur (le bleu) disparaît.

Chacun de ces éléments constitutifs de la vision de la couleur est complexe. Beaucoup reste encore à découvrir sur la vision et le rôle du cerveau, en relation avec forme et mouvement [5]. Une autre dimension est la manière dont la couleur est perçue, qui dépend étroitement des aspects psychologiques, sociologiques, historiques et culturels, où les affrontements de modèles et d'idées sont nombreux [6-7]. Envisager le phénomène du seul point de vue de la chimie (et des découvertes empiriques, artisanales, scientifiques sur la matière colorée) serait donc réducteur, comme le serait la tentation de vouloir enseigner la chimie à partir de la couleur.

Le bleu n'existe pas

Le bleu – et la couleur – n'existent pas⁽²⁾. Pour être bref, un même « bleu », un même objet coloré, dans les mêmes conditions de lumière, sera vu différemment par deux observateurs qui ont des visions distinctes, ou par le même observateur en fonction de la lumière, du détecteur utilisé

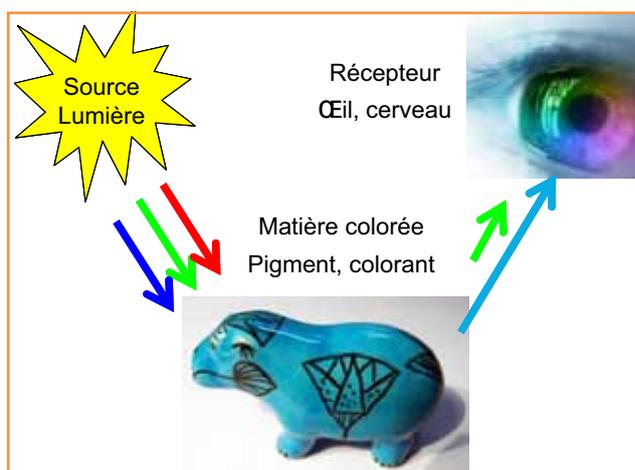


Figure 1 - Trilogie indispensable de la couleur : lumière, matière colorée, œil et cerveau. Figurine d'hippopotame, bleu égyptien, Musée du Louvre (photo M. Verdaguer, DR).

(cônes ou bâtonnets), du voisinage d'autres couleurs, etc. Nous l'avons expérimenté sur la côte bleue des JIREC pour la mer et le ciel et où la nuit, tous les bleus sont gris⁽³⁾. Cela n'empêche pas le *Colour Index* de nommer les bleus (pigment bleu : PB...) [8], les chimistes de les formuler (JIREC 2015) et les lexicologues de les répertorier [9].

Quelques bonnes raisons de traiter du bleu cependant

Le bleu n'existe pas mais nous l'avons (vous l'avez) rencontré. Dans notre travail de recherche, nous nous sommes intéressés à certains bleus (phtalocyanines, PB15

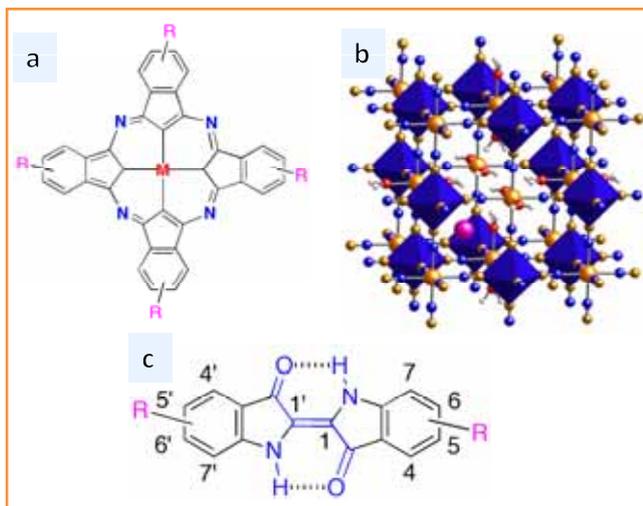


Figure 2 - (a) Phtalocyanine métallique substituée (MPc). Code de couleur : rouge, M ion métallique, souvent Cu(II) ; bleu, azote ; violet, substituant R sur le cycle benzénique ; (b) analogue de bleu de Prusse $Cs_xA_y[B(CN)_6]_z \cdot n H_2O$; structure cubique à faces centrées avec une lacune centrale en entité $[B(CN)_6]$. Code de couleur : bleu foncé, fer(II) ; orange, fer(III) ; bleu clair, azote ; noir, carbone. Un ion césium (violet) est inséré en site tétraédrique ; (c) molécule d'indigo-tine (indigo) substituée, avec la numérotation des atomes.

[10], bleus de Prusse, PB27 [11], indigo, PB66) (figure 2). Ce sont trois très grands pigments, dont nous avons étudié d'autres propriétés que pigmentaires.

Notre intérêt pour le bleu a d'abord résulté de considérations esthétiques, historiques, sociales et... pédagogiques que nous ne ferons qu'effleurer ici⁽²⁾.

Raisons esthétiques : on ne peut rester indifférent devant les Azul I, II, III⁽⁴⁾ et les vitraux de Joan Miró dans la Chapelle royale de Senlis ou devant le surréaliste « *Photo : ceci est la couleur de mes rêves* » [12]⁽³⁾. Et que dire de l'infinie tristesse des toiles de la période bleue de Picasso, de l'éclat tranquille du bleu des papiers collés de Matisse, du bleu rayonnant de Notre-Dame de la Belle Verrière à Chartres, du bleu chaud du dyptique de Wilton, du bleu égyptien lumineux de l'hippopotame du Nil (figure 1)...⁽³⁾.

L'incroyable histoire du bleu en Occident

Le livre de F. Delamare sur les pigments bleus (bleu égyptien, bleu de cobalt, azurite, lapis lazuli et bleu Guimet, bleu de Prusse, phtalocyanine, les bleus oubliés et retrouvés) est une approche scientifique et technologique minutieuse et documentée des bleus « fabriqués » par l'homme, élevés au rang de « marqueurs de civilisation » [13]. Le livre de M. Pastoureau donne du bleu une vision relevant des sciences humaines et sociales, appuyée sur les textes et artefacts historiques [14]. La thèse développée est que la couleur est d'abord affaire de société. Le bleu existe bien entendu à Athènes ou à Rome, mais le rouge, le pourpre, privilège de l'empereur romain, est la couleur marquante. Le bleu de guède est même la couleur des guerriers barbares selon Jules César. Les choses changent à partir du Moyen Âge et le bleu va devenir progressivement la couleur préférée des occidentaux. Pastoureau attribue cette évolution à un phénomène de société, lié au manteau bleu de la Vierge. Couleur du ciel, la lumière bleue des verres au cobalt inonde les cathédrales à l'instigation de l'évêque Suger. Couleur divine, le lapis, le plus précieux des pigments, illumine le

vêtement de la Vierge. Le bleu royal et le bleu de la noblesse suivent ; le bleu devient une couleur aristocratique. On assiste aujourd'hui à l'invasion du vêtement par le bleu indigo de Gênes ou de Nîmes des blue-jeans contemporains. Les « péripéties » qui ont accompagné cette évolution sont d'abord de nature sociale :

- religieuses : couleur de la Vierge ou *tekhelet* des tissus rituels juifs par exemple ;
- légales ou réglementaires : le bleu n'a jamais été une couleur « punitive » comme l'a été le jaune, depuis Saint-Louis ; c'est une couleur « qui ne fait pas de vagues » [14d] ;
- économiques : le bleu, couleur recherchée, est un marché, marqué par exemple par la gloire et les misères de l'indigo et du pastel (richesse et ruines en pays de Cocagne) ; indigo « colonial » et esclavage...

Les découvertes scientifiques ont accompagné et poursuivi ce mouvement : l'explosion de la chimie au XIX^e siècle a permis la synthèse puis la production massive de pigments et de colorants (Perkin et la mauvéine, Bayer et l'indigo, etc.) et la quasi disparition des pigments naturels⁽³⁾.

Le bleu, du naturel à l'industrie en passant par l'art et l'artisanat

Le bleu n'a bien entendu pas attendu la science chimique pour se manifester dans la nature (ciel, mer, minéraux, fleurs...), mais son étude permet d'accompagner par des exemples emblématiques une évolution très générale. Dans le cas du lapis lazuli : utilisation de la matière naturelle brute (gemme, lapis), transformation ou préparation artisanale (lapis préparé, broyé), synthèse chimique (bleu Guimet, outremer artificiel), production industrielle, transformation (International Klein Blue). Les artisans, artistes, teinturiers, alchimistes... ont découvert empiriquement la manière d'amadouer ou de créer le(s) bleu(s) et autres couleurs « préparées », pourpre et indigo en teinture, smalt bleu des verres colorés... Le savoir-faire du bleu égyptien, premier pigment préparé par l'homme, s'est longtemps accumulé et transmis (kyanos, caeruleum, ateliers napolitains de Pozzuoli...) avant d'être progressivement oublié. La chimie, quant à elle, a permis de remarquables progrès dans la connaissance, la compréhension et la préparation de la matière colorée, des pigments et des colorants, avec d'énormes répercussions sociétales : la palette des peintres, mais aussi et surtout la vie de tous les jours (habillement et teinture, imprimerie et encres, azurage du papier et du linge, lumière et éclairage, la production industrielle...). Le livre de Delamare donne de très nombreux exemples de tels passages du bleu naturel à l'artificiel, de l'art à l'industrie [13]. La redécouverte du bleu égyptien est notamment une aventure passionnante de deux siècles, analytique et synthétique, qui a conduit à l'étude des caeruleums romains et gallo-romains, à la structure de la cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$), aux bleus égyptiens polyphasés et, *in fine*, à la possibilité de reproduire l'hippopotame du Nil (figure 1).

Chimie : connaître, comprendre et créer le bleu, matière colorée

La connaissance des divers bleus, naturels, fabriqués, d'hier ou d'aujourd'hui, est donc d'abord affaire d'analyse, qualitative et quantitative : quelle composition élémentaire, quelles propriétés optiques (colorimétrie, spectroscopies...) ? Chimie et physique y contribuent ensemble [4]. P. Walter en donne de remarquables exemples dans le domaine de l'art [15].

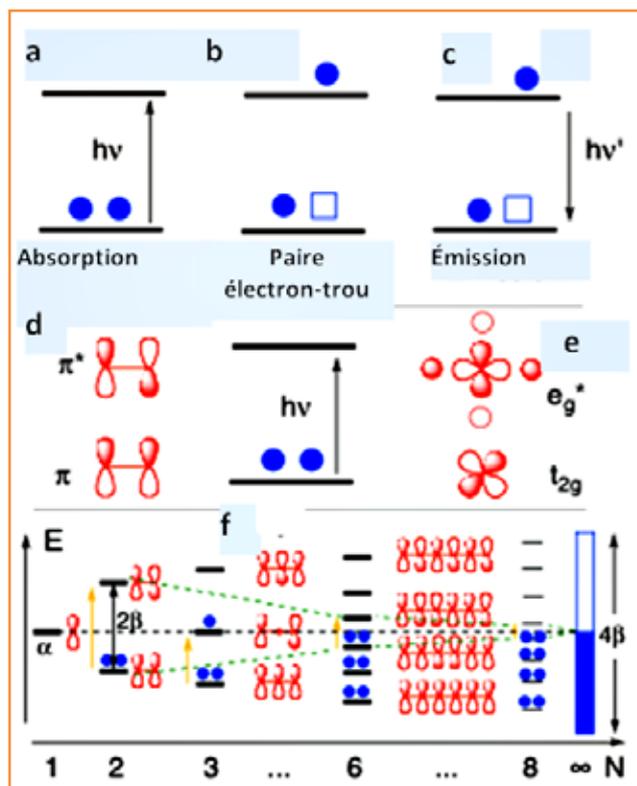


Figure 3 - Lumière absorbée, lumière émise : (a-c) absorption et émission entre niveaux quantifiés ; (b) création d'une paire électron-trou dans l'état excité ; (d) absorption dans un système π et (e) dans un complexe métallique, transition d-d ; (f) orbitales moléculaires d'un système π conjugué comportant N atomes de carbone. Quand N augmente, l'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (OMHO/HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (OMBV/LUMO) diminue (flèche orange). L'absorption tend vers de faibles énergies. Pour N infini, on parvient à une bande d'énergie (à droite).

La compréhension des mécanismes d'absorption et d'émission de la lumière qui conduisent à la perception du bleu dans les composés moléculaires est un autre grand apport de la chimie. La *figure 3* rappelle schématiquement que l'absorption et l'émission de la lumière sont des phénomènes quantiques (a-c). Aux niveaux électroniques sommairement représentés s'ajoutent bien sûr des niveaux vibrationnels et rotationnels. Ils élargissent les spectres d'absorption électroniques et rendent difficile la perception d'un bleu « pur » correspondant à une longueur d'onde bien déterminée⁽³⁾. Mais les transitions électroniques entre deux niveaux π et π^* ou entre orbitales d, $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ (*figure 3d-e*) sont une première approche qui permet de comprendre l'évolution de l'énergie de l'absorption quand les niveaux énergétiques des orbitales varient, soit quand on modifie le champ des ligands autour de l'élément de transition (*figure 3e*), soit quand on augmente le nombre de liaisons délocalisées (f). Le chimiste sait bien que c'est trop simple pour être vrai et qu'il convient le moment venu d'introduire les états, au-delà des simples orbitales moléculaires.

Cette compréhension de la relation entre absorption et structure moléculaire, ici trop schématiquement illustrée, permet la conception puis la synthèse de nouveaux pigments et colorants artificiels. On se remémore les mots de Léonard de Vinci, à la fois artiste et scientifique : « *Quand la nature finit de produire ses propres espèces, l'homme, avec les choses naturelles et l'aide de cette nature, commence à créer une infinité d'espèces [...]* » [16]. Le livre

de H. Zollinger est une remarquable vue d'ensemble sur la chimie des colorants moléculaires et leurs applications industrielles [17]. Les chimistes ont synthétisé des dizaines de milliers de molécules parfaitement formulées [2], parmi lesquelles des centaines de nuances de bleu... au milieu desquelles il est possible de voir la vie en rose. Aujourd'hui cependant, la tendance du marché est moins à la production de masse de (nouveaux) produits qu'à l'optimisation de quelques procédés de fabrication simples permettant l'acheminement sur commandes en flux tendu [17].

Le bleu en classe

Le bleu, matière colorée, est également pour les enseignants chimistes une source inépuisable d'exemples pour comprendre l'origine de la couleur. Des expériences simples peuvent illustrer le cours ou le travail expérimental : l'origine moléculaire et/ou supramoléculaire de la couleur ; la capacité du bleu à se transformer en d'autres bleus ou d'autres couleurs ; les relations structure-propriétés ; les grandes réactions chimiques (solubilité et précipitation, acide-base, redox, complexation...); la synthèse de pigments et de colorants, etc. La *figure 4* présente quelques exemples. Pour illustrer par exemple la différence entre pigment et colorant (programme de 1^{ère}), il est commode d'utiliser deux phtalocyanines de cuivre(II), CuPc et CuPc tétrasulfonée (*figures 2a et 4a*), ou l'indigo et son dérivé disulfoné, le carmin d'indigo (*figures 2c et 4b*). Le composé est un pigment, insoluble ; l'espèce sulfonée est un colorant, soluble. Il s'agit dans les deux cas de beaux exemples de couleur provoquée par les transitions électroniques permises $\pi-\pi^*$ dans une molécule à liaisons délocalisées. Le bleu de Prusse (*figures 2b et 4c*) illustre à la fois la précipitation des composés neutres dans un solvant polaire (l'eau) et le transfert de charge Fe(II)-Fe(III) dans ce composé à valence mixte [18]. Le sulfate de cuivre(II) en présence d'ammoniaque (*figure 4d*) donne le précipité d'hydroxyde de cuivre, neutre, et le dication tétrammino-cuivre(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, soluble, avec un changement de couleur spectaculaire dû à la variation du champ des ligands. L'orthophénantroline ferreuse $[\text{Fe}(\text{II})(\text{o-phen})_3]^{2+}$, rouge sang [configuration électronique (t_{2g})⁶, transfert de charge ligand-métal (vers une orbitale e_g^*)] devient bleue après oxydation par le cérium(IV) à l'état de $[\text{Fe}(\text{III})(\text{o-phen})_3]^{3+}$ [configuration électronique (t_{2g})⁵, transfert de charge ligand-métal (vers une orbitale t_{2g})] (*figure 4e*). Le caméléon chimique de chlorure de cobalt(II) (*figure 4f*) correspond à un changement du champ des ligands autour du cobalt(II) [configuration électronique d⁷ : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, hexa-aqua-cobalt(II), rose pâle, octaédrique O_h , donne par chauffage le catena di- μ -chloro(diaqua)cobalt(II), $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, bleu royal D_{4h}]. Dans les deux composés, il s'agit d'une transition d-d interdite de symétrie (centre d'inversion, règle de Laporte). L'addition d'eau permet de retrouver $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, rose, dilué au centre du cliché, et de créer l'espèce $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, tétraédrique, sans centre d'inversion, où la transition d-d est désormais permise de symétrie et le bleu très intense (coefficient d'absorption molaire élevé). Ceci se produit dans les zones où le chlorure s'accumule (les festons à la périphérie). C'est une belle et très simple illustration de l'influence de la symétrie sur l'intensité de la couleur, et un moyen d'évaluer le degré hydrométrique de l'atmosphère. Lorsque dans le solide, les ions oxyde remplacent les ions chlorure, on parvient au tétraèdre $[\text{CoO}_4]$ du bleu de cobalt. La cyanotypie (*figure 4g*) permet de révéler en bleu Pierre et Marie Curie le jour de leur mariage.

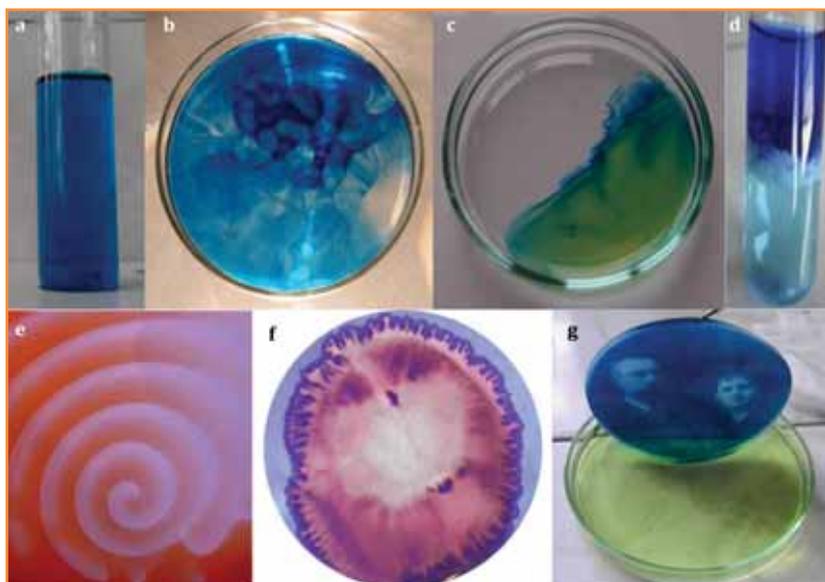


Figure 4 - Expériences en bleu : (a-b) solubilité dans l'eau de la phtalocyanine de cuivre tétrasulfonée (a) et du carmin d'indigo, ioniques (b) ; (c) précipitation du bleu de Prusse neutre ; (d) sulfate de cuivre(II) et ammoniacque ; (e) complexes de tris-(o-phénantroline)fer(II) et fer(III), indicateurs dans la réaction de Belousov ; (f) chlorure de cobalt(II) : caméléon chimique ; (g) cyanotype (photos M. Verdaguer, DR)⁽³⁾.

Mais il est bien d'autres ressources passionnantes à explorer : la synthèse de colorants [19], le bleu et les arts plastiques [20] et le bleu-lumière, non traité ici (fluorescence sous rayonnement UV, chimiluminescence) [1b], etc.⁽²⁾.

Le bleu, l'art et les artistes

Les divers bleus ont occupé une place importante dans l'art pictural et mural, dans la vie des peintres et dans leurs relations avec les marchands (fabricants) de couleurs [7, 14]. Sans illustrations⁽⁴⁾ et sans plus de place pour développer⁽³⁾, cette section sera réduite à sa plus simple expression. Il est commode de distinguer les peintres du bleu : Picasso (période bleue), Matisse (papiers découpés), Kandinsky et Marc (le Blaue Reiter), Klein (monochromes bleus)... et le bleu des peintres (bleu de Raphaël, bleu Nattier, bleu Vermeer...). Ce faisant, l'on découvrirait qu'il n'existe pas de substance colorée dite bleu Vermeer, mais une touche originale, un geste du peintre [15], qui donnent aux bleus traditionnels utilisés par l'artiste sa saveur particulière. On découvrirait encore que ce qui est original dans le bleu Klein, l'International Klein Blue (IKB), n'est pas le pigment bleu utilisé lui-même (bleu Guimet, outremer), mais le liant acrylique, dans une combinaison originale mise au point avec le chimiste E. Adam. Ainsi, la peinture garde l'éclat du pigment pur [21].

Quelques citations permettent de situer l'importance du bleu dans l'univers des peintres : « Vous êtes ce qui existe de meilleur au monde [...] C'est la couleur de toutes les couleurs [...] Le plus beau bleu de tous les bleus [...] » (Pablo Picasso) ; « Le cobalt est une couleur divine et il n'y a rien d'aussi beau pour mettre de l'air autour des objets » (Vincent van Gogh) ; « Un matin, l'un de nous manquant de noir, se servit de bleu : l'impressionnisme était né » (Pierre-Auguste Renoir). « Le bleu est la couleur typiquement céleste » ; Vassily Kandinsky a développé une conception originale du bleu [22]⁽³⁾. Sans parler de littérature ...

Bleu et société : une couleur qui ne fait pas de vagues [14d]

Nous souhaitons terminer par une remarque à propos du langage muet de la couleur, exprimée par Pastoureau : « Comme il est docile, comme il est discipliné ! Le bleu est une couleur bien sage, qui se fond dans le paysage, et ne veut pas se faire remarquer. Est-ce pour ce caractère si consensuel qu'il est devenu la star, la couleur préférée des Européens et des Français ? Longtemps, il était resté au second plan ; dédaigné, voire méprisé dans l'Antiquité. Puis, en habile courtisan, il a su s'imposer, doucement, sans heurter... Le voilà désormais canonisé, plébiscité, officialisé. Devenu en Occident le garant des conformismes, il règne sur les jeans et les chemises. On lui a même confié l'Europe et l'ONU, c'est dire s'il nous plaît ! Ce timoré a bien des ressources, et ses secrets » [14d].

B. Valeur conclut son ouvrage sur ce que peut nous dire la couleur [1a]. Dans le cas du bleu, on peut s'interroger aussi sur ce qu'il ne dit pas : en politique, le bleu peut être de gauche, de droite, voire d'extrême droite dans sa version bleu marine. Qui dit vrai ? Il est si rassurant... N'y aurait-il pas quelque danger à n'y voir que du bleu ? Trois ans après, on se rappelle le bleu clair paisible de la centrale de Fukushima avant la vague du tsunami. Et le bleu durable, parfois mâtiné de vert, de nos grandes firmes chimiques est inoubliable⁽³⁾.

Conclusion

Le bleu, la couleur, peuvent donc nous aider dans l'illustration de nos enseignements de chimie. Pigments et colorants bleus permettent de mettre en évidence le rôle premier du chimiste dans la transformation de la matière et la création de nouveaux objets. Ils nous permettent de les intégrer magnifiquement dans une démarche multi-, pluri-, transdisciplinaire très large, des sciences dites dures aux sciences humaines, à mieux décrypter certains codes et mensonges de notre société. Il n'est pas sûr pour autant que cela contribue à résoudre le problème de l'enseignement de la chimie. Car pour comprendre les beaux phénomènes de la figure 4 par exemple, et surtout pour figurer dignement et de manière créative dans un tableau pluridisciplinaire de la couleur, le chimiste doit utiliser sa propre palette, ses propres concepts, ses propres outils, dont la maîtrise ne viendra pas uniquement de la couleur.

Pour terminer, laissons Picasso remettre les choses – et le bleu – à leur juste place : « Combien de fois au moment de mettre du bleu, j'ai constaté que j'en manquais. Alors j'ai pris du rouge et l'ai mis à la place du bleu. Vanité des choses et de l'esprit. »

Notes et références

(1) Cet article est la suite d'une conférence présentée aux JIREC 2014 par les auteurs, en introduction aux ateliers expérimentaux qui ont suivi, avec l'aide de K. Fajerberg et des personnels des lycées Jean Perrin et Thiers à Marseille. Fichier Powerpoint : <https://www.dropbox.com/s/4sszlzgeb81v2rj/ConfBleusVerdaguerGadetVillainJIREC2014.ppt?dl=0>, conférence filmée : www.societechimiquedefrance.fr/1/enseignement-formation, fiches d'expériences disponibles auprès des auteurs.

(2) Pour développer ce point, voir les documents cités en note⁽¹⁾.

- [3] Une version augmentée de cet article, comportant deux encadrés sur le lapis lazuli et l'indigo, des figures et des citations supplémentaires, est disponible sur le site de *L'Actualité Chimique*, www.lactualitechimie.org, page liée à cet article.
- [4] La reproduction de nombreuses œuvres originales nécessite le paiement de droits trop élevés pour figurer ici.
- [1] Valeur B., a) *La couleur dans tous ses états*, Belin, **2011** ; b) *Lumière et luminescence*, Belin, **2005** ; c) La genèse des couleurs, un dialogue entre lumière et matière, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 29.
- [2] Livage J. et al., Séminaires du Collège de France sur la couleur, www.labos.upmc.fr/lcmcp/?q=taxonomy/term/445 (consulté le 04/04/16) ; Livage J., Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 25.
- [3] Zuppiroli L., Bussac M.N., Grimm C., Presses polytechniques et universitaires romandes : *Traité des couleurs*, **2001** ; *Traité de la lumière*, **2009**.
- [4] Nassau K., *Physics and Chemistry of Color*, Wiley, **2001** ; Elias M., Lafait J., *La couleur - Lumière, vision et matériaux*, Belin, **2006**.
- [5] Voir par exemple www.institut-vision.org.
- [6] Gage J., *Colour & Culture*, Thames & Hudson Ltd, **1993**.
- [7] Ball P., *Histoire vivante des couleurs*, Hazan, **2005**.
- [8] www.sdc.org.uk/technical-services/colour-index (consulté le 08/03/16).
- [9] Mollard-Desfour A., *Le Bleu, le dictionnaire des mots*, Éditions du CNRS, **2004**.
- [10] Gaspard S., Verdaguer M., Viovy, R., Protonation de la phtalocyanine de cuivre(II), *J. Chim. Phys.*, **1972**, p. 1740.
- [11] Gadet V., Mallah T., Castro I., Verdaguer M., Veillet P., High T_C molecular-based ferromagnets: $\text{CsNiCr}(\text{CN})_6$ a ferromagnetic system with $T_C = 90\text{K}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 9213.
- [12] Miró J., *Ceci est la couleur de mes rêves*, Seuil, **1977**.
- [13] Delamare F., *Bleus en poudre. De l'art à l'industrie, 5 000 ans d'innovations*, Presses de l'École des mines de Paris, **2007**.
- [14] Pastoureau M., a) *Bleu, Histoire d'une couleur*, Seuil, **2000** ; b) *Dictionnaire des couleurs de notre temps, Symbolique et Société*, Bonneton, **2007** ; c) *Jésus chez le teinturier*, Éditions du Léopard d'Or, **1993** ; d) avec D. Simmonet, *Le petit livre des couleurs*, Points, **2005**.
- [15] Walter P., Cardinali F., *L'Art-Chimie. Enquête dans le laboratoire des artistes*, Fondation de la Maison de la Chimie/Michel de Maule, **2013** ; Walter P., Comprendre le geste du peintre dans son atelier : approches croisées entre chimie et histoire de l'art, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 34.

- [16] Richter J.-P., *The Literary Works of Leonardo da Vinci*, Phaidon, **1977**, p. 102.
- [17] Zollinger H., *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, **2003**.
- [18] Launay J.P., Verdaguer M., *Electrons in Molecules*, Oxford University Press, **2013**.
- [19] Minc F., *Indigo Blue*, <https://www.youtube.com/watch?v=yPDHcBPIYXQ>, 2015.
- [20] Balestra R., Charles C., Roux R., *Zone bleue*, FAPE, **2010**, www.ac-nice.fr/ia06/eac/file/PDFAV/zone%20bleue.pdf (consulté le 23/03/16).
- [21] Klein Y., Enveloppe Soleau N° 63471, **1960**.
- [22] Kandinsky W., *Du spirituel dans l'art et dans la peinture en particulier*, **1912** ; Gallimard, **1989**.



M. Verdaguer



F. Villain



V. Gadet

Michel Verdaguer (auteur correspondant) est professeur émérite de l'Université Pierre et Marie Curie, et **Françoise Villain**, ingénieure de recherche CNRS retraitée*.

Véronique Gadet est professeure en classes préparatoires aux grandes écoles au lycée Louis le Grand**.

* Case 42, IPCM, UPMC, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriels : michel.verdaguer@upmc.fr ; franvillain@wanadoo.fr

** Lycée Louis le Grand, 123 rue Saint-Jacques, F-75005 Paris.
Courriel : veronique.gadet@ac-paris.fr

Centre de Recherche Industrielle

Principes Actifs
et intermédiaires de
synthèse

Développement
et production



Purification chromatographique
Hydrogénation
Développement analytique
Cristallisation
Sécurité des procédés
Dossiers réglementaires



Plus de 50 ans
d'expérience
en chimie fine
pharmaceutique





La passion du métier
L'enthousiasme d'entreprendre



45 clients - 30 pays

Situé en Normandie, notre site industriel bénéficie d'une localisation de premier plan avec des connexions maritimes, aériennes et routières.

Contact

Jean-Pierre LECOUBE
Industrial Partnership & Business Development Mgt
Téléphone : 02 35 39 33 00 / 06 43 07 90 89
e-mail : jean-pierre.lecoube@servier.com

Eric BOURDAIS
Business Development Mgt
Téléphone : 02 35 39 15 23 / 06 77 61 53 90
e-mail : eric.bourdais@servier.com



Nos offres de prestations sur www.servier-cmo.com

Théophile-Jules Pelouze (1807-1867)

Chimiste académique et industriel

Pascal Arnaud

| | |
|------------------|---|
| Résumé | Les recherches du chimiste-pharmacien Théophile-Jules Pelouze dans le domaine des corps gras, à la suite de celles de Michel-Eugène Chevreul, illustrent sa démarche scientifique, à la fois académique et appliquée, et son souci permanent de l'utilité industrielle de ses découvertes pour améliorer les procédés et abaisser les coûts de fabrication. Cet article revient ainsi sur sa découverte, avec Félix Boudet, de l'hydrolyse spontanée des corps gras et sur ses applications à la teinture, puis présente ses travaux sur la réaction de saponification en lien avec l'industrie de la bougie stéarique et de la savonnerie. |
| Mots-clés | Théophile-Jules Pelouze, chimie des corps gras. |
| Abstract | Théophile-Jules Pelouze (1807-1867), an academic and industrial chemist The researches of the chemist-pharmacist Theophile-Jules Pelouze in the field of the fats, following those of Michel-Eugène Chevreul, illustrate his scientific approach, which is at the same time academic and applied, and his permanent concern of the industrial utility of his discoveries to improve the processes and lower manufacturing costs. This article is an opportunity to come back to his discovery, with Félix Boudet, of the spontaneous hydrolysis of the fats and on its applications in the dye, then on his works on the reaction of saponification in connection with the industry of the stearic candle and the soap factory. |
| Keywords | Théophile-Jules Pelouze, fat products chemistry. |

Vivant à une époque où la nécessité de se spécialiser ne s'imposait pas encore, le chimiste et pharmacien Théophile-Jules Pelouze a publié durant toute sa carrière scientifique (1830-1867) de nombreux mémoires qui touchent à des domaines très variés de la chimie [1].

À leur lecture, il apparaît un trait commun : son souci permanent de recherches utiles et d'applications pratiques, en particulier dans l'industrie. Dans son éloge funèbre de Pelouze, Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) a souligné ce caractère : « *Personne n'a possédé à un degré plus haut que M. Pelouze l'art de féconder une observation fortuite et d'en tirer, en la conduisant à ses dernières limites, une action ou un produit faits pour saisir vivement l'attention par leur intensité, leur aspect ou leur application utile* » [2].

Ses travaux pouvaient être une source d'innovation pour les industriels et, inversement, les procédés industriels étaient une source d'inspiration pour ses recherches. Nous nous proposons d'illustrer cette double relation, en prenant comme exemples quelques-uns de ses mémoires publiés dans le domaine de la chimie des corps gras, entre 1838 et 1864 [3].

Une démarche inspirée par son contexte familial et sa formation scientifique

Son intérêt pour les questions industrielles s'est manifesté dès le début de sa carrière scientifique ; on peut donc penser qu'il résulte de circonstances vécues durant sa formation initiale.

Le contexte familial a pu jouer un rôle en premier lieu [4], son père occupant en effet plusieurs postes dans l'industrie :

il fut successivement directeur d'une manufacture de porcelaine à Valognes, officier de fabrique à la manufacture des glaces de Saint-Gobain, directeur de différentes forges (Charenton, Creusot), et enfin employé à la première compagnie anglaise d'éclairage au gaz Manby & Wilson. Il est l'auteur de nombreux ouvrages technologiques à l'usage des industriels, en particulier en 1839, un *Traité de l'éclairage au gaz* auquel Pelouze fils collabora.

Autre influence déterminante, celle de son maître Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850), qui lui enseigna, de 1827 à 1829, la pratique de la chimie dans son laboratoire du Jardin des plantes et qui était alors conseil des forges de Charenton. Gay-Lussac s'efforça, comme on le sait, de faire pénétrer la science dans l'industrie, poursuivant des idées exprimées par Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) au début du siècle [5-6].

Pelouze se rendit ensuite à Lille, en 1830, pour suppléer Frédéric Kuhlmann (1803-1881). Celui-ci dispensait un cours de « chimie appliquée aux arts et aux manufactures » devant un auditoire composé de nombreux industriels, de négociants et de jeunes scientifiques. Plusieurs producteurs de sucre de betterave, comme Louis Crespel-Delisse (1789-1865), ne cessaient de réclamer l'aide des scientifiques pour accroître la rentabilité de leur exploitation. Pelouze réalisa à cette occasion une série d'analyses sur la betterave qui permit de mieux maîtriser sa culture et d'améliorer les procédés de fabrication du sucre [7].

Cet apprentissage forgea sa conviction quant à l'intérêt d'échanger avec le milieu industriel. En 1850, à la mort de Gay-Lussac, il mit un terme à sa carrière professorale et reprit le poste de conseil de son ancien maître auprès de la Manufacture des glaces de Saint-Gobain.



Portrait de Théophile-Jules Pelouze vers 1838 (collection de l'auteur).

La constitution des corps gras

Dans son ouvrage sur les corps gras paru en 1823, Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) avança prudemment l'hypothèse que ceux-ci sont des espèces de sels dans lesquels la glycérine « anhydre » joue le rôle d'une base qui est combinée avec des acides gras eux-mêmes « anhydres ».

Lors de la réaction de saponification, la glycérine se sépare des acides en fixant de l'eau pour former la glycérine « sirupeuse » [8]. « Dans cette hypothèse, la saponification n'est que la décomposition d'un sel gras par une base salifiable qui prend la place de la glycérine anhydre ou de l'hydrogène percarbure pendant que ces derniers corps donnent la glycérine sirupeuse ou l'éthyl ». Il laissait ainsi entendre que la glycérine « anhydre » joue le rôle d'une base, rôle analogue à celui qu'on attribuait à l'alcool dans les « éthers composés ou éthers-sels » (esters) depuis les travaux de Louis-Jacques Thenard (1777-1857) en 1807.

En 1836, Pelouze confirma l'interprétation de Chevreul en montrant que la glycérine se comporte avec l'acide sulfurique comme une « base », en formant un acide qu'il nomma acide sulfoglycérique (ou acide glycérylsulfurique), suivant une réaction analogue à celle de l'alcool, qui conduit à l'acide sulfovinique (acide éthylsulfurique) [9-10]. Il exprima la même opinion que Chevreul quant à l'existence de la glycérine « anhydre » toute formée dans les corps gras, en excluant une possible « recombinaison des parties » lors de la réaction de saponification.

L'hydrolyse spontanée des corps gras

En 1838, Pelouze reprend l'étude de la réaction d'élaidisation avec Félix Boudet (1806-1878) [11], réaction que ce dernier avait étudiée durant la préparation de sa thèse, soutenue en 1832 [12].

Cette réaction, indiquée par Robert Boyle (1627-1691) en 1661 pour la préparation d'un onguent contre la gale à partir de graisse de porc, puis reprise en 1819 par Jean-Joseph-Étienne Poutet (1779-1828), un pharmacien de Marseille, consistait à faire réagir sur de l'huile d'olive une solution concentrée de nitrate de mercure(II), préparée en faisant réagir du mercure dans de l'acide nitrique. Poutet avait remarqué que cette réaction, qui conduit à la solidification du mélange, ne se produit qu'avec les huiles non siccatives et l'avait utilisée pour détecter l'adulteration de l'huile d'olive.

Boudet montra dans sa thèse que ce sont les vapeurs de peroxyde d'azote (N_2O_4) présentes dans la solution d'acide nitrique qui produisent la réaction et isola le composé solide formé, qu'il appela élaïdine [13].

Dans un souci de simplification, Pelouze et Boudet souhaitaient alors séparer à l'état de pureté deux principes immédiats des huiles, la margarine et l'oléine [14], afin d'étudier la réaction d'élaidisation sur chacun d'entre eux.

Comme source de margarine, ils utilisent de l'huile de palme dont ils extraient à la presse la fraction solide, qu'ils traitent ensuite avec de l'alcool bouillant puis de l'éther afin d'éliminer, avec ces solvants, les dernières fractions liquides. Ils ont la satisfaction d'obtenir pour la première fois de la margarine pure [15], mais ils font aussi une observation inattendue : ils trouvent dans la fraction alcoolique une quantité importante d'acides margariques et oléiques libres [16]. La proportion de ces acides augmentant avec l'ancienneté de l'huile et ayant retrouvé par ailleurs la présence de glycérine libre, ils en déduisent que l'huile de palme « s'acidifie » – nous dirions aujourd'hui s'hydrolyse – spontanément.

D'où provient cette transformation spontanée qu'à l'époque on ne pensait possible que par l'action d'une base forte (saponification) ? Ils avancent prudemment l'hypothèse de la présence d'un ferment dans l'huile de palme : « Nous ne saurions encore indiquer avec assurance la cause de la saponification spontanée de l'huile de palme, bien que nous ayons déjà fait plusieurs tentatives dans le but de la découvrir ; mais l'opinion qui nous paraît la plus vraisemblable, c'est qu'il existe dans l'huile de palme un ferment particulier qui doit être au corps gras ce que la levure de bière est au sucre, ce que l'émulsine est à l'amygdaline. »

Jusqu'au début des années 1850, aucune confirmation de cette hypothèse ne fut apportée. Pelouze reprend seul l'étude en 1855 [17] et généralise ses observations antérieures : l'huile extraite par pression ou à l'aide de solvants, immédiatement après le broyage de graines (lin, colza, arachide, sésame, moutarde, cameline, œillette...) ou de fruits oléagineux (noix, noisettes, amandes douces...), ne montre pas d'acidité. Par contre, si l'on garde après broyage ces graines à l'état de farine dans des vases en grès hermétiquement fermés pendant plusieurs jours, on observe avec le temps la formation croissante de glycérine et d'acides gras. Il en est de même pour les tourteaux, résidus de l'extraction de l'huile, qui contiennent des acides gras en quantité croissante avec leur ancienneté.

L'action de l'air n'étant pas en cause, Pelouze en déduit que : « Lorsque les graines et les diverses semences oléagineuses sont soumises à une division qui brise les cellules et met en contact intime les substances dont elles se composent, les corps gras neutres renfermés dans ces graines se changent en acides gras et en glycérine. Il se passe ici quelque chose d'analogue à ce qu'on remarque dans le raisin, la pomme et dans beaucoup d'autres fruits dont le sucre se change, aussitôt qu'on déchire les cellules qui l'isolent du ferment, en alcool et en acide carbonique. »

À partir de la généralisation de sa découverte fortuite de 1838, Pelouze va tirer plusieurs réflexions d'ordre pratique : il termine son mémoire en recommandant que la farine de lin, utilisée comme médicament, ne soit préparée que peu de temps avant son usage ; les huiles propres à la consommation sont, selon lui, celles dont l'extraction a suivi immédiatement le broyage des graines, et celles qui ont une teneur importante en acides, issus des tourteaux anciens, pourraient servir à la fabrication d'un savon économique.

Il poursuit, l'année suivante, par une autre suggestion qui concerne la teinture des textiles par le rouge turc ou rouge d'Andrinople [18-19]. Le procédé de cette teinture du coton par la garance avait été introduit en France au milieu du XVIII^e siècle par des industriels normands et lyonnais qui avaient fait venir des ouvriers grecs et ottomans dans leurs établissements. Ces ouvriers étrangers ne purent garder longtemps leurs procédés secrets et ceux-ci se propagèrent rapidement en Alsace, en Suisse, puis dans le reste de l'Europe.

Ce procédé, complexe, peut être résumé sous la forme d'une suite d'opérations qui consistent, dans un premier temps, à nettoyer la fibre de coton par une lessive alcaline, puis à l'apprêter par passage dans un bain d'huile qui a été émulsionnée par addition de carbonate de sodium. On procède ensuite à un dégraissage pour éliminer l'excès d'huile, puis à la fixation d'un mordant par immersion successivement dans un bain contenant un astringent (noix de galle) et dans un bain contenant de l'alun. On procède enfin à la teinture proprement dite avec de la garance et on termine par l'avivage en plongeant les fibres dans un bain contenant un sel d'étain [19].

Les huiles végétales ou animales qui étaient utilisées dans ces opérations présentaient la particularité d'être « tournantes », c'est-à-dire de produire une émulsion lactescente lorsqu'elles sont versées dans une solution aqueuse de soude caustique, contrairement aux autres huiles dites « flambantes ».

Les industriels, qui procédaient à cette expérience avant tout achat, savaient distinguer une huile tournante de bonne qualité qui fournit une émulsion dense sur laquelle nage une mousse ferme et persistante, d'une huile de qualité médiocre qui conduit à une émulsion fluide, bleuâtre ou jaunâtre, translucide et une mousse légère qui ne tarde pas à tomber. La qualité de l'huile est en effet importante pour le résultat final de la teinture car l'émulsification correcte de l'huile permet de la fluidifier et d'imprégner l'étoffe plus profondément en assurant ainsi une teinture plus uniforme et plus solide.

Ces huiles tournantes, en général de l'huile d'olive, étaient achetées très cher en Italie ou dans le sud de la France, si bien que les industriels avaient cherché à les remplacer par des huiles d'une valeur vénale moindre en les rendant tournantes par différents procédés.

En 1840, on savait déjà que cette propriété est due à la présence d'acides gras libres et des industriels rendaient « tournantes » des huiles ordinaires par addition d'acides gras, en particulier d'acide oléique [19]. J.-B. Dumas montrera en 1846 qu'ils sont responsables de l'émulsification de l'huile lorsqu'ils sont neutralisés par du carbonate de sodium présent dans la fraction aqueuse du bain d'huile [20].

Dans son mémoire, Pelouze montre que des huiles d'olive tournantes naturelles de différents pays contiennent toutes de 5 à 15 % d'acides oléique et margarique alors qu'ils sont absents des huiles d'olive alimentaires et il fait le lien entre la présence de ces acides gras libres et le mode de

production des huiles. Ces huiles tournantes sont en effet extraites longtemps après le broyage ; elles sont épaissies et présentent une réaction acide, une saveur et une odeur rances. Il propose alors d'utiliser comme huiles tournantes pour la fabrication du rouge turc des huiles à bas prix, comme l'huile de colza, d'œillette ou de sésame, à condition de les extraire un certain temps après le broyage de manière à ce qu'elles puissent « s'acidifier » au contact prolongé avec les matières végétales des graines. Il recommande aussi plus simplement de rajouter directement à ces huiles neutres bon marché de l'acide oléique, un sous-produit abondant de l'industrie des bougies stéariques ; c'est ce que faisait déjà la fabrique de MM. Boniface frères de Rouen sans l'avoir dévoilé [18].

La saponification industrielle des corps gras

Au début des années 1850, l'industrie des bougies stéariques, en France et à l'étranger, emploie plusieurs procédés d'obtention des acides gras qui reposent sur l'hydrolyse des corps gras soit en présence d'une base, la chaux (sous la forme de lait) – saponification calcaire –, soit en présence d'un acide, l'acide sulfurique. Les acides gras sont récupérés par traitement acide des carboxylates de calcium dans le premier cas ou par distillation sous vide ou entraînement à la vapeur dans le second [21-22].

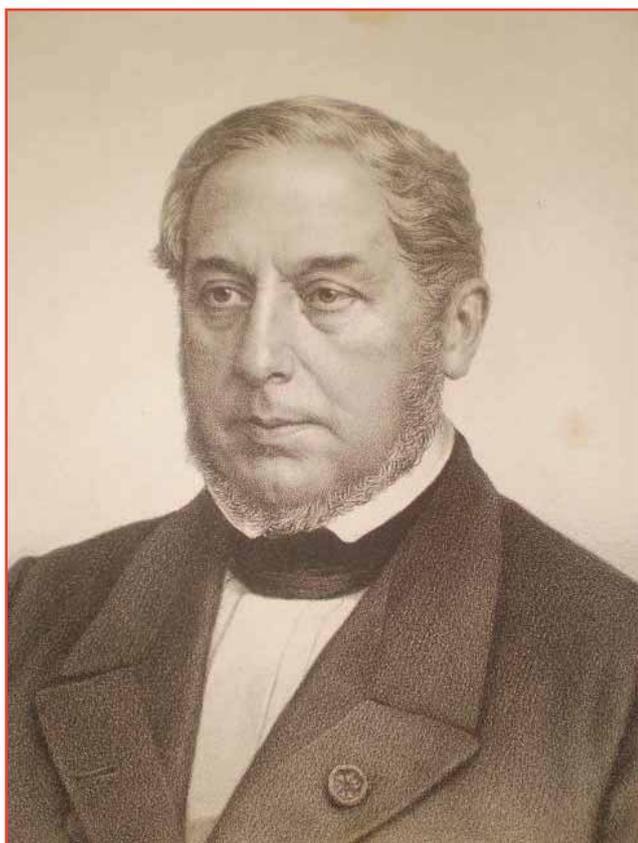
En France, le procédé le plus utilisé à cette époque est la saponification calcaire [22], qui a été citée initialement par Chevreul et Gay-Lussac dans la version anglaise de leur brevet de 1825 [23] et rendue industrielle par Louis-Adolphe de Milly (1799-1876) et Louis-Claude-Adolphe Motard (?-1882) en 1831.

Dans ce procédé, la chaux est mise en excès (14 %) par rapport aux acides gras formés et la réaction de saponification s'opère à pression atmosphérique. C'est une opération longue, délicate et coûteuse par la grande quantité d'acide sulfurique nécessaire pour transformer le savon calcaire en acides gras libres. Par ailleurs, le sulfate de calcium qui précipite dans cette opération retient beaucoup d'acides gras, d'où résulte une perte de rendement.

À l'occasion de l'Exposition universelle de 1855, Milly présente une amélioration du procédé qu'il exploite dans son usine de La Chapelle : il opère dans un autoclave à température élevée et sous pression (5-6 atm.), en utilisant une quantité très réduite de chaux (4 %), bien inférieure au taux théorique (9,5 %) [24]. Cette disposition lui permet de réduire sa main d'œuvre et d'économiser de 72 à 75 % sur l'acide sulfurique employé pour neutraliser le savon [25].

Cette nouvelle fut accueillie avec incrédulité à l'Académie : comment une quantité si faible de chaux peut-elle suffire à la saponification ? Dans l'esprit des chimistes de l'époque, qui s'appuyaient sur les travaux de Chevreul, la chaux remplaçait la glycérine ; elle devait donc être en quantité suffisante pour former le savon calcaire et dans le cas contraire, la saponification n'était que très partielle [26].

Des investigations plus poussées semblaient nécessaires ; elles furent l'objet des travaux que Pelouze communiqua à l'Académie lors de la séance du 3 décembre 1855 [27]. Il écrit dans son introduction : « *Il m'a paru intéressant de soumettre à une étude attentive une saponification exécutée en présence d'une quantité de base si faible, qu'elle n'est que la vingt-quatrième partie de la matière grasse acidifiée.* »



T.-J. Pelouze par E. Desmays (1867).

© Archives Académie des sciences, dossier personnel de T.-J. Pelouze.

Il interprète ce résultat en concevant l'hypothèse que le savon produit en petite quantité au début de la réaction peut par la suite jouer un rôle analogue à celui de la base. Pour vérifier son hypothèse, il prépare un savon de chaux à partir d'un savon du commerce (stéarate de sodium ou de potassium) qu'il disperse dans l'eau et sur lequel il verse une solution de chlorure de calcium. Il recueille le précipité, le lave et l'introduit dans une petite marmite de Papin, faisant office d'autoclave, avec son poids d'eau et de l'huile d'olive. Après trois heures à 155-165 °C, conditions similaires à celles de Milly dans son usine, il constate que le corps gras s'est bien transformé. Il renouvelle l'expérience dans les mêmes conditions avec du savon de Marseille (oléate et stéarate de sodium) et obtient un résultat similaire.

Après avoir vérifié que dans ces conditions, en présence d'eau et en l'absence de savon, la réaction ne se produit pas, il conclut : « Il résulte de la double expérience qui précède que les savons sont aptes comme les alcalis eux-mêmes à déterminer le dédoublement des corps gras en glycérine et en acides gras. »

Suivant cette interprétation, il lui restait à expliquer comment un savon « neutre » peut se comporter comme un acide ou une base : « Dans les nouvelles réactions dont il vient d'être question, on comprend que l'eau, à une température de 150 à 160 degrés, puisse décomposer un savon neutre en un savon acide et un savon très basique, et que celui-ci agisse secondairement sur une nouvelle quantité de matière grasse comme le ferait un alcali à l'état de liberté. »

Cette vision du rôle de l'eau qui décompose le savon et du rôle « catalytique » de la base dans la réaction de saponification est nouvelle et importante.

Pelouze publiera encore deux mémoires sur la saponification des corps gras d'un intérêt pratique plus limité : le premier, présenté à l'Académie lors de la séance du 9 juin 1856, apporte la possibilité inattendue d'obtenir le savon en l'absence d'eau, en utilisant, à haute température (250 °C), des oxydes métalliques anhydres tels que la chaux vive (CaO), la baryte (BaO), la strontiane (SrO), ou encore l'oxyde de plomb (PbO) [28]. « On admet généralement que la saponification des corps gras ne saurait s'accomplir sans la présence de l'eau. Les expériences dont j'ai l'honneur d'entretenir l'Académie prouvent que cette opinion n'est pas rigoureusement exacte, et que les oxydes métalliques anhydres sont aptes à former des savons tout aussi bien que les mêmes bases hydratées ou mêlées à l'eau. »

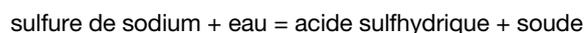
Il observe que dans ces conditions, la glycérine est obtenue en quantité moindre qu'en présence d'eau, tandis que les acides gras, eux, sont « préservés ». Il en déduit prudemment que suivant le modèle de Chevreul de constitution des corps gras, la glycérine « anhydre » est partiellement décomposée au cours de la réaction, alors que les acides « anhydres » ne sont pas touchés : « Lorsque l'on saponifie le suif par l'oxyde de calcium, si les acides anhydres qu'on peut supposer tout formés dans la matière grasse sont respectés entièrement, il n'en est pas de même de la glycérine. Le suif perd 2 pour 100 au moins de son poids, et on ne peut attribuer cette perte qu'à une décomposition correspondante de la glycérine. »

Toutefois, il ne fait pas le lien entre cette décomposition, qui peut être source d'eau, et la possibilité d'obtenir le savon avec les acides, car il était admis à l'époque (à tort) que la combinaison de l'eau avec les acides anhydres ne se produit qu'au moment de la décomposition du savon par les acides minéraux et non pas avant sa formation.

À son habitude, il termine son mémoire en détaillant les applications industrielles potentielles de ses travaux et les avantages financiers que l'on pourrait en retirer : la réaction de saponification avec l'oxyde de calcium se fait beaucoup plus rapidement qu'avec du lait de chaux et elle est plus économique car elle nécessite moins de chaux, donc moins d'acide sulfurique pour transformer ensuite le savon en acide. L'utilisation de chaux éteinte (Ca(OH)₂) conduit à une réaction encore plus rapide : moins d'une heure à 215-220 °C contre vingt à trente heures avec du lait de chaux.

Ce procédé ne sera pas exploité par l'industrie en raison des températures très élevées de mise en œuvre, qui sont coûteuses en énergie et accroissent les risques d'incendie et de dégradation des produits.

Le second mémoire, présenté à l'Académie lors de la séance du 4 juillet 1864, décrit l'utilisation des sulfures alcalins, en particulier le sulfure de sodium (Na₂S, 9 H₂O), pour saponifier les corps gras [29]. À l'inverse du procédé précédent qui nécessitait des températures très élevées, celui-ci présente l'avantage de pouvoir opérer dès la température ambiante. L'idée de Pelouze est de générer de la soude caustique *in situ* par la réaction de l'eau sur le sulfure de sodium :



Sachant que le sulfure de sodium peut être fabriqué industriellement facilement, par la réduction du sulfate de sodium par du charbon, ce procédé permet de gagner une étape dans la fabrication des savons de Marseille, en éliminant la préparation de la lessive de soude caustique à partir du carbonate de sodium. « Ces saponifications m'ont paru s'effectuer aussi nettement et aussi rapidement, si ce

n'est même en moins de temps, surtout à froid, qu'avec les lessives de soude caustique, et d'un autre côté les savons sont aussi beaux qu'avec les procédés ordinaires. »

Malgré tout l'intérêt de ce procédé qui permet d'abaisser le coût des réactifs et celui du chauffage, il ne sera pas repris par les industriels, car il présente un inconvénient majeur : l'émission d'hydrogène sulfuré, gaz nauséabond et toxique.

J. Laurent, conseil des savonniers marseillais, écrivait en 1864 peu après la publication du mémoire de Pelouze : « Dans les deux seules fabriques de M. Arnavon et de M. C. Roux, par exemple, on produit journallement 20.000 k de savon, c'est donc environ 500 m³ d'hydrogène sulfuré qui seraient dégagés ; et comme l'air qui en contient 1 % est irrespirable, c'est 50.000 m³ d'air, c'est-à-dire un peu plus que n'en contiennent tous les bâtiments réunis des deux fabriques qu'on empoisonnerait journallement » [30].

Une postérité entre ombre et lumière

Ces exemples illustrent la démarche pragmatique de Pelouze : à partir de l'étude analytique d'un fait expérimental inattendu, il obtient des éléments de compréhension qu'il utilise pour améliorer des procédés (saponification industrielle des corps gras) ou abaisser des coûts de fabrication (utilisation d'huiles rancies pour la fabrication de savons bon marché ou addition d'acide oléique dans des huiles bon marché pour la teinture au rouge turc).

Sa démarche scientifique est révélatrice d'un savant intéressé par les questions industrielles de son temps : ses travaux trouvent leur inspiration dans l'industrie et inversement, il fait bénéficier l'industrie de ses découvertes.

Son nom et ses travaux sont aujourd'hui quelque peu oubliés. Il est possible que son intérêt pour les questions industrielles, au détriment des recherches académiques en particulier dans les dernières années de sa vie, l'ait desservi auprès de ses collègues académiciens et de ses anciens élèves, qui n'ont pas cherché par la suite à cultiver son héritage.

Quelques années après sa mort, son ami, le pharmacien Claude Collas (1810- ?), écrivait à Charles Girard (1837-1918) et Georges de Laire (1836-1908), deux anciens élèves de Pelouze : « J'ai applaudi aux paroles de M. Chevreul, de l'Institut, qui reprochait aux chimistes de l'époque actuelle, le silence presque systématique qu'ils faisaient devant le nom de M. Pelouze, et je suis encore étonné que, parmi ses très nombreux élèves, il ne s'en soit pas trouvé un seul qui ait fait pour lui ce que M. Dumas a si noblement fait pour Lavoisier » [31].

Pelouze reste donc à redécouvrir. Son souci constant de l'utilité pratique de ses travaux et de la diffusion de son savoir lui confèrent une place à part parmi les chimistes français du XIX^e siècle qui, au contraire des chimistes allemands et anglais, vont progressivement et abusivement séparer la « science dite pure » de ses applications.

Notes et références

[1] Pour une liste de ses publications scientifiques, voir en particulier : Poggendorff J.-C., *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Verlag von J.A. Barth, Leipzig, 1863, II, p. 394 et 1898, III, p. 1015 ; Royal Society of London, *Catalogue of Scientific Papers (1800-1863)*, 1870, IV, p. 810 ; Royal Society of London, *Catalogue of Scientific Papers (1864-1873)*, 1879, VIII, p. 583.

- [2] Dumas J.-B., Institut Impérial de France, Académie des sciences, *Discours de M. Dumas prononcé aux funérailles de M. Pelouze le lundi 3 juin 1867*, Firmin-Didot Frères Fils et Cie, Paris, 1867, p. 1.
- [3] André E., Un savant chimiste français méconnu : Jules Pelouze (1807-1867), *Oléagineux*, 1955, 10(2), p. 89 et 10(4), p. 247.
- [4] Arnaud P., Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) : quelques éléments de la vie d'un grand chimiste du XIX^e siècle, *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 48.
- [5] Crosland M.-P., *Gay-Lussac, savant et bourgeois*, Belin, 1991, p. 253.
- [6] Pigeire J., *La vie et l'œuvre de Chaptal (1756-1832)*, Ed. Spes, 1932, p. 269.
- [7] Pelouze T.-J., Recherches chimiques sur la betterave, *Ann. Ch. Phy.*, 1831, 2(47), p. 409.
- [8] Chevreul M.-E., *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Levraut, Paris, 1823.
- [9] Pelouze T.-J., Mémoire sur la glycérine, *C.R. Acad. Sc.*, 1836, 3, p. 33.
- [10] Arnaud P., Théophile-Jules Pelouze (1807-1867), un pharmacien pionnier de la chimie organique, *Rev. Hist. Pharm.*, 2015, 385, p. 79.
- [11] Pelouze T.-J., Boudet F., Recherches sur les corps gras, *C.R. Acad. Sc.*, 1838, 7, p. 665.
- [12] Boudet F., De l'action de l'acide hyponitrique sur les huiles et des produits qui en résultent, *Ann. Ch. Phy.*, 1832, 2(50), p. 391, thèse soutenue le 9 août 1832.
- [13] André E., Histoire du développement de la chimie des corps gras, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 4(51), p. 1. La réaction d'élaidisation entraîne une isomérisation des doubles liaisons *cis* de l'oléine (trioléate de glycérile) présentes dans l'huile d'olive, en doubles liaisons *trans* (élaïdine).
- [14] Les noms margarine et oléine correspondent aux fractions solide et liquide des huiles. Ils correspondent respectivement aux termes de suif absolu et liquide absolu donnés par Braconnot.
- [15] La « margarine pure » correspond dans leur esprit à un principe immédiat solide qui ne contient plus de fraction liquide et dont la saponification ne conduit pas à des acides gras liquides. La margarine contient de la tristearine et de la tripalmitine.
- [16] L'acide margarique correspond ici à un mélange d'acides stéarique et palmitique.
- [17] Pelouze T.-J., Mémoire sur la saponification des huiles sous l'influence des matières qui les accompagnent dans les graines, *C.R. Acad. Sc.*, 1855, 40, p. 605.
- [18] Pelouze T.-J., Note sur les huiles employées à la fabrication du rouge turc, *C.R. Acad. Sc.*, 1856, 42, p. 1196.
- [19] Château T., *Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople et la théorie de cette teinture*, Chez l'auteur, Paris, 1876.
- [20] Dumas J.-B., *Traité de chimie appliquée aux arts*, Bechet jeune, Paris, 1846, VIII, p. 409.
- [21] *Exposition universelle de 1851, Travaux de la commission française sur l'industrie des nations publiés par ordre de l'Empereur*, Imprimerie impériale, Paris, 1855, VII, p. 76.
- [22] Emptoz G., Des produits chimiques très recherchés : les acides gras pour la fabrication des bougies, *Culture technique*, 1991, 23, p. 33.
- [23] Chevreul M.-E., Gay-Lussac J.-L., *Emploi dans l'éclairage des acides stéarique et margarique qu'on obtient dans la saponification des graisses, suifs, beurres et huiles*, Brevet français d'invention n° 2493 du 5 janvier 1825 et patente anglaise au nom de Mosès-Poole du 9 juin 1825.
- [24] de Milly L.-A., Brevet français d'invention n° 22814 du 15 mars 1855.
- [25] Quesneville G.-A., Rapports du jury mixte international sur l'Exposition universelle de 1855, Stas J.-S., Bougies stéariques, Considérations générales, *Moniteur scientifique*, 1857, 1, p. 207.
- [26] Chevreul M.-E., De la quantité de graisse qu'un poids donné de potasse peut saponifier, in *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Levraut, Paris, 1823, p. 372.
- [27] Pelouze T.-J., Sur la saponification des corps gras neutres par les savons, *C.R. Acad. Sc.*, 1855, 41, p. 973.
- [28] Pelouze T.-J., Sur la saponification des corps gras par les oxydes anhydres, *C.R. Acad. Sc.*, 1856, 42, p. 1081.
- [29] Pelouze T.-J., Sur la saponification des corps gras par les sulfures alcalins, *C.R. Acad. Sc.*, 1864, 59, p. 22.
- [30] Moride E., Histoire de la savonnerie et de ses matières premières, E. Roussel, Paris, 1887, p. 81.
- [31] Collas C., Lettre adressée par M. C. Collas à MM. Charles Girard et G. de Laire, *Moniteur scientifique*, Paris, 1873, 15, p. 186.



Pascal Arnaud*

est membre du club Histoire de la chimie.

* 18 rue de la Bergère, F-94240 L'Haj'les-Roses.

Industrie

Le biogaz, une filière prometteuse à soutenir



Site de méthanisation Gâtinais Biogaz, sur le canton de Château-Renard (Loiret). © Gâtinais Biogaz.

Le 21 mars dernier, l'Académie des technologies a livré les conclusions de son rapport sur la filière biogaz en France (adopté par l'Assemblée le 12 mai 2015), une voie de production d'énergie renouvelable encore marginale, mais qui monte en maturité depuis une quinzaine d'années.

Cela fait pourtant plus d'un siècle que la dégradation naturelle de la matière organique, d'origine animale ou végétale, par des micro-organismes aérobies pour conduire à un gaz principalement composé de méthane a inspiré un procédé de production fermentaire qu'est la *méthanisation*. Du fameux « gaz de fumier », on est ainsi passé au captage du biogaz dans les décharges (au lieu d'incinérer), puis on a développé la fermentation contrôlée des boues de stations d'épuration, des déchets agricoles

et des effluents d'industries agroalimentaires et chimiques. Autant de voies de valorisation du biogaz pour produire de l'énergie sous forme de chaleur ou/et d'électricité (en cogénération).

L'atout de cette source naturelle d'énergie : elle peut se stocker et se transporter, à la différence de l'électricité solaire ou éolienne, remarque Bruno Jarry, président de la commission Biotechnologies de l'Académie des technologies. Sa production conduit en outre à un « digestat », riche en éléments fertilisants, et qui peut constituer un amendement pour les sols, reconnaissait déjà l'Ademe dans un rapport de 2011. Considéré jusqu'à présent comme un déchet, le digestat vient d'être reconnu par la Commission européenne comme un produit essentiel pour une économie circulaire.

Une filière prometteuse donc, où la France (essentiellement en captage, qui fournit 71 % du biogaz français) se place en 4^e position en Europe derrière l'Allemagne notamment, et où investissent des industriels tels Air Liquide, Engie (ancien GDF Suez) ou Gâtinais Biogaz (*figure*), et Total a récemment annoncé s'y pencher sérieusement. Des opérateurs de réseaux s'engagent fortement dans la filière (carburant de bus, injection dans le réseau de distribution de gaz naturel), dans le cadre d'une charte intereuropéenne donnant l'objectif d'un réseau décarboné à 50 % à l'horizon 2050.

Une filière qui a du potentiel aussi : malgré la baisse du potentiel de captage (les directives françaises encouragent la diminution des décharges), les centres de méthanisation sont en augmentation, avec une grande diversité de sources – ce qui est une spécificité française –, et des collectes sélectives de déchets ménagers se développent en divers lieux (déchets de restaurants à Paris depuis un an). L'Académie des technologies estime ainsi à 1 Mtep par an la production de biogaz en 2020 (environ 45 % en captage, 16 % en méthanisation agricole, 10 % en station d'épuration, 10 % en effluents industriels et 6 à 26 % en ordures ménagères). L'Ademe estime cette production à 6 Mtep en 2030, principalement en terres agricoles, ce qui correspond à 600 nouvelles installations par an d'ici là, et représenterait 5 % de la demande énergétique française.

Il reste néanmoins des verrous, à la fois réglementaires, économiques et financiers, pour cette filière difficilement rentable à court terme, et qui présente en outre quelques risques liés aux gaz dans les décharges et les méthaniseurs (explosion, incendie, gaz toxiques

comme H₂S), comme en témoigne Jean-Yves Gardoni, président de Gâtinais Biogaz. Des freins infrastructurels et technologiques subsistent aussi, liés à l'hétérogénéité et à l'irrégularité des sources de matière organique, ainsi qu'aux problèmes du tri à la source et de la purification du biogaz (problèmes de dégradation des infrastructures). Il est nécessaire d'améliorer la robustesse des procédés : le méthaniseur est une technologie sensible, explique Dominique Pin, ancien directeur général délégué de Suez Environnement : tout un changement de mode opératoire lié à la préparation des déchets entrants est à mettre en place. Cependant, une démarche de décentralisation d'unités à proximité des gisements engagée par Engie permet aujourd'hui d'anticiper et d'aborder de plus en plus les projets sur le long terme, assure Olivier Guerrini, Green Gas Manager de la Direction Recherche et Technologies d'Engie. Au vu du potentiel en sources de biogaz et des incitations environnementales (objectif du Plan Climat à 23 % d'énergies renouvelables), la filière biogaz peut prendre une part notable dans le mix énergétique français, mais elle doit gager sur un appui nécessaire des pouvoirs publics, à la fois réglementaire et financier.

Minh-Thu Dinh-Audouin

Enseignement et formation

Olympiades nationales de la chimie 2016 : une « génération C » pleine d'énergie !



Les finalistes des ONC 2016 ; au centre : les trois lauréats du concours scientifique, Joshua Sims (2^e), Benjamin Verdier-Blatger (1^{er}) et Élia Dufossé (3^e) (de gauche à droite). © ONC.



Les lauréats de « Parlons chimie » 2016 : « De l'énergie sur le plateau ! » et « Parlons pastel ». © SCF/S. Bléneau-Serdel.

Le 1^{er} avril dernier, dans l'amphithéâtre de la Bibliothèque Nationale de France à Paris, s'est déroulée la cérémonie richement animée de remise des prix du concours de communication et du

Les Voies (voix) de la diversité

13-15 octobre 2016
Chimie ParisTech

Il y a cent ans, l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris intégrait ses **deux premières élèves féminines (Mlles Cottereau et Force)** – peut-être les deux premières femmes intégrées dans une telle école en France ! – et leur délivrait le diplôme d'ingénieur d'État en 1919.

1916-2016 : l'école célèbre ce centenaire, point de départ de **trois jours d'échanges** autour du thème de la diversité dans la société, l'entreprise, les établissements de l'enseignement supérieur et la recherche, et plus particulièrement de la chimie, en partenariat avec *L'Actualité Chimique*.

Une **campagne de sponsoring** est lancée auprès des entreprises de la chimie et des organismes de la recherche pour soutenir cette initiative.

• Contact : Gwenaëlle Hennequin
gwenaelle.hennequin@chimie-paristech.fr

concours scientifique des 32^e Olympiades nationales de la chimie (ONC), cérémonie ouverte par Pierre Monteiller, lauréat 2015. Cette année, les Olympiades ont souhaité mettre en lumière les solutions apportées par la chimie contre le changement climatique et pour la transition énergétique, droit dans la continuité de la COP21 qui a eu lieu fin novembre 2015 à Paris. Le **concours de communication « Parlons chimie »** confié aux lycéens de première et terminale des actions de communication à un public de leur choix, sur des problématiques de la chimie actuelle en lien avec une activité régionale, un sujet de société ou un métier de la chimie. Pari réussi pour tous les projets finalistes de cette année (8 sur 27 dossiers déposés), où l'« *on sent un engagement profond des élèves, avec beaucoup d'enthousiasme* », note Vincent Besnard (UdPPC), membre du jury et correspondant de « Sciences à l'École » pour l'Académie de Bordeaux. Le concours 2016 a été marqué par une forte participation des établissements français à l'étranger (AEFE) (Gabon, Ile Maurice, Sénégal, Vietnam), qui viennent s'ajouter aux établissements métropolitains fidèles ou nouveaux. Les projets concernaient des thèmes souvent liés au développement durable. Citons aussi plusieurs projets sur l'exploitation des ressources végétales. « *Une année particulièrement riche* » pour André Gilles, pilote de ces épreuves qui se sont déroulées au lycée d'Arsonval (Saint-Maur, 94). « *Un très bon cru, la sélection a été difficile !* »

Le premier prix a été attribué à « **De l'énergie sur le plateau !** » proposé par un groupe d'élèves de 1^{ère} STI2D-EE et de 1^{ère} S du lycée Paul Langevin de la Seyne, représentés par **Paul Chapon et Thomas Siri**. Ce projet traite de la valorisation (et en particulier de la méthanisation) des déchets organiques de la restauration de leur lycée. Quant à « **Parlons pastel** », classé second, il a été mené par un trio d'élèves de 1^{ère} STL-SPCL du lycée Déodat de Séverac (Toulouse) : **Manon Bourdette, Alice Catanese** (qui ont présenté le projet) et Enora Dreano se sont intéressées à « l'or bleu » de leur région, utilisé notamment en teinture et qui revient sur le marché.

Notons que Yona Lapeyre du lycée Jean Mermoz de Dakar (Sénégal) a remporté une mention spéciale « prix de l'engagement » pour « Les enjeux de l'eau au Sénégal », projet de sensibilisation de la population locale d'un village proche de Dakar au problème de l'eau potable. Elle souhaite prolonger son action par la réhabilitation d'un

puits et va lancer un financement participatif afin de récolter les quelques 3 700 euros nécessaires.

Marie-Blanche Mauhourat, inspectrice générale de l'Éducation nationale (groupe physique-chimie), a conclu ce volet avec un message fort adressé aux jeunes de la « génération chimie » : « *La chimie est un très beau livre et je les encouragerais à ne jamais fermer ce livre, dont il reste encore beaucoup de pages. On compte sur vous pour les écrire et participer à cette grande aventure de l'histoire de la chimie.* »

Le **concours scientifique**, dont le thème était « chimie et énergie », a rassemblé 36 candidats sélectionnés parmi les 2 235 en compétition cette année pour deux jours d'épreuves finales au lycée d'Arsonval axés sur une manipulation en laboratoire, avec la rédaction d'un cahier de laboratoire, et un travail collaboratif (chaque groupe composé de trois candidats travaillant autour d'un thème avant de présenter ensemble le résultat de leur équipe et de répondre aux questions du jury). Le concours a permis de montrer combien « *la chimie est au cœur des solutions* » à des élèves qui, parfois, pensaient qu'il y avait très peu de lien entre chimie et énergie. Une idée démentie notamment par l'épreuve de travaux pratiques qui consistait à synthétiser du HMF, une molécule d'intérêt énergétique, à partir d'une matière renouvelable qu'est le fructose. L'épreuve était difficile, d'un niveau équivalent à celui demandé en classe prépa, mais les élèves s'en sont bien sortis.

Le **lauréat 2016** est **Benjamin Verdier-Blatger** du lycée Pierre de Fermat de Toulouse. **Joshua Sims** (lycée de l'Assomption, Rennes) arrive second, suivi d'**Élia Dufossé** (lycée Sainte Marie, Lyon). Notons que Joshua a remporté l'épreuve de manipulation, et que Benjamin et Élia, l'épreuve collaborative avec Louis Lacapere (lycée Pierre de Fermat, Toulouse). Les deux premiers, qui nous ont confié leur souhait de poursuivre en prépa physique-chimie l'année prochaine, seront reçus sous la Coupole de l'Académie des sciences lors d'une séance solennelle cet automne.

Tous les lauréats sont repartis avec des prix et de nombreux cadeaux offerts par les partenaires de l'événement⁽¹⁾.

Une cérémonie vivante, enthousiaste, au rythme de vidéos, d'interventions de personnalités du monde associatif, académique et industriel – une belle rencontre entre milieu éducatif et milieu professionnel –, ponctuée aussi de messages forts et positifs pour les jeunes et l'avenir. Des Olympiades qui ont pleinement répondu

aux objectifs de la loi de refondation de l'école promulguée en juillet 2013, concluait Florence Robine, directrice générale de l'Enseignement scolaire. L'un des objectifs : « *susciter chez nos élèves un plaisir d'apprendre et de pratiquer des sciences* », trouvant régulièrement écho dans les discours des jeunes (« *L'important était d'être là, de s'amuser, d'avoir appris...* »). Il s'agissait aussi d'« *inciter les jeunes, et notamment les jeunes filles, à se tourner vers les carrières scientifiques* », défi relevé par un podium emblématique (notons que sur les dix jeunes femmes présentes en finale, trois se sont classées dans les dix premières places). Et de conclure : « *Les ONC sont là pour susciter d'autres façons de pratiquer les sciences, pour rappeler que la chimie n'est pas seulement une discipline, mais c'est surtout et avant tout une science vivante, pratiquée de manière collective, et l'épreuve collaborative met bien en exergue cette valeur.* » Pour reprendre les mots de Heike Faulhammer, directrice du développement durable chez Arkema : « *C'est l'énergie et l'intelligence collective qui vont faire l'avenir.* » En somme, ces ONC ont démontré que nous avons bel et bien une « génération C » – pour Chimie, Communication et Collectif – pleine d'énergie !

Passerelle entre le monde de l'enseignement et celui de l'industrie, ces Olympiades sont bien plus qu'un concours. « *Nous sommes convaincus – ce depuis plus de 30 ans – que les Olympiades peuvent être des catalyseurs de passion pour la chimie* » a déclaré Philippe Gœbel, président des ONC et président de l'Union des Industries Chimiques. Il a invité les lycéens à envisager une carrière dans cette industrie qui, par l'innovation, a su résister à la crise de 2008 et s'offre aujourd'hui des perspectives de croissance encourageantes. Rendez-vous est déjà pris pour la 33^e édition en 2017...

**M.-T. Dinh-Audouin
et S. Bléneau-Serdel**

* Palmarès complet et vidéos retraçant les deux jours d'épreuves des deux concours : www.olympiades-chimie.fr/03_deroulement/ceremonie.htm

(1) Partenaires et soutiens des ONC : Académie des sciences, AEFE, Arkema (partenaire principal cette année à l'occasion de ses dix ans), BASF, Belin/Pour la Science, CNRS, Dow, ENS, ExxonMobil, Fédération Gay-Lussac, Fondation de la Maison de la Chimie, Lycée d'Arsonval (Saint-Maur), Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, PlasticsEurope, SCF, Solvay, UdPPC, UIC, UIPP, Universcience, UPMC, Vuibert, et bien sûr *L'Actualité Chimique* qui a offert des abonnements aux cinq lauréats du concours scientifique et à leurs équipes pédagogiques comme chaque année !

26 mai 2016

Journée de remise des prix de la SCF

Caen

• www.societechimiquedefrance.fr

31 mai-2 juin 2016

10 JS

10^e Journées scientifiques du Réseau francophone de métabolomique et fluxomique (RFMF)

Montpellier

• <http://10-js-rfmf.sciencesconf.org>

2-3 juin 2016

1^{er} Forum BioChem

Strasbourg

• <http://biochem2016.sciencesconf.org>

5-11 juin 2016

Combustion 2016

École thématique

Oléron

• <http://ecolecombustion.sciencesconf.org>

7 juin 2016

JRAB 2016

5^e Journée Rhône-Alpes des biomolécules

Villeurbanne

• <http://isa-lyon.fr/?p=2729>

7-8 juin 2016

SON 2016

1^{er} Workshop de la subdivision Spectroscopie optique et neutronique Lille

• <http://divchimiephysique.wix.com/sitedcp#!spectroscopie-optique-et-neutronique/c1q44>

9-10 juin 2016

Rcom 9

9^e Rencontres de chimie organique de Marseille

Marseille

• <http://ism2.univ-amu.fr/rcom9>

12-17 juin 2016

ISOS 2016

41st « A. Corbella » international summer school on organic synthesis

Gargnano (Italie)

• www.corbellasummerschool.unimi.it

20-24 juin 2016

École d'été Or-Nano 2016

Cap d'Agde

Thème : L'or nanométrique : de l'électron à la cellule.

• www.or-nano.com

21 juin 2016

Chimie du futur

Paris

• <http://evenements.infopro-digital.com/usinenouvelle/conference-chimie-du-futur-2016-4272>

21-24 juin 2016

POLYMAT spotlight 2016

San Sebastian (Espagne)

• <http://polymat-spotlight.eu>

3-6 juillet 2016

ICCC 2016

42nd International conference on coordination chemistry

Brest

• <http://iccc2016.sciencesconf.org>

3-7 juillet 2016

ECHC 2016

27th European colloquium on heterocyclic chemistry

Manchester (Royaume-Uni)

• www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916009&cle_data=1360153426

3-8 juillet 2016

CPLT 2016

Chemistry and physics at low temperatures

Biarritz

• <http://cplt16.com>

4-7 juillet 2016

Formula VIII

Barcelone (Espagne)

• <http://formula8bcn.com>

10-15 juillet 2016

BOSS XV

15th Belgian organic synthesis symposium

Anvers (Belgique)

• www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916071&cle_data=1360153442

11-15 juillet 2016

ICP 2016

28th International conference on polyphenols

Vienne (Autriche)

• www.icp2016vienna.org

17-21 juillet 2016

ISCC

11th International symposium on carbanion chemistry

Rouen

• <http://iscc11-rouen.fr>

17-22 juillet 2016

ICOMC 2016

27th International conference on organometallic chemistry

Melbourne (Australie)

• <http://icomc2016.com>

17-22 juillet 2016

ICS 2016

28th International carbohydrate symposium

New Orleans (LA, États-Unis)

• <http://ics.sites.acs.org>

18-20 juillet 2016

Carbon capture and storage

Faraday Discussion

Sheffield (Royaume-Uni)

• www.rsc.org/events/detail/18288

15-20 août 2016

ICCE 2016

24th IUPAC international conference on chemistry education

Kuching (Malaisie)

• www.icce2016.org.my

7-10 septembre 2016

ECRICE

European conference on research in chemical education

Barcelone (Espagne)

• <http://ecrice2016.com>

10 septembre 2016

6^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

• www.societechimiquedefrance.fr/1/enseignement-formation.html

11-15 septembre 2016

6th EuCheMS chemistry congress

Séville (Espagne)

• www.euchems-seville2016.eu

25-27 octobre 2016

64^e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

Dijon

• www.udppc.asso.fr

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



François Garin, secrétaire général

Lors de sa réunion du 23 mars dernier et sur proposition du Bureau, le Conseil d'administration a coopté François Garin, directeur de recherche CNRS émérite, et l'a élu à l'unanimité secrétaire général de la SCF, fonction tenue par intérim depuis le 30 novembre 2015 par Philippe Garrigues, vice-président de la SCF.

François Garin a effectué l'essentiel de sa carrière à Strasbourg : docteur ès sciences physiques (1978), chargé de recherche (1980), puis directeur de recherche (1990) au Laboratoire de Catalyse de l'Université de Strasbourg – laboratoire créé par François Gault en 1971, maintenant partie de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) ; il en fut le directeur de 2005 à 2012, date à laquelle il accéda à l'éméritat.

François Garin a centré ses activités de recherche sur l'environnement et l'énergie. D'abord consacrées à l'étude des mécanismes des réactions de reformage des alcanes sur les métaux mono- et polycristallins avec l'emploi d'isotopes stables (^2H et ^{13}C), elles se sont ensuite développées en abordant la catalyse de dépollution dans son ensemble.

Membre de la Société Française de Chimie (1990), puis de la Société Chimique de France (2009), il a été membre du Bureau de la division Catalyse dans la période charnière de 2005 à 2011.

Contact : secretaire.general@societechimiquedefrance.fr

Marc Taillefer, vice-président exécutif



Conformément à l'article 7 des statuts de la SCF, le Conseil d'administration a validé le 23 mars dernier la proposition du Bureau national de nommer Marc Taillefer, vice-président exécutif. Il sera plus particulièrement chargé de l'interface chimie/vivant, notamment avec l'organisation du futur congrès national de la SCF en 2018 sur cette thématique. Marc Taillefer sera également chargé de la mise en place d'une interdivision sur ce thème.

23 juin : Assemblée générale ordinaire

Tout adhérent, à jour de sa cotisation, est invité à participer à la prochaine Assemblée générale qui se tiendra au siège social de la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e) le **jeudi 23 juin (11-12 h)**.

Tous les documents (rapports statutaires et budget prévisionnel, fiche réponse et pouvoir avec enveloppe-réponse) vous parviendront au début du mois de juin.

Il est encore temps de renouveler votre adhésion ou d'adhérer à la SCF, le Réseau des chimistes !

Le Bureau de la SCF

été industrialisés par la société Axens. Dans le cas du présent projet, c'est la propriété d'adsorption d'une boehmite particulière (précurseur d'hydrate d'alumine γ) qui a été exploitée.

L'étude, d'abord conduite au laboratoire, a permis de mettre au point un solide présentant une forte capacité de rétention du lithium, puis de réaliser une mise en forme d'extrudats mécaniquement résistants pour un fonctionnement en lit fixe. Après une première phase d'adsorption/désorption, suivie de concentration/purification par filtration membranaire, puis passage sur résine, le lithium peut finalement être récupéré sous forme de carbonate. Ces solides ont été utilisés dans l'extraction sélective de LiCl contenu dans des aquifères des déserts de sels (« salars ») de l'altiplano andin. La concentration initiale en lithium varie de 250 à 600 mg/L et le procédé permet d'en récupérer 90 %.

De nombreuses demandes de brevets ont été déposées conjointement par ERAMET et l'IFPEN. Le procédé, validé au stade pilote, va être mis en œuvre en 2016 à une échelle pré-industrielle afin de qualifier le sel final de lithium obtenu. Pour cela, cinq tonnes de matériau sont en cours de production. La finalisation des études d'ingénierie est menée en parallèle.

Les ressources du gisement de Centenario-Ratones permettront une production de 20 000 t/an de carbonate de lithium.

La mise au point d'un tel procédé, conduisant à une exploitation industrielle de grande dimension et d'intérêt économique important, a été permise grâce aux travaux réalisés par Malika Boualleg. Le prix lui sera remis lors du congrès FCCat le 26 mai à Fréjus.

Prix des divisions 2016

Chimie industrielle

• Malika Boualleg



Le prix récompense un **nouveau procédé d'extraction du lithium, à partir de saumures lithinifères, par adsorption sur alumine lithiée.**

Le lithium est un métal essentiel pour le stockage de l'énergie. En 2025, le marché des batteries li-ion représentera plus de la moitié de la demande mondiale en lithium, qui passera de 175 000 t/an (exprimées en carbonate de lithium) à plus de 430 000 t/an.

Le lithium est généralement contenu dans des saumures et les procédés conventionnels font appel à des processus d'évaporation naturelle, mais le taux de récupération n'excède pas 50 %.

La société ERAMET, grande entreprise minière, a soumis à l'IFPEN, en 2012, la mise au point d'un nouveau procédé concernant la récupération de lithium en Argentine, à partir d'un gisement situé à 3 800 m dans la Cordillère des Andes. Malika Boualleg, ingénieur de recherche à l'IFPEN, a été chargée de ce projet. Elle est responsable de la recherche dans le domaine des aluminés, utilisées en catalyse dans l'application raffinage ou comme adsorbants. Elle a notamment développé des procédés d'hydrotraitement qui ont

Le nouveau site de la SCF se dévoile !

Après sept ans de bons et loyaux services, le site de la Société Chimique de France fait peau neuve (ergonomie et graphisme).

Sa nouvelle mouture se veut plus moderne, avec pour objectif de mettre davantage en valeur le réseau des chimistes de la SCF.

À découvrir sur la toile mi-mai, à la même adresse :

www.societechimiquedefrance.fr

La miniaturisation des chaînes analytiques

Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) est en charge depuis 2005 du programme interministériel de R & D pour la lutte contre le terrorisme nucléaire, radiologique, biologique, chimique et explosifs (NRBC-E). À ce jour, plus d'une douzaine de technologies ont déjà fait l'objet d'un transfert industriel. De nombreux projets portent sur la réduction en taille des systèmes d'identification pour les rendre utilisables sur le terrain tout en conservant des performances proches des systèmes de laboratoire. Ces recherches, duales, trouvent de nombreux prolongements pour des applications civiles comme la santé publique ou la surveillance environnementale.

Exemple de la collecte électrostatique

La détection d'agents biologiques dans l'air est un enjeu critique en environnement hospitalier et dans la lutte contre le bioterrorisme. De nombreux dispositifs de collecte de particules ont été développés, mais la collecte des particules submicrométriques reste souvent problématique.

Une alternative, explorée par le CEA, consiste à séparer les particules en fonction de leur charge électrique. Un précipitateur électrostatique est dans sa version la plus simple composé de deux électrodes – l'une à forte courbure, généralement une pointe ou un fil, et l'autre à faible courbure – entre lesquelles est appliquée une haute tension (figure 1). Une décharge électrique apparaît au voisinage de l'électrode à forte courbure lorsque le champ électrique atteint une valeur critique appelée champ de Peek (ce phénomène donne lieu aux feux de Saint-Elme en temps d'orage). Un vent de particules chargées se développe de l'électrode de décharge vers la contre-électrode sous l'effet de la force de Coulomb. Ces porteurs de charges contribuent à charger les particules présentes dans l'espace inter-électrodes. Par ailleurs, le transfert de quantité de mouvement entre toutes ces particules chargées et les molécules neutres de l'air

contribue à créer un écoulement induit permettant l'aspiration des particules dans le collecteur [1] (figure 2a). Ces dispositifs, qui se sont montrés plus performants pour la collecte des particules submicrométriques que ceux fondés sur l'emploi des forces d'inertie, sont aisément miniaturisables car ils ne nécessitent pas de fluide et présentent de très faibles pertes de charges [2]. La figure 2b présente le prototype actuel, efficace sur un très large spectre de tailles de particules avec des rendements supérieurs à 90 % et capable d'assurer sans pompe ni ventilateur un débit proche de la respiration humaine (quelques L/min). Ce collecteur est aujourd'hui en phase de transfert technologique vers la société Bertin Technologies.



Figure 2 - Collecteurs électrostatiques. À gauche : montage expérimental permettant de mettre en évidence la collecte électrostatique et l'entraînement d'air induit ; à droite : prototype actuel [2], photo © L. Godart.

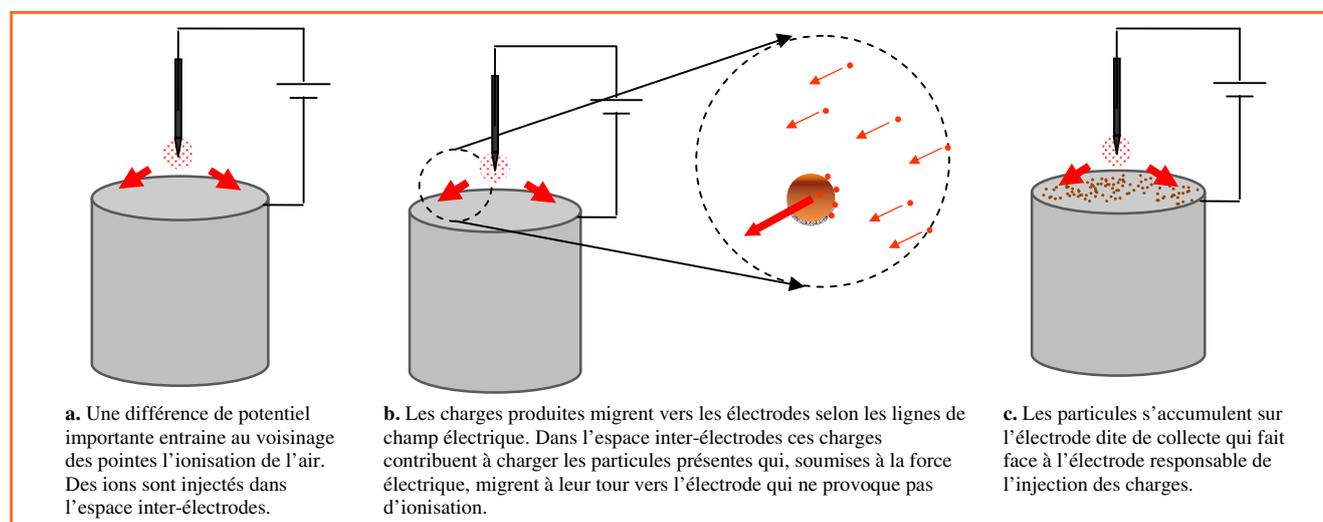


Figure 1 - Principe de la collecte électrostatique.

Exemples de la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase gazeuse

Le cas de la spectrométrie de masse couplée ou non à une chaîne de chromatographie en phase gazeuse est un autre exemple de miniaturisation en cours.

Micro-chromatographie en phase gazeuse

La recherche technologique se focalise aujourd'hui sur la miniaturisation des différents éléments composant les chromatographes : injecteur, colonne, détecteur. Cette miniaturisation permet d'obtenir des composants qui nécessitent moins de puissance électrique tout en étant plus efficaces. Pour les colonnes par exemple, il est nécessaire de pouvoir les chauffer afin d'éluer plus rapidement les composés les plus retenus (la température modifie le coefficient de partage entre les composés présents dans l'adsorbant de la colonne chromatographique et les composés présents dans le gaz vecteur). Pour cela, les chromatographes classiques utilisent des fours d'une puissance de l'ordre de 2 000 W, contre seulement 10 W sur silicium. De plus, la miniaturisation va dans le sens d'une optimisation des processus de diffusion pour les composés entre la phase mobile (gaz vecteur) et la phase stationnaire (adsorbant). En réduisant la taille des microcanaux (typiquement de section $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ sur une longueur de 2 m), les échanges par diffusion se font plus rapidement. L'efficacité des colonnes (reliée à la finesse des pics chromatographiques) augmente ainsi en $1/l$, où l est la largeur des microcanaux [3].

Micro-spectrométrie de masse (μ -SM)

L'enjeu pour les prochaines années est de réduire également la taille du spectromètre de masse, tout en conservant des performances de haut niveau. Différentes architectures sont envisageables pour une miniaturisation : les spectromètres de masse à secteurs magnétiques et/ou secteurs électrostatiques, les filtres quadripolaires, les trappes ioniques et les spectromètres de masse à temps de vol [4]. Toutes reposent sur l'ionisation des molécules, la collecte des ions formés et leur séparation, sous vide, en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Dans le cas de la spectrométrie à temps de vol, les m/z sont séparés en fonction de leur vitesse de déplacement, les molécules les plus légères étant les plus rapides. Pour améliorer la résolution, la solution classique est d'allonger la durée de temps de vol. Dans le cadre de la miniaturisation, la solution technique se déporte sur la vitesse d'acquisition du signal : des temps de vol de l'ordre de 10 ns et des écarts temporels de 1 ns entre deux substances devant être distingués. Le libre parcours moyen des ions étant directement relié à la pression, la miniaturisation du cœur de μ -SM permet également de réduire la taille des pompes.

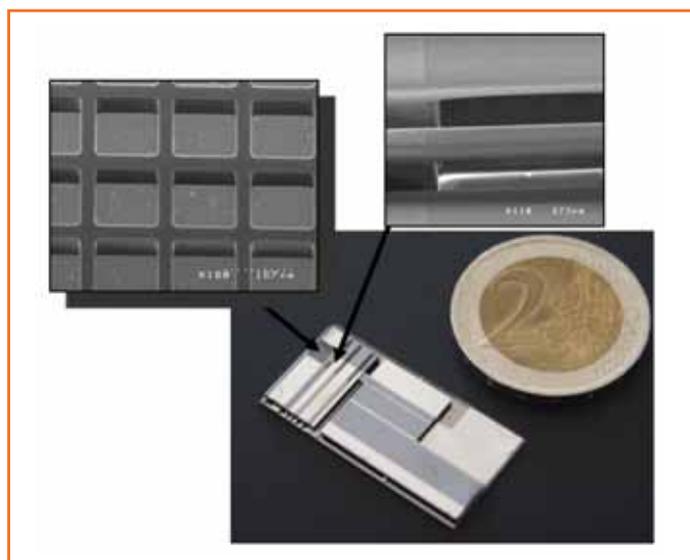


Figure 3 - Photographie d'un μ -SM formé d'une zone d'ionisation, d'optiques ioniques, d'une zone d'injection et d'un miroir électrostatique (réflectron). © CEA.

Fabriquer un μ -SM est un défi technologique. Les MEMS sont encore ici d'une grande utilité. Ils sont réalisés principalement par empilements, gravures et structures de multiples couches, ce qui permet de produire des cœurs de μ -SM d'environ $1,5\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ avec, dans ce cas, des éléments de quelques dizaines de micromètres (figure 3) [5]. Les μ -SM sont testés par partie à des fins de réglages et permettent d'ores et déjà d'acquérir des spectres de masse.

Ce qui est accessible actuellement avec des matériels plus lourds (ex. : cartographie d'un polluant depuis un véhicule en mouvement) est déjà le fruit d'une réduction de taille. La miniaturisation des systèmes de collecte et d'analyse pour les rendre portables est en passe de franchir une nouvelle étape. Cette évolution de fond va entraîner une modification réelle des usages, dans de nombreux domaines applicatifs.

- [1] Quinton E., Achard J.-L., Roux J.-M., Ionic wind generator issued from a liquid filled capillary pin: application to particles capture, *J. Electrostat.*, **2013**, 71(6), p. 963.
- [2] Roux J.-M., Sarda-Estève R., Delapierre G., Nadal M.-H., Bossuet C., Olmedo L., Development of a new portable air sampler based on electrostatic precipitation, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2015**, doi : 10.1007/s11356-015-5522-3.
- [3] Zareian-Jahromi M.A., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T., Agah M., Design, modeling, and fabrication of MEMS-based multicapillary gas chromatographic columns, *J. Microelectromech. Syst.*, **2009**, 18(1), p. 28.
- [4] Syms R., Wright S.J., MEMS mass spectrometers: the next wave of miniaturization, *Micromech. Microeng.*, **2016**, 26(2), <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0960-1317/26/2/023001>.
- [5] Tassetti C.-M., Mahieu R., Danel J.-S., Peysonneaux O., Progent F., Polizzi J.-P., Machuron-Mandard X., Duraffourg L., A MEMS electron impact ion source integrated in a micro time-of-flight mass spectrometer, *Sens. Actuators, B*, **2013**, 189, p. 173.

Cette fiche a été préparée au CEA par **Bertrand Bourlon**, chef de projet, **Frédéric Progent**, ingénieur-chercheur, chargé d'affaire du projet μ -SM, **Jean-Maxime Roux**, chef de projet, et **Christophe Bossuet**, chef de projet R & D pour la lutte contre le terrorisme NRBC-E (CEA, Centre DAM-Ille-de-France – Bruyères-le-Châtel, F-91297 Arpajon Cedex, christophe.bossuet@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2016 (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"/> 105 € | <input type="checkbox"/> 110 € | <input type="checkbox"/> 55 € | | (pour les lycées et les institutions) | |
| Lycées | <input type="checkbox"/> 120 € | <input type="checkbox"/> 140 € | <input type="checkbox"/> 70 € | | <input type="checkbox"/> 420 € | |
| Institutions | <input type="checkbox"/> 205 € | <input type="checkbox"/> 220 € | <input type="checkbox"/> 155 € | | <input type="checkbox"/> 420 € | |

* 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

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

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

- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- 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 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 15 €
- 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 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2013 ; 20 € à partir de 2013 (également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- 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 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



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.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

MERCI À NOS CLIENTS ACTIONNAIRES PARTENAIRES ET COLLABORATEURS DE CONCEVOIR LE FUTUR À NOS CÔTÉS

Arkema fête ses 10 ans. 10 ans de progrès et d'innovation. Notre réussite est avant tout la vôtre. Nous avons su nous transformer et relever les défis du quotidien à vos côtés pour devenir le designer de matériaux et de solutions innovantes d'aujourd'hui.

Ensemble, continuons à explorer les chemins de l'innovation, véritable moteur de notre croissance et de notre performance.



ARKEMA, DESIGNER
DE MATÉRIAUX
ET SOLUTIONS INNOVANTES

TERRE DE SIENNE

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY