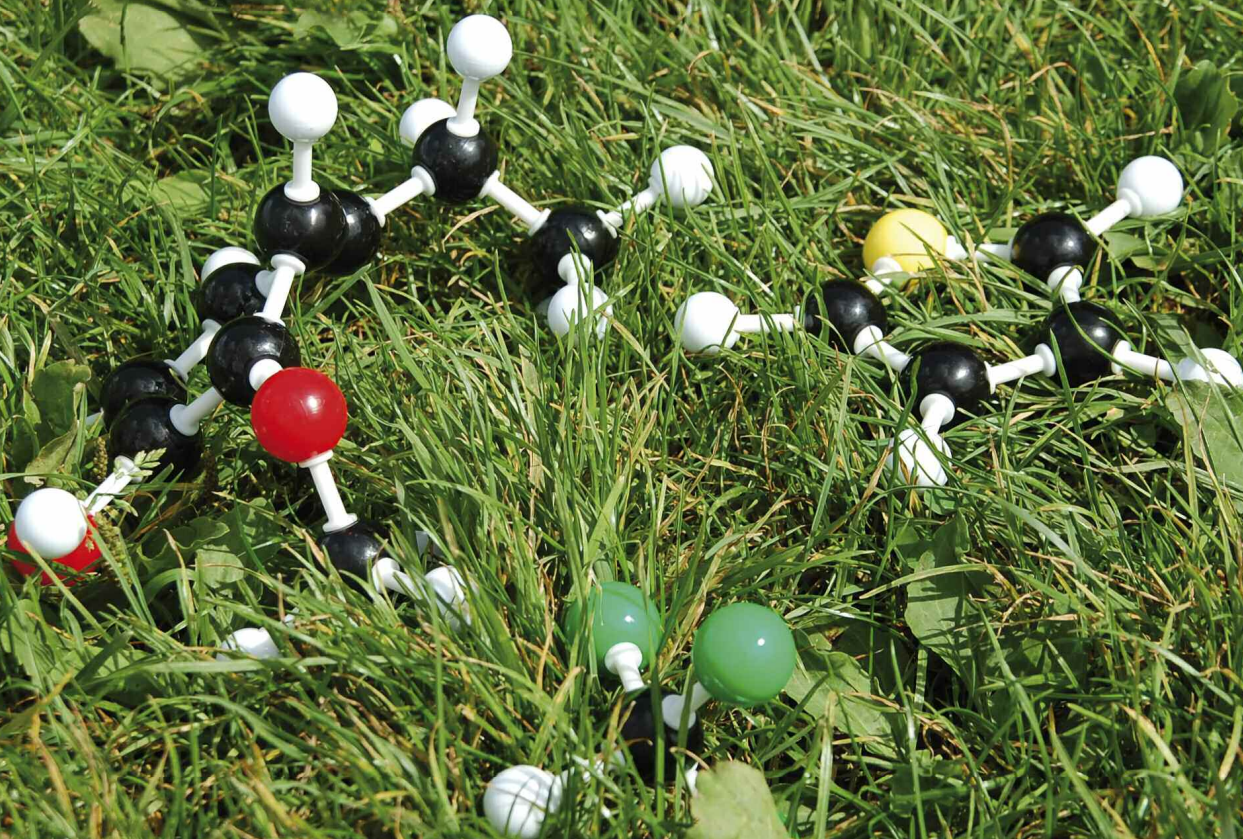


L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Janvier 2017 - N° 414

L'écocatalyse Nature, écologie et chimie



Et aussi :
La teixobactine, antibiotique du futur
Du côté des jeunes chimistes

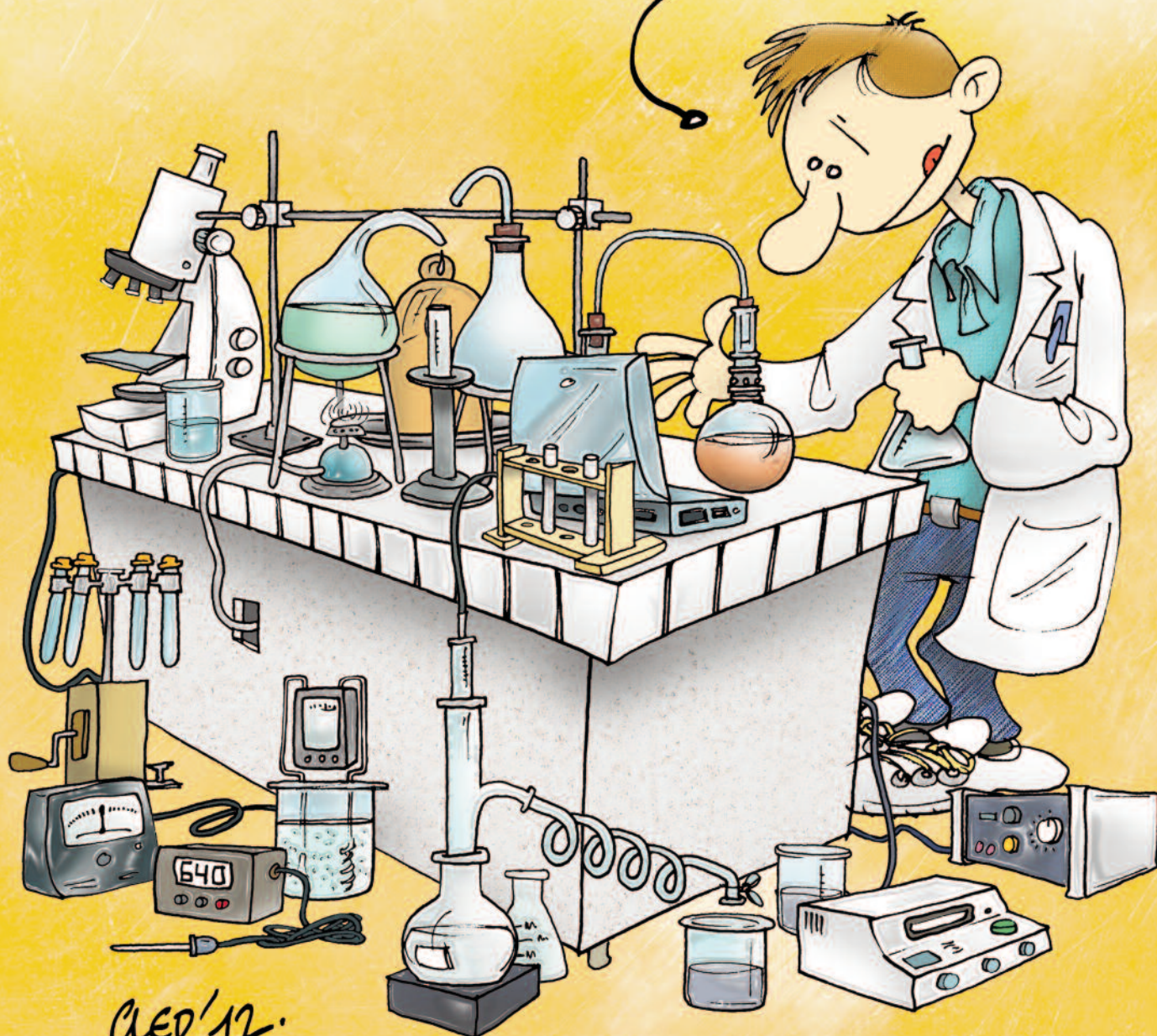


Société Chimique de France



UN GROS **V**OLUME D'ESPÉRANCE ...
UN ATOME D'**O**XYGÈNE ...
UN BRIN D'**E**UROPÉUM ...
UN SOUPÇON DE **X**ÉNON ...

SI AVEC ÇA
JE N'OBTIENS PAS
UNE BONNE
ANNÉE 2017 !!!



ced'12.

RÉDACTION

Rédactrice en chef par intérim :

Gilberte Chambaud

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 : Séverine Bléneau-Serdel, Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, TP : Xavier Bataille, Industrie : Joël Barrault, 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. Colombari, C. de Novion, J. Fournier, N. Jaffrezic, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Tél. : 01 40 41 71 60/66

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - www.lactualitechimique.org

redaction@lactualitechimique.org

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : N. Fortin & ses fils imprimeurs

94800 Villejuif

Maquette articles : Redouane Sahih

sahih.redouane@gmail.com

Maquette hors articles : Mag Design

mag.design@me.com - www.magdesign.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75015 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 - www.ffe.fr

Index des annonceurs : p. 3

© SCF 2017 - Tous droits réservés

Dépôt légal : janvier 2017

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite 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 2017 - 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, Martine Maman

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)



Le dossier

I-XII

Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir, par **A. Stanovych, P.-A. Deyris et C. Grison**

Éditorial

2

Meilleurs vœux pour 2017 !, par **le Bureau de la SCF**

2

Cap sur 2017 avec *L'Actualité Chimique* !, par **S. Bléneau-Serdel et R. Messal**

3

Clin d'œil étymologique

4

À propos de la kératine, par **P. Avenas**

4

Chroniques

5

À propos de RTE, si on faisait un peu de métallurgie ?, par **J.-C. Bernier**

5

Le grain de sel du réseau RJ-SCF

8

Le RJ-SCF en 2017 : vers la fin d'un mandat et (peut-être) de nouveaux projets..., par **C. Oger et G. Chatel**

8

À propos de

10

La teixobactine, ou le futur de l'antibiothérapie ?, par **C. Monneret**

10

Réflexions à propos de la FIV à trois parents, par **R.A. Jacquesy et C. Monneret**

12

Quand la chimie traverse les frontières... : regards de chercheurs,

par **M.-T. Dinh-Audouin**

13

Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste centrée sur la métallurgie,

par **C. Andrieux**

19

Recherche et développement

24

Prix de thèse 2015 de la division Chimie physique

Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau, par **G. Jeanmairet**

24

Industrie

28

L'industrie chimique française optimiste pour l'avenir... sous conditions,

par **S. Bléneau-Serdel**

28

Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes

de carbone : genèse et perspectives d'évolution vers le graphène,

par **J. Beausoleil, B. Caussat, P. Delprat, C. Haunold et P. Serp**

30

Enseignement et formation

38

Un racémique peut-il être optiquement actif ?, par **R. Gautier**

38

Les conférences à domicile : une initiative destinée à sensibiliser les étudiants des classes préparatoires scientifiques aux enjeux de la recherche

contemporaine, par **B. Vitoux, A. Pere-Gigante et R. Privat**

42

En bref

43

Livres et médias

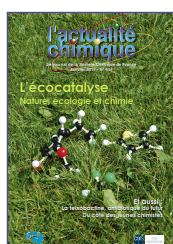
47

Agenda

49

Actualités de la SCF

50



Couverture :

Photo : Halima Hadi/SCF, DR.

Conception graphique : Mag Design - www.magdesign.fr

Meilleurs vœux pour 2017 !

Le Bureau et toute l'équipe de la SCF souhaitent commencer l'année en vous présentant leurs meilleurs vœux, pour vous-même et pour vos proches, tant sur le plan personnel que sur le plan professionnel.

Selon une tradition maintenant bien établie, le séminaire de notre société, le septième, s'est réuni fin novembre 2016. Comme les années précédentes, ce fut l'occasion de rencontres et de discussions très riches entre les membres du Conseil d'administration, les responsables des entités opérationnelles, dont les Clubs de Jeunes et le Réseau des Jeunes chimistes (RJ-SCF), partiellement renouvelés en 2016. Les principales conclusions et projets issus de ce séminaire définissent les grandes orientations de nos actions pour 2017.

Grâce à votre engagement, nous pourrons ensemble rendre plus active et donc plus visible notre Société auprès de la communauté des chimistes, jeunes et moins jeunes, auprès des organismes, des décideurs, des entreprises et de nos partenaires des autres sociétés savantes nationales et internationales. L'année 2016 a été l'occasion de participer à des entretiens parlementaires.

Comme nous l'avions annoncé l'an dernier, une large enquête a été menée auprès des entités opérationnelles et les nombreux retours vont permettre d'améliorer la coordination des actions et des initiatives des sections régionales et des divisions scientifiques pour le grand bien de tous.

Le prochain congrès national de la SCF, prévu en juillet 2018, se déroulera en Occitanie. Il aura pour thématique conductrice « Chimie et Vivant », mais préservera une part importante et structurée aux contributions disciplinaires des divisions scientifiques, selon le souhait exprimé par notre communauté.

La structuration fédérative dans le domaine de la chimie-physique se poursuit et commence à porter ses fruits : une septième subdivision, « Chimie sous rayonnement et radiochimie », est entrée dans la division Chimie physique (DCP) par décision du Conseil d'administration du 29 novembre 2016. Et d'autres projets existent !

Le Réseau des Jeunes chimistes (RJ-SCF) termine son premier mandat ce printemps 2017 et l'action continue. Nous devons tous saluer le succès du rassemblement fédératif des Clubs de Jeunes et leurs nombreuses actions : mise en commun des outils de communication, visibilité aux niveaux national et international *via* leurs nombreuses initiatives. Une place est désormais faite aux jeunes chimistes au sein des Bureaux des sections régionales et dans quelques divisions, afin de pouvoir les associer aux prises de décisions. L'effort sera poursuivi avec des relations soutenues avec les écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac.

La communication et la visibilité de la SCF sont assurées à la fois par son journal *L'Actualité Chimique*, ses sites Internet, sa newsletter *SCF Info* et à travers les réseaux sociaux. Ce sont les outils de diffusion de l'information de notre Société. Le site SCF a été modernisé et modifié en profondeur en 2016 avec de grands progrès mais aussi quelques désagréments que nous espérons voir rapidement disparaître – nous vous remercions de votre patience !

Sur le plan international, la SCF a les moyens d'être très active en Europe : elle est représentée au Bureau de l'EuCheMS et est également présente et active dans les divisions de l'EuCheMS et dans l'EYCN, le réseau des jeunes chimistes européens ; elle participe activement aux journaux européens de ChemPubSoc Europe et de Springer. Elle a par ailleurs des liens privilégiés avec cinq pays européens grâce à ses prix binationaux qui pourront être élargis en 2017 à un nouveau partenaire, le Portugal. Un partenariat a été établi avec la Chine en 2014 et un accord bilatéral vient d'être signé avec l'American Chemical Society.

Dans un monde en pleine évolution liée aux besoins énergétiques, à la santé, aux enjeux climatiques et environnementaux (pour ne citer qu'eux), la chimie a des défis scientifiques et sociétaux à relever. Le Bureau, avec l'appui du Conseil d'administration, de tous les responsables des entités opérationnelles, mais aussi avec l'aide de tous ceux qui voudront s'impliquer davantage dans notre Société, souhaite faire de la chimie le moteur de ces objectifs ambitieux. Un grand merci d'avance pour votre implication et votre soutien.

En vous renouvelant nos meilleurs vœux pour cette nouvelle année,

Le Bureau de la SCF

Cap sur 2017 avec *L'Actualité Chimique* !

Début octobre, la communauté des chimistes français a applaudi le Professeur Jean-Pierre Sauvage, honoré par la plus haute distinction scientifique : le prix Nobel de chimie. Cette distinction fait rejaillir le dynamisme et l'inventivité des chercheurs français, souvent mis en avant dans nos colonnes, notamment à travers les quelques 160 articles rédigés par près de 300 auteurs (chercheurs académiques et industriels, enseignants, étudiants...) qui ont alimenté les numéros de l'année passée, dont deux articles rédigés par Jean-Pierre Sauvage lui-même en avril !

Entrant dans sa 45^e année d'existence, votre revue s'annonce très riche dans son contenu en 2017. Sont notamment en préparation deux numéros spéciaux : le premier axé sur la miniaturisation de l'instrumentation en chimie, qui permettra d'apporter un certain nombre de réponses adaptées aux problèmes liés à la sécurité, à l'environnement, aux coûts..., et le second sur les polymères, un domaine en constante évolution. Nous retrouverons dès le mois prochain le dossier des Journées pour l'Innovation et la Recherche dans l'Enseignement de la Chimie (JIREC), qui vous éclairera cette année sur le thème « Chimie et vérité(s) ». Au programme également, un dossier mettant en avant la chimie en Hauts-de-France, un autre marquant le 40^e anniversaire de la division Chimie de coordination de la Société Chimique de France (SCF), et en fin d'année, le numéro consacré aux travaux des Médailles CNRS (lauréats de 2016).

Bien d'autres thèmes vous attendent, en commençant par la catalyse « éco-inspirée » menée par Claude Grison que vous pourrez découvrir dans le numéro que vous tenez entre vos mains, ou sur votre ordinateur ou votre tablette bien sûr. En effet, vous êtes de plus en plus nombreux à nous retrouver via le site de la revue, la barre des 30 000 visiteurs mensuels ayant été franchie en octobre dernier, soit un tiers de visiteurs supplémentaires en un an !

L'année 2017 s'ouvre donc sur de nombreux projets, auxquels chacune des divisions scientifiques de la SCF est bien sûr conviée à contribuer via notre Comité de rédaction, catalyseur de nouveaux projets éditoriaux. *L'Actualité Chimique* vous offre aussi ses rubriques, ses tribunes, le « Grain de sel » du réseau des jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) et un vaste panorama des actualités de la chimie. Notre objectif est de maintenir une grande diversité des thèmes abordés et de vous proposer une vision large de la chimie en France

pour que tout chimiste, quelle que soit sa discipline, se sente représenté dans nos pages. C'est ainsi que nous avons accueilli ces derniers mois trois nouveaux membres prêts à s'investir : Joël Barrault pour la division Chimie industrielle, Franck Launay pour la division Catalyse, et Valérie Marvaud pour la division Chimie de coordination. Bienvenue à eux et à ceux qui s'annoncent ! Nous profitons de ces quelques lignes pour remercier les membres du Comité de rédaction pour leur apport essentiel, parfois depuis de nombreuses années, ainsi que tous ceux qui y ont consacré de leur temps ces dernières années.

Ce début d'année est aussi l'occasion de remercier tous ceux qui œuvrent à nos côtés et sans lesquels la revue ne serait pas aussi riche. En premier lieu, Rose Agnès Jacquesy, qui s'est pleinement investie à la tête de la revue durant trois ans, et qui, même si elle a pris de la distance depuis quelques mois car « tenir la barre » avec son niveau d'implication demande énormément d'énergie, reste une conseillère, une éditorialiste, une auteure et une relectrice très précieuse. Merci à tous les auteurs qui ont fait vivre ces colonnes, dont les fidèles Pierre Avenas, Jean-Claude Bernier et Claude Monneret qui alimentent des rubriques très suivies chaque mois, et aux relecteurs pour leurs conseils avisés sur les articles qui nous sont soumis. Merci aux bénévoles qui nous épaulent régulièrement à la Rédaction, en particulier Yves Dubosc, qui gère la rubrique « Livres et médias » depuis de nombreuses années, et Jean-Pierre Foulon, qui s'investit dans la recherche de nouveaux auteurs, notamment pour alimenter la rubrique « Un point sur » (absente de ce numéro mais que vous retrouverez très vite).

Merci enfin à vous, lecteurs fidèles ou nouveaux venus, qui, nous l'espérons, prendront plaisir à nous suivre. Nous nous souhaitons pour 2017 d'être (encore mieux ?) la vitrine de toute la communauté des chimistes français – votre « vitrine » ! –, tout en restant ouverts à toutes les chimies du monde. Vous êtes aussi sources de projets et nous comptons sur vous pour enrichir nos contenus et débats. N'hésitez pas à nous faire part de vos impressions, de vos souhaits, et à vous exprimer dans nos colonnes.

Que les mois qui viennent, à la fois incertains et pleins de promesses, vous apportent à tous le meilleur !

Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal
pour la Rédaction de *L'Actualité Chimique*

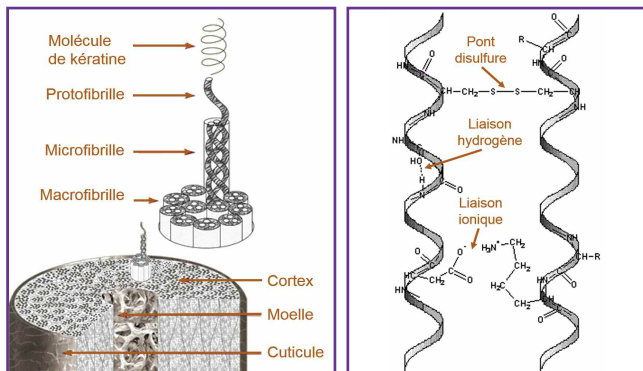
Index des annonceurs

CultureSciences-Chimie	p. 18
EDP Sciences	p. 48
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 7, 48
UdPPC	p. 27

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris.
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr

À propos de la kératine

Les cheveux se composent à 95 % d'une protéine fibreuse nommée *kératine*.



Le cheveu a une structure microfibrillaire basée sur des molécules de kératine, des protéines contenant 18 acides aminés, dont une concentration élevée en cystine, qui apporte les ponts disulfure.
Coupe de cheveu : © Centre Clauderer.

Ce nom *kératine* est un terme scientifique, mais il est bien connu et même familier du grand public car un bon nombre de marques de shampoings et autres produits de cosmétique affichent sur les emballages le mot *Kératine*, ou *Keratin*, ou un nom dérivé comme *Phytokératine*[®], *Keraliss*[®], *Kérastase*[®]...



Kérastase[®], ligne de produits capillaires de L'Oréal.
© L'Oréal.

Tous ces produits sont destinés aux soins du *cheveu*, dont le nom vient du latin *capillus*, « cheveu, chevelure », d'où aussi l'adjectif *capillaire*. Mais on voit bien que *kératine* ne dérive pas de *capillus*, ni d'ailleurs du grec *thrix*, *trikhos*, « poil, cheveu », ni non plus du grec *komê*, « chevelure », auquel on pouvait penser (de *komê* vient *komêtês*, comète, dont la queue dans le ciel est comparée à une chevelure). On s'aperçoit finalement que le nom *kératine* ne renvoie pas au cheveu, mais... à la corne.

Les cheveux n'ont pas l'exclusivité de la kératine

C'est en 1827 qu'apparaît le nom *Keratin* dans une publication du biochimiste allemand Hünefeld, qui présente ce nom comme synonyme de *Hornsubstanz* (« substance de la corne ») et qui a donc visiblement formé *Keratin* sur le grec *keras*, *keratos*, « corne ». En effet, Hünefeld expose que la kératine est le composant constitutif des « cornes, sabots, griffes, ongles, plumes, écailles et plaques (de carapace) » de certains animaux, et qu'on la trouve chez les humains dans les ongles, les cheveux et aussi l'épiderme.

Le nom de la kératine est donc né en allemand, *Keratin*, lui-même emprunté par les autres langues, dont l'anglais *keratin* (attesté en 1850) et le français *kératine*, cité dans le supplément de 1892 du dictionnaire Wurtz, qui employait encore en 1876 *épidermose*, le premier nom donné en français

à la kératine. À ce propos, la *kératinisation* de la peau peut aboutir à une *kératose*. En revanche, *kératite* désigne une inflammation de la cornée de l'œil, du grec *keratoeidês*, « corne », c'est-à-dire « (membrane) semblable à de la corne ».

Intermède inspiré par l'indo-européen

On a pu remarquer plus haut que la corne en allemand se dit *Horn*, avec l'initiale [h] là où c'est un [k] en grec (*keras*) et en latin (*cornu*, d'où le français *corne*). C'est l'occasion de mentionner que cette même correspondance se constate dans toute une série de mots issus de racines indo-européennes commençant par la consonne notée **k^w*-, évoluant vers [k] en grec et en latin, et vers [h] dans les langues germaniques. Par exemple, les noms du chien (grec *kuôn*, latin *canis* et allemand *Hund*), et aussi quelques noms en rapport avec celui de la corne : le *cerf*, animal cornu par excellence (même s'il porte... des bois !), et le *cerveau*, situé dans le *crâne*, d'où sortent les *cornes* :

grec	latin	français	allemand
<i>keras</i>	<i>cornu</i>	<i>corne</i>	<i>Horn</i>
<i>keraos</i> , « cornu »	<i>cervus</i>	<i>cerf</i>	<i>Hirsch</i>
<i>kara</i> , « tête »	<i>cerebrum</i>	<i>cerveau</i>	<i>Hirn</i>

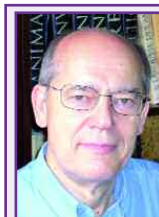
On voit que le *k* initial grec est conservé dans *kératine*, un mot forgé au XIX^e siècle, alors qu'une évolution « naturelle » à partir du grec *keratinos*, « relatif à la corne », aurait pu, théoriquement, conduire à *cératine* en français et *Heratin* en allemand. Mais pour revenir à la chimie, à propos de nom commençant par *kér*-, et si l'on ne redoute pas le coq à l'âne, le *kérosène* vient à l'esprit.

Épilogue et rapprochement incongru

Le nom *kérosène* est apparu vers 1850 aux États-Unis pour désigner un hydrocarbure destiné à l'éclairage, le pétrole lampant, inventé par le géologue américain Gesner (c'est un siècle plus tard que le kérosène sera le carburant des avions). Mais l'élément *ker*- de *kérosène* est-il celui de *kératine* ? Non, le kérosène est plus visqueux que l'essence, sa consistance se rapproche de celle d'une cire, et il a concurrencé la cire de bougie. C'est pourquoi *kérosène* est formé sur le grec *kêros* (κηρός), « cire (d'abeille) », sans rapport avec *keras* (κέρας), « corne ». Pas plus de rapport étymologique donc que de rapport sémantique entre *kératine* et *kérosène*. Tout au plus peut-on remarquer, même si c'est un peu tiré par les cheveux, que la cire d'abeille s'emploie dans certains produits comme des gels capillaires.



La cire d'abeille (en grec *kêros*) peut être bonne pour la kératine (du grec *keras*) !
© atanga.fr



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

Courriel : pier.avenas@orange.fr

À propos de RTE, si on faisait un peu de métallurgie ?

Le Réseau de Transport de l'Électricité (RTE) a annoncé début novembre 2016 que la sécurité d'approvisionnement durant l'hiver 2016-2017 s'annonçait délicate. En effet, 21 réacteurs nucléaires sur 58 étaient à l'arrêt. Une bonne douzaine pour maintenance ou rechargement de combustible, mais les autres à la demande de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), à la suite de la découverte d'une concentration de carbone dans les aciers des fonds de virole de certains générateurs de vapeur. La disponibilité du parc nucléaire français devrait alors accuser un recul de puissance de 10 000 mégawatts (MW) sur un volume total de 63 000 MW. Certes, bien qu'en diminution, le parc des centrales thermiques peut encore délivrer une puissance de 20 000 MW si nécessaire, et les centrales éoliennes et photovoltaïques montées en puissance peuvent apporter un soutien plus ou moins aléatoire en fonction de la météo de l'hiver. Les craintes restent cependant vives dans l'attente de la pointe traditionnelle de la demande lors d'un jour de grand froid.

Le réacteur et les générateurs de vapeur

Il faut alors se rappeler quelques notions de génie thermique et de métallurgie pour bien comprendre le problème. La conception de la filière

nucléaire française dispose d'une cuve dans laquelle l'eau boratée du circuit primaire en contact avec le cœur est sous une pression de 155 à 175 bar et une température de 350 °C. Cette eau sous pression circule dans un échangeur et réchauffe l'eau d'un circuit secondaire pour la transformer en vapeur qui fera tourner les turbines génératrices d'électricité. Cette disposition sépare nettement le circuit secondaire de vapeur du circuit primaire, elle est un facteur de sûreté comparée à d'autres conceptions étrangères (figure 1).

La partie basse de la virole du générateur de vapeur doit pouvoir supporter la différence des températures des deux fluides semblable à un choc thermique : 350 °C/120 °C, et donc avoir des propriétés mécaniques suffisantes. Or, il a été observé dans cette partie basse des concentrations en carbone dans l'acier supérieures à la norme, qui pourraient avoir une incidence sur ses propriétés.

Carbone et fabrication

L'origine de ces contrôles et des demandes d'arrêts de l'ASN remonte à presque deux ans lorsque des analyses métallurgiques du fond de cuve et du couvercle du réacteur EPR (« Evolutionary Power Reactor ») de Flamanville fabriqués aux forges de Creusot Loire ont détecté des anomalies.

Sur cet acier faiblement allié de type 16MND5 – de composition Mo 0,5, Mn 1,4, Ni 0,4, Cr 0,15, Si 0,3 et C 0,15 –, des valeurs de 0,3 % en carbone sur les faces externes ont été observées. De la même façon, sur les fonds des générateurs de vapeur fabriqués par Creusot Loire mais aussi par le sous-traitant japonais JCFC (Japan Casting & Forging Corp.), des valeurs ponctuelles de 0,3 % et même de 0,39 % en carbone sur un acier voisin de la même famille 16-20 MND5 ont été observées, alors que la valeur moyenne devrait être de 0,2 %. Cet écart de composition chimique de l'acier avec le carbone est bien connu des métallurgistes et elle est quasi inhérente aux techniques de forgeage sur des lingots de fort tonnage.

Rappelons-nous alors quelques souvenirs de métallurgie, et en particulier les diagrammes TTT (température-temps-taux de transformation) (figure 2) qui présentent les domaines de transitions de phases en fonction des vitesses de refroidissement. Pour l'EPR, en partant d'un lingot de 150 tonnes à 900 °C, on le transforme en galette de 450 mm d'épaisseur et de 5 m de diamètre qui est ensuite emboutie pour donner une calotte de 330 mm d'épaisseur (figure 3). Évidemment, en atelier, la vitesse de refroidissement du cœur est plus lente que celle des extrémités. Dans les deux courbes du diagramme TTT (les deux « nez ») qui délimitent les domaines, l'austénite ($\text{Fe}_\gamma \text{ cfc}$) reste métastable pour les temps courts ; par contre, pour les temps plus longs, on traverse le domaine de transformation en bainite qui est un mélange de ferrite et de cémentite (carbure de fer Fe_3C). La transformation structurale $\text{Fe}_\gamma \text{ cfc} \rightarrow \text{Fe}_\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ s'accompagne d'une structure métallographique où la ferrite est disposée en plaquettes séparées par de fines particules de cémentite. Cela signifie que le carbone a plus diffusé dans la partie centrale, ce qu'on retrouve bien par analyse.

Évidemment, les écologistes antinucléaires qui n'ont jamais potassé de cours de métallurgie et les médias qui n'en ont guère suivis plus, ont poussé des cris d'orfraies dénonçant la mal-façon, pointant de plus les manques réels des contrôles qualité chez Creusot Loire (maintenant AREVA) et demandé l'arrêt immédiat du nucléaire (sans avoir cependant pris la précaution de faire des provisions de bois de chauffage...).

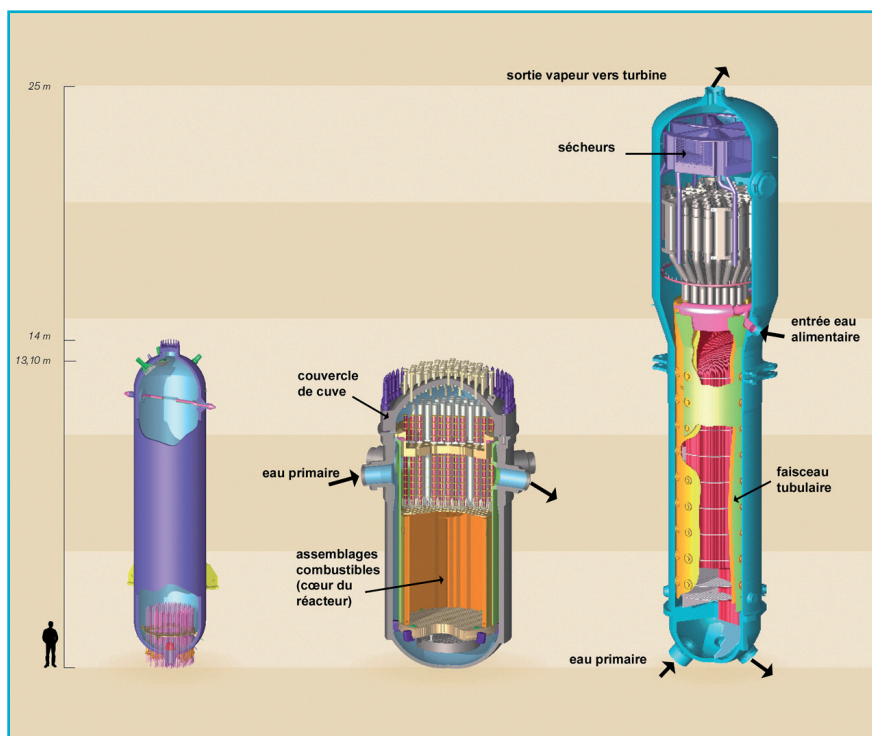


Figure 1 - Réacteur et générateur de vapeur. © AREVA.

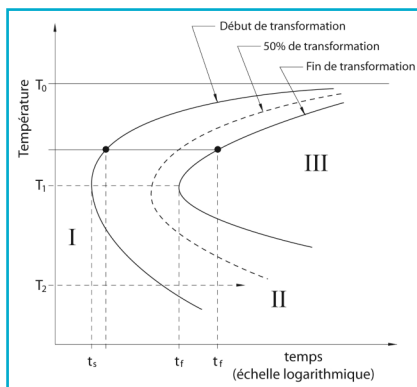


Figure 2 - Diagramme TTT (température-temps-taux de transformation) schématique.

Les chiffres et conséquences

Regardons plus calmement les analyses. La teneur en carbone est surtout due à l'apparition de fines particules de cémentite qui peuvent avoir une influence sur la résilience et la ténacité de l'acier. La résilience est caractéristique de la tenue au choc mécanique ou thermique – ah, vénérable mouton de Charpy ! La ténacité est la résistance à la propagation de défauts ou fissures. Une série de tests a été effectuée sur le couvercle et le fond. En couches externes, les valeurs de résilience (en joules) sont comprises entre 46 et 73 J, avec une valeur moyenne (52 J) légèrement inférieure à la valeur limite (60 J). En couche interne, les valeurs sont comprises entre 136 et 173 J, largement au-dessus de la valeur limite.

Signalons de plus que l'intérieur de la cuve, et donc le fond, est revêtu par de

l'acier inoxydable anticorrosion (Ni,Cr). Le revêtement est effectué par fusion de bandes de 8 mm d'épaisseur, provoquant en sous-couches intermédiaires des variations thermiques qui entraînent elles aussi des transformations austénite → ferrite. Les métallurgistes d'AREVA et du CEA connaissent bien ces phénomènes et surveillent activement, en liaison avec les ingénieurs japonais de JCFC, les évolutions des alliages utilisés dans différentes pièces d'ingénierie, et notamment les quelques impuretés présentes.

Le vieillissement des réacteurs

Plus intéressants que ces polémiques : les tests et modélisations sur les composants matériaux des REP (réacteurs à eau pressurisée) actuels et EPR futurs. Les aciers notamment de la cuve sont soumis aux irradiations venant du cœur du combustible :

- les rayonnements α et bulles d'hélium qui en découlent sur les barres de combustible, conduisant à des gonflements ;
- les rayonnements β provoquant des chocs élastiques sur les atomes du réseau métallique, initiateurs de défauts ponctuels comme des paires de Frenkel ;
- les neutrons qui ont des effets d'irradiation et de déplacement des atomes. Des paniers qui contiennent des éprouvettes d'essai sont placés à l'intérieur de la cuve et sont irradiés trois à cinq fois plus que l'acier de la cuve. Ces éprouvettes sont ensuite prélevées et

testées en ténacité, résilience et température de transition fragile-ductile. C'est effectivement cette dernière qui est témoin du vieillissement des aciers et l'élément essentiel de la durée de vie. On caractérise les matériaux irradiés par leur « dpa », ou déplacements des atomes : la valeur de 100 dpa correspond à un solide où les atomes ont pu être déplacés 100 fois au cours de la durée de vie. L'acier bainitique 16MND5 à 300 °C est estimé à 0,1 dpa, c'est-à-dire que les atomes métalliques ont une chance sur dix d'être déplacés au cours de la durée de vie compte tenu de leur éloignement de la source d'irradiation. La simulation mathématique des défauts engendrés, comme les interstitiels, les lacunes, permet la comparaison avec les essais accélérés. En se tenant toujours en fonctionnement à des températures supérieures de 50 °C à la température de transition ductile-fragile, la durée de vie des cuves des réacteurs 1 300 MW est estimée à 70-75 ans et pour l'EPR, à 80 ans.

La panne du secteur ?

Bien que les contrôles poussés continuent, l'ASN a autorisé plusieurs réacteurs à redémarrer. Mais RTE a aussi des solutions pour pallier d'éventuelles pannes de réseau dont l'interconnexion avec nos voisins européens qui permet des échanges, à moins que ceux-ci soient aussi en forte demande, et l'effacement de certains consommateurs électro-intensifs (métallurgie, chimie). Mais aussi l'attitude citoyenne des consommateurs avec la nouvelle application que lance RTE sur smartphone, « Alerte Eco2mix », qui alerte l'utilisateur sur les pics de consommation à venir. Ainsi, en hiver, une chute de 1 °C entraîne une demande supplémentaire de 2 400 MW. Ces arrêts coûtent cher, car si en avril dernier, le prix spot du MWh était de l'ordre de 30/35 €, fin octobre et début novembre, il avoisinait 60/70 €. Espérons que l'hiver 2016/2017 sera doux, grâce au « réchauffement climatique », et qu'il n'y aura pas de « blackout », sinon vous chaufferez vos nouilles vers 23 h et vous ferez marcher le grille-pain vers 5 h comme un citoyen responsable !

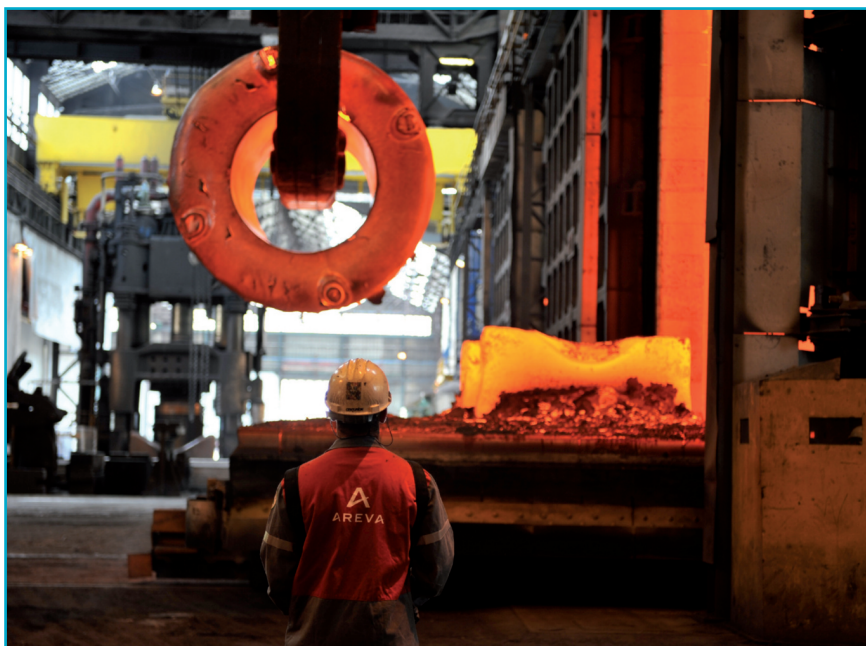
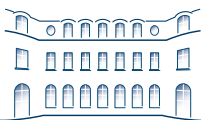


Figure 3 - Chargement d'une virole en cours de forgeage pour réchauffement, usine de Creusot-Forge, 2013.
© AREVA/Jean-Marie Taillat.



Jean-Claude Bernier
Décembre 2016



Fondation de la Maison de la Chimie

La Chimie et les Sens

Mercredi 22 février 2017

Inscription gratuite et obligatoire

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-34.html>

Maison de la Chimie – 28bis rue Saint-Dominique 75007 PARIS



08h30 Accueil

09h00 Introduction de Bernard BIGOT – Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

Session du matin

09h15 Session Plénière d'ouverture

- La chimie des sens ? Il y a des découvertes à faire ! – Hervé THIS – Directeur du AgroParisTech-Inra International Centre for Molecular Gastronomy, Académie d'agriculture de France
- Odeurs et représentations mentales – Pierre-Marie LLEDO – Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du laboratoire « Gènes, Synapses et Cognition » UMR 3571 du CNRS, Directeur du Département de Neurosciences à l'Institut Pasteur, Chef d'Unité « Perception et Mémoire » à l'Institut Pasteur

10h30 Table ronde – Les applications de la chimie des sens

Débats animés par Armand LATTES – Université de Toulouse

- Beauty Care Alchimie – Pierre KURZENNE – Parfumeur Senior Beauty Care, Symrise
- Vers des textiles intelligents pour des vêtements performants et innovants – Daniela ANTUNES – Business Development Manager, Solvay Fibras
- Comment l'olfaction peut servir au diagnostic médical – Edith PAJOT-AUGY – Directrice de Recherche, NBO NeuroBiologie de l'Olfaction, INRA UR1197, Université Paris-Saclay, Jouy-en-Josas

12h30 Remise du Grand Prix de La Fondation au Professeur Vincenzo BALZANI

13h30 Déjeuner offert par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

Sessions parallèles – De la chimie aux sens

Session 1 – Chimie et physico-chimie sensorielle

Animateur : Roland SALESSE – Centre INRA de Jouy-en-Josas/Unité Neurobiologie de l'Olfaction

- 14h30** Les méthodes de mesure des odeurs : instrumentales et sensorielles
Anne SAINT-EVE – AgroParisTech - INRA, UMR 782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, Thiverval Grignon
- 15h15** Ingrédients odorants et design olfactif
Xavier FERNANDEZ – Professeur à l'Institut de Chimie de Nice (ICN), UMR 7272 CNRS-Université Côte d'Azur
- 16h00** Le goût : de la molécule à la saveur
Loïc BRIAND – Directeur de recherche, Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation, INRA, CNRS, Université de Bourgogne et Franche Comté, Dijon

Session 2 – Neurochimie sensorielle

Animateur : Bernard POULAIN – Institut des Sciences Biologiques/CNRS

- 14h30** Les phéromones et le cerveau des insectes
Martin GIURFA – Professeur de Classe Exceptionnelle et Directeur du Centre de Recherches sur la Cognition Animale (Institut CNRS, UMR 5169)
- 15h15** Faire revoir un aveugle avec le système photosensible d'une algue : bientôt une réalité ?
Serge PICAUD – Directeur de recherche INSERM, Institut de la Vision, Paris
- 16h00** Maîtrise de la douleur : peut-on espérer des progrès en pharmacologie ?
Alain ESCHALIER – Professeur de Pharmacologie Médicale, Faculté de Médecine, CHU, UMR INSERM Neuro-Dol, Clermont-Ferrand

Session de clôture

Animateur : Hervé THIS – Directeur du AgroParisTech-Inra International Centre for Molecular Gastronomy, Académie d'agriculture de France

17h00 Visions d'avenir de l'industrie dans le domaine des parfums, arômes, senteurs et saveurs

Eric ANGELINI – Président du SNIAA, Directeur Affaires Réglementaires et Sécurité produit du Groupe Mane

17h45 Débats et conclusion de Bernard BIGOT



Le RJ-SCF en 2017

Vers la fin d'un mandat et (peut-être) de nouveaux projets...



Figure 1 - Les représentants des Clubs de Jeunes et du RJ-SCF lors du séminaire SCF 7. De gauche à droite : J. Gouyau, S. Hayouni, Z. Buniazet, M. Bonne, C. Lalli, C. Oger, A. Wannebroucq, G. Chatel, N. Louvain, T. Babut, C. Lemouchi.

Dernière ligne droite pour le premier mandat du Bureau du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF). En effet, en juillet 2017, le Bureau sera renouvelé après trois années bien remplies au niveau de la structuration, de la communication et des projets. Le 7^e séminaire de la SCF qui s'est tenu fin novembre 2016 (figure 1) fut l'occasion de faire le bilan sur l'état actuel du RJ-SCF, ses actions et projets, ainsi que les problèmes rencontrés...

Un bilan plus que positif

Lors de la création du RJ-SCF en juillet 2014, les jeunes de la SCF – moins de 35 ans – représentaient 33 % du total des membres, soit 942 adhérents. Aujourd'hui, seulement deux ans et demi plus tard, ce nombre avoisine

1 300, soit une augmentation de 38 %, représentant en réalité presque 45 % du total des membres de l'association ! La communication *via* les réseaux sociaux est également en forte progression (figure 2), à l'image de l'émulation et de la motivation des jeunes que suscite notre réseau. Notre concours Twitter #MaChimieSCF de fin d'année a permis le partage de photographies au sein des laboratoires... à la fois originales et poétiques !

Un travail de fond avec la SCF et L'Actualité Chimique

Depuis la création du réseau, les jeunes du RJ-SCF mettent beaucoup d'énergie pour le structurer, à travers ses quinze Clubs de Jeunes répartis sur tout le territoire, en travaillant davantage avec les sections

régionales, les divisions scientifiques, le Bureau de la SCF et les membres du Conseil d'administration (CA). Les jeunes ont été consultés pour la rédaction des nouveaux statuts de l'association, pour établir les nouveaux tarifs d'adhésion, pour évaluer les demandes de bourses pour le congrès de l'EuCheMS, ou plus récemment pour préparer la campagne d'adhésion 2016-2017. Le Bureau du RJ-SCF et les représentants des Clubs de Jeunes ont également participé activement aux débats lors des séminaires de la SCF, lors des CA, au sein du Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, *via* la rubrique *Le grain de sel du réseau*, ou encore en partageant leurs idées avec le Bureau de la SCF.

Un travail de fond au niveau international

• EYCN (European Young Chemists' Network)

Le RJ-SCF est très impliqué dans le réseau européen des jeunes chimistes, notamment au travers de sa participation au Bureau de l'EYCN. Lors de la dernière Assemblée générale de l'EYCN, le RJ-SCF a été représenté et a profité de l'occasion pour faire un sondage auprès des jeunes Européens. De façon très intéressante et plaisante, il semble que grâce à la création du RJ-SCF, les jeunes chimistes français sont plus

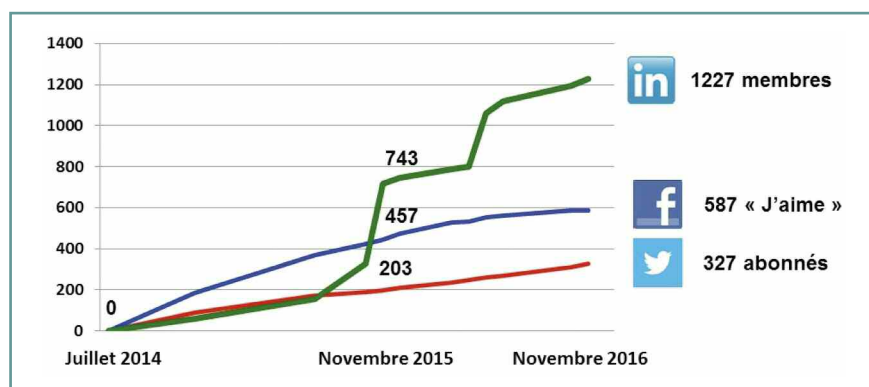


Figure 2 - Évolution du suivi du RJ-SCF sur les réseaux sociaux (LinkedIn, Facebook, Twitter).

visibles et les actions du RJ-SCF reconnues ; il faut donc continuer sur cette lancée !

• IYCN (International Young Chemists' Network)

Le RJ-SCF est impliqué dans la création d'un réseau international des jeunes chimistes. Ce réseau, sous l'égide de l'IUPAC, devrait voir le jour officiellement lors du congrès IUPAC au Brésil en juillet 2017. Sa mise en place est encore en cours et le RJ-SCF entend bien participer activement à son élaboration.

• Candidatures de membres jeunes pour les Comités et Bureaux de l'IUPAC

L'IUPAC a lancé un appel à candidatures pour ses Comités et Bureaux fin 2016. Le RJ-SCF a ainsi relayé l'information, qui pour notre plus grand plaisir a été très bien reçue par ses membres. Plusieurs d'entre eux ont souhaité représenter la chimie française au sein de l'IUPAC. Le Bureau du RJ-SCF est vraiment très fier de ses membres et de leur implication au niveau international.

Une multiplication de partenariats et collaborations

De nombreux partenariats ont déjà été mis en place pour promouvoir la chimie, pour mettre en réseau les jeunes chimistes, et pour apporter des solutions aux besoins des membres du RJ-SCF. Ainsi, le RJ-SCF travaille de façon régulière avec :

- la FEIC (Fédération des Élèves Ingénieurs Chimistes), en co-organisant des congrès et conférences ;
- l'AFNEUS (Fédération des étudiant.e.s en Sciences), pour promouvoir davantage la chimie en régions ;
- le réseau NESSE (Network of Early-Career Sustainable Scientists and Engineers), à travers des actions sur la chimie verte ;
- le site CultureSciences-Chimie, pour l'écriture d'articles à destination des professeurs du secondaire ;
- le groupe Physique-Chimie de l'IGEN (Inspection générale de l'Éducation nationale) et l'Académie de Toulouse, pour la conception d'un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* qui serait destiné aux lycéens ;

- l'association OTECI, pour aider les jeunes à mieux connaître le monde du travail et les métiers de la chimie ;
- l'Union des Industries Chimiques (UIC), à travers des événements en régions ;
- et bien d'autres encore !

Des attentes et des besoins pour les jeunes, pour le moment restés sans réponse...

Lors du 7^e séminaire et du Conseil d'administration de la SCF qui a suivi, le RJ-SCF a soulevé plusieurs dysfonctionnements et problèmes. Si vous souhaitez en savoir plus, contactez-nous directement par mail⁽¹⁾.

Camille Oger, membre du Bureau du RJ-SCF, correspondante EYCN*, et **Grégory Chatel**, président du RJ-SCF**.

*camille.oger@umontpellier.fr

Twitter : @camilleoger34

**gregory.chatel@univ-smb.fr

Twitter : @gregory_chatel

¹ rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Twitter : @RJ_SCF

Les photos primées du concours Twitter #MaChimieSCF

Lancé début octobre par le RJ-SCF, ce concours était ouvert à tout chimiste pour montrer la chimie ou la vie d'un laboratoire. Le 2 décembre, le jury a primé cinq photos parmi les 41 reçues. Bravo aux lauréats et merci à tous les participants.



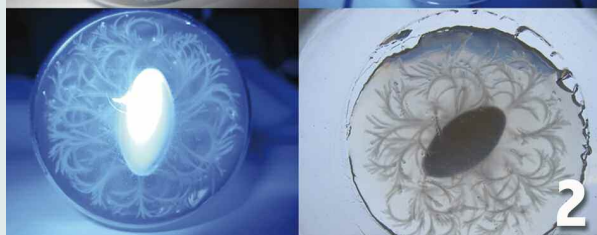
1



3



4



2



5

Les cinq lauréats :

1 - « Ferrofluides en couleur ! »

Thomas Kress, élève au pré-doctorat de chimie, ENS Paris.

2 - « L'œil de Sauron dans mon ballon »

Julien Nicolas, directeur de recherche à l'Institut Galien Paris-Sud, Faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry.

3 - « Réflexions »

Esther Cazares Cortes, doctorante au Laboratoire PHENIX, UPMC.

4 - « Préparation de la Potion magique !

Signé : Ericolabodorganix !!

Éric Meichsner, doctorant au Laboratoire de chimie des matériaux moléculaires, École de chimie, polymères, matériaux (ECPM), Strasbourg.

5 - « Ma vie en boîte »

Tsou Hsi Camille Chan Chang, doctorante au Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP), UPMC.

La teixobactine, ou le futur de l'antibiothérapie ?

Claude Monneret

© Alexey Brin - Fotolia.com



L'antibiorésistance, dont *L'Actualité Chimique* s'est fait l'écho à plusieurs reprises, est un phénomène naturel qui est accéléré par le mauvais usage des antibiotiques chez l'homme et l'animal. C'est pourquoi de nombreuses infections, comme la pneumonie, la tuberculose et la gonorrhée, sont devenues plus difficiles à traiter face à la perte d'efficacité des antibiotiques utilisés pour les combattre. Cette résistance compromet les acquis de la médecine moderne car en l'absence d'antibiotiques efficaces pour prévenir et traiter les infections, les greffes d'organes, la chimiothérapie et certaines interventions chirurgicales telles que la césarienne deviendront beaucoup plus dangereuses. « À moins que les nombreux acteurs concernés agissent d'urgence, le monde s'achemine vers une ère post-antibiotiques, où des infections courantes et des blessures mineures pourraient à nouveau tuer » déclarait récemment Keiji Fukuda, sous-directeur général de l'OMS pour la sécurité sanitaire.

Une nouvelle technologie très innovante vis-à-vis des bactéries dites viables mais non cultivables

Indépendamment d'autres moyens d'action pour lutter contre ce danger, trouver de nouveaux antibiotiques présentant un mécanisme d'action originale reste donc un défi. Celui-ci a peut-être été levé lorsque, en 2015, une technologie très innovante a permis de cultiver des bactéries « viables mais non cultivables » (VNC).

Tout d'abord, qu'est-ce que ce type de bactéries ? Chaque genre bactérien possède ses particularités, et notamment ses exigences nutritionnelles, pour assurer sa croissance. Certaines bactéries sont plus difficiles à cultiver que d'autres. C'est le cas, par exemple, de la légionelle *Legionella pneumophila* ou encore du bacille de Koch, responsable de la tuberculose, *Mycobacterium tuberculosis*. Par ailleurs, les bactéries soumises à des stress dus à leur environnement ont développé des stratégies de survie comme la capacité à former des spores ; d'autres passent à un état non cultivable, l'état VNC. Cet état doit être réversible,

à l'image de la sporulation des bacilles à Gram positif tels que *Bacillus* ou *Clostridium*. Si 99 % des bactéries du sol sont dites « non cultivables » – à savoir non cultivables dans les conditions testées jusqu'alors au laboratoire – en revanche, toutes les bactéries s'accommodent, évidemment, de leur environnement naturel.

La flore digestive humaine, le microbiote, serait elle-même un réservoir de bactéries « non cultivables ». Une collaboration internationale au sein du consortium MetaHIT (pilotée par l'INRA et impliquant des équipes du CEA, du CNRS et de l'Université d'Évry) a abouti à la mise au point d'une nouvelle méthode pour l'analyse du génome global, le métagénome du microbiote intestinal [1]. Cette méthode a permis de reconstituer le génome complet de 238 bactéries intestinales, dont 75 % étaient jusqu'alors inconnues. Comme le soulignent les auteurs de cette étude, la plupart des bactéries intestinales, vivant sans oxygène dans un environnement difficile à caractériser et à reproduire, ne sont pas cultivables.

L'état VNC, stratégie de survie des cellules en cas de stress extérieur, implique que cet état soit transitoire et réversible. De nombreuses études sont menées sur le phénomène de ressuscitation car le criblage des micro-organismes du sol reste une source de choix pour produire de nouveaux antibiotiques, sachant que seulement 1 % sont cultivables en laboratoire. Une technologie inventée par des chercheurs de la Northeastern University de Boston (États-Unis) et de Bonn (Allemagne) et développée par le laboratoire NovoBiotic Pharmaceuticals a ouvert des perspectives importantes en réussissant à cultiver la bactérie dans son environnement naturel [2]. Cette méthode consiste à installer dans le sol des alvéoles miniaturisées isolées de ce milieu par une membrane semi-perméable qui laisse passer les nutriments mais pas les bactéries. Une seule bactérie est inoculée par alvéole. Parmi les 50 000 souches de bactéries VNC ainsi testées, NovoBiotic a découvert environ 25 antibiotiques, dont la teixobactine.

La teixobactine, un antibiotique du futur ?

Activité in vitro et in vivo

La teixobactine (figure 1), qui figure donc parmi les premiers antibiotiques isolés par ce procédé à partir de la protéobactérie *Eleftheria terrae*, s'est montrée active contre les bactéries à Gram positif résistantes, comme *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) résistant à la méthicilline (SARM) [1]. Elle fait preuve d'une remarquable efficacité sur d'autres bactéries à Gram positif comme *S. epidermidis*, *Enterococcus*, *M. tuberculosis*, *S. pneumoniae*, *B. anthracis*, *C. difficile*, *P. acnes*. L'activité sur *S. aureus* a été qualifiée de plus importante que celle de la vancomycine. En revanche, la teixobactine ne s'est pas révélée efficace sur les bactéries à Gram négatif. Côté résistance, même après 27 jours, aucune ne s'est manifestée vis-à-vis de *S. aureus* et de *M. tuberculosis*.

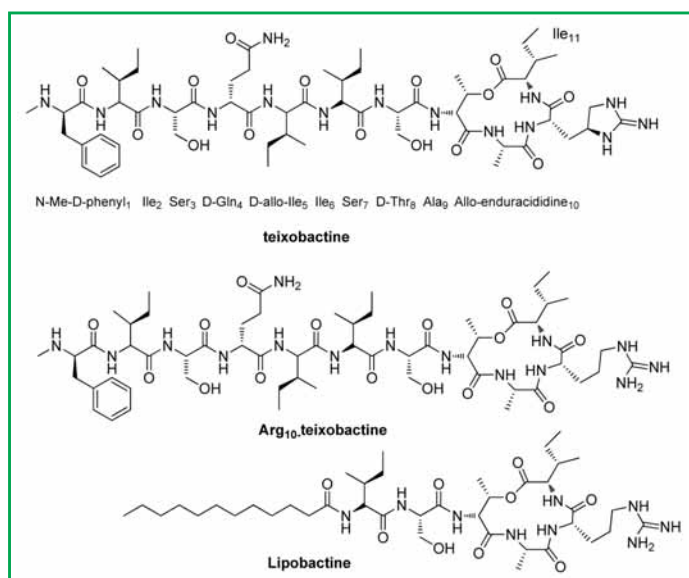


Figure 1 - Structures de la teixobactine et des analogues Arg₁₀ et lipobactine.

Cette absence de résistance est liée au fait que la molécule n'interagit pas avec des protéines, mais seulement avec les lipides de la paroi cellulaire.

In vivo chez la souris, la teixobactine a montré une réelle efficacité dans trois modèles différents d'infections par le SARM, mais aussi vis-à-vis de la tuberculose. Elle est très peu toxique et on observe 100 % de survie chez la souris avec une dose de 0,5 mg/kg, tandis qu'aucune toxicité sur les cellules eucaryotes n'a été décrite jusqu'à 100 µg/mL (dose maximale testée).

Mécanisme d'action

Comme la pénicilline, la teixobactine se fixe à la paroi de la bactérie en bloquant la synthèse du peptidoglycane. Toutefois, alors que la pénicilline se fixe à des enzymes responsables de la formation du peptidoglycane en mimant leur substrat, la teixobactine se fixe à un substrat de ces enzymes, l'intermédiaire lipidique II. Elle induit l'accumulation de l'UDP-MurNAc-pentapeptide. Le mode d'action original de la teixobactine a deux conséquences potentiellement très importantes pour le développement d'un antibiotique : d'une part, les mécanismes développés par les bactéries pathogènes pour résister à la pénicilline et aux autres antibiotiques utilisés en thérapeutique sont inopérants vis-à-vis de la teixobactine ; d'autre part, la structure sur laquelle se fixe la teixobactine est très conservée dans le monde bactérien et il est donc peu probable que les bactéries puissent facilement la modifier pour acquérir une résistance.

Relation structure-activité

Des chercheurs de l'Université de Californie à Irvine se sont livrés à une étude de relation structure-activité de la teixobactine [3]. Ils ont comparé l'activité d'un analogue de la teixobactine comportant une arginine en position C-terminale en lieu et place de l'acide aminé non protéinogénique, l'allo-enduracididine, une 3-[(4*R*)-2-imino-4-imidazolidinyl]-L-alanine, vis-à-vis de bactéries à Gram positif, *S. epidermidis* et *S. salivarius*, *Enterococcus faecalis* et *Bacillus subtilis* avec celle de sept homologues, et en ont déduit que :

- l'allo-enduracididine n'est pas essentielle pour une activité

inhibitrice, et son remplacement par de l'arginine, voire par une lysine, améliore d'une façon générale l'activité inhibitrice ;

- la stéréochimie relative de la macrolactone est essentielle et ce macrocycle lui-même est essentiel puisqu'une seco-Arg-10 teixobactine est inactive ;
- le caractère hydrophobe du résidu N-terminal est important car si l'élimination des résidus 1 à 5 (à gauche sur la figure) conduit à une perte d'activité, leur remplacement par une chaîne de type dodécanoyle (lipobactine, figure 1) restaure cette activité.

Tous ces éléments devraient contribuer à développer de nouveaux analogues possédant des propriétés pharmacologiques supérieures à celles de la teixobactine.

Synthèses totales

On dénombre à ce jour quatre synthèses totales, soit de la teixobactine elle-même [4-5], soit d'analogues comportant à la place de l'acide aminé C-terminal, l'allo-enduracididine, une arginine [6], soit comportant cette même arginine mais présentant simultanément des modifications au sein de la chaîne peptidique (cf. analogue 3, figure 2) [7]. Cette dernière synthèse a permis de préciser que les trois acides aminés de configuration D sont essentiels pour une activité antibactérienne comme le montre la figure 2, l'analogue 3 étant pratiquement dépourvu d'activité.

Pour sa part, l'acide aminé, la L-allo-enduracididine, a fait l'objet de deux synthèses : celle de Giltrap *et coll.* [4], à partir de la Boc-L-Asp-OtBu, et celle de William Craig *et coll.* [8], à partir de l'hydroxyproline (dix étapes et 31 % de rendement global).

Analogue 3

Phe Ile Ser Gln Ile Ile Ser Ala

CMI (µg·mL ⁻¹) pour les composés 2 et 3			
Micro-organismes	2	3	Teixobactine
<i>S. aureus</i> ATCC 250293	2	128	0,25
<i>E. coli</i> ATCC 25922	64	sans effet	25

Figure 2 - Concentration minimale inhibitrice (CMI) pour les analogues 2 et 3 (d'après [7]).

Conclusions

Si la teixobactine a été testée avec succès sur des modèles murins, confirmant à la fois son efficacité et l'absence de résistance, chacun s'accorde à dire qu'il ne faudra pas moins de dix ans pour que la molécule franchisse toutes les étapes avant sa mise sur la marché. Sa découverte représente une avancée scientifique majeure sur le plan des dispositifs de culture et l'on est en droit de s'attendre à la découverte d'autres antibiotiques originaux dans les années à venir, les bactéries « viables mais non cultivables » représentant un immense réservoir de bactéries. Ceci, associé à d'autres avancées comme celles utilisant des bactériophages (virus n'affectant que des bactéries) génétiquement modifiés,

les oligobiotiques [9], laisse entrevoir un avenir moins sombre dans le domaine de l'antibiothérapie [10], sous réserve d'une utilisation raisonnée des antibiotiques.

Références

- [1] Li J. *et al.*, An integrated catalog of reference genes in the human gut microbiome, *Nat. Biotechnol.*, **2014**, 32, p. 834.
- [2] Ling L.L. *et al.*, A new antibiotic kills pathogens without detectable resistance, *Nature*, **2015**, 517, p. 455.
- [3] Yang H., Chen K.H., Nowick J.S., Elucidation of the teixobactin pharmacophore, *ACS Chem. Biol.*, **2016**, 11, p. 1823.
- [4] Giltrap A.M. *et al.*, Total synthesis of teixobactin, *Org. Lett.*, **2016**, 18, p. 2788.
- [5] Jin K. *et al.*, Total synthesis of teixobactin, *Nat. Commun.*, **2016**, 3, p. 12394.
- [6] Jad Y.Z. *et al.*, Synthesis and biological evaluation of a teixobactin analogue, *Org. Lett.*, **2015**, 17, p. 6182.
- [7] Parmar A. *et al.*, Efficient total syntheses and biological activities of two teixobactin analogues, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, p. 6060.
- [8] Craig W. *et al.*, A highly stereoselective and scalable synthesis of L-allo-enduracididine, *Org. Lett.*, **2016**, 17, p. 4620.
- [9] Bikard D. *et al.*, Exploiting CRISPR-Cas nucleases to produce sequence-specific antimicrobials, *Nat. Biotechnol.*, **2014**, 32, p. 1146.
- [10] Monneret C., Les antibiotiques, une impasse thérapeutique ?, *L'Act. Chim.*, **2015**, 393-394, p. 9.



Claude Monneret

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

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

Courriel : claudio.monneret@curie.fr

Réflexions à propos de la FIV à trois parents

En avril dernier, dans l'article « Nouvelles technologies et risques d'eugénisme ? »⁽¹⁾, nous évoquions la fécondation *in vitro* à trois parents (FIV) comme une dérivative des manipulations autour de l'embryon humain.

Cette technique, consiste à prélever le noyau de l'ovule de la future mère susceptible de porter des mitochondries défectueuses, de le féconder avec le sperme du père, puis de le transférer dans l'ovule énucléé sain d'une donneuse.

Cela est chose faite, l'hebdomadaire britannique *New Scientist* titrant le 27 septembre dernier : « Première naissance d'un bébé à trois parents » par une équipe new-yorkaise au Mexique, une telle approche étant interdite aux États-Unis. Seule la Grande-Bretagne semble l'avoir légalisée. Rappelons que la FIV à trois parents a été dénoncée au Conseil de l'Europe le 3 octobre 2013 par 34 parlementaires représentants d'États membres car elle serait contraire à deux accords internationaux.

Déjà dans les années 1990, des tests voisins avaient été pratiqués, mais les bébés avaient développé des troubles génétiques, de sorte que la procédure fut interdite. Par ailleurs, une étude espagnole récente parue dans *Nature* [1] a montré que des rongeurs dotés d'ADN nucléaire et

mitochondrial d'origines différentes présentaient progressivement des altérations de leurs fonctions mitochondriales, leur santé déclinait et leur longévité était diminuée. Une autre étude parue dans *Cell Stem Cell* [2] a montré que même une petite fraction de mitochondries importées lors du transfert de noyau pouvait recoloniser l'ovocyte d'accueil et des lignées cellulaires qui en étaient tirées.

Au-delà des risques biologiques que comporte donc une telle fécondation, on ne peut ignorer les problèmes éthiques qu'elle soulève, qui concernent le don d'ovules et le statut des femmes donneuses, mais aussi bien sûr l'enfant à naître. Étant donné que le but recherché est de mettre au monde des personnes exemptes d'une maladie déterminée, et non de guérir une personne malade, on touche là à l'eugénisme dont nous dénonçons, dans cet article, les risques liés aux nouvelles technologies.

**Rose Agnès Jacquesy
et Claude Monneret**

(1) Voir *L'Act. Chim.*, **2016**, 406, p. 5.

[1] Latorre-Pelicer A. *et al.*, Mitochondrial and DNA nuclear matching shapes metabolism and healthy ageing, *Nature*, **2016**, 535, p. 581.

[2] Yamada M. *et al.*, Genetic drift can compromise mitochondrial replacement by nuclear transfer in human oocytes, *Cell Stem Cell*, **2016**, 18, p. 749.



Lancement des adhésions 2017 !

A vos marques, prêts, adhérez !

Découvrir les avantages
sur www.societechimiquedefrance.fr

Quand la chimie traverse les frontières...

Regards de chercheurs

Minh-Thu Dinh-Audouin

Invitons-nous à traverser les frontières, dans un voyage qui n'est pas habituel. Il est en fait habituel pour les chimistes, qui naviguent quotidiennement entre le macroscopique et le nanoscopique, le solide et le gazeux, l'organique et le minéral, le « naturel » et l'« artificiel »... Ils voyagent aussi entre laboratoires académiques et industriels, dont les frontières sont de plus en plus floues, tout comme les frontières entre les concepts scientifiques se dissolvent elles-mêmes parfois.

De même, entre une découverte scientifique et une innovation technologique, il n'y a parfois qu'un pas scientifique, mais souvent de grands pas financiers, réglementaires, administratifs ou politiques, avec des obstacles divers, économiques, sociaux, environnementaux, conceptuels, éthiques... et humains.

La chimie serait donc une voyageuse persévérante, qui nous invite chaque jour à traverser de plus en plus les frontières, nous surprenant par ses évolutions récentes : « *Le paysage scientifique a énormément changé ces dix dernières années* », constatait le 19 mai 2016 Jean-Pierre Djukic, président du Conseil scientifique de l'Institut de chimie du CNRS (INC), lors du colloque « Ruptures, évolutions, innovations : la chimie aux frontières », organisé conjointement par l'Institut de chimie du CNRS et le Conseil scientifique de l'Institut [1]. C'était une idée originale de faire appel à des témoignages de chercheurs, scientifiques, politologue, philosophe... pour réfléchir, sur la base de leurs parcours respectifs, aux conditions favorables à l'émergence des innovations en sciences. Ce colloque nous invitait à traverser les frontières et à entrer au travers des regards d'hommes et de femmes dans leurs quotidiens de chercheurs.

Il s'agissait, dans un débat ouvert, d'« explorer les facteurs qui ont pu déclencher ces dernières années des bouleversements dans la discipline et à ses interfaces », d'« apprécier les dimensions de la recherche aux confins des sciences chimiques », et de construire le futur de ces sciences « complexes, qui évoluent vite dans nos façons de travailler, de décrire les choses », annonçait Dominique Massiot, directeur de l'INC.

Les neuf conférenciers se sont prêtés au jeu en toute transparence, contribuant à des échanges enrichissants avec le public lors des deux tables rondes, animées par Ludovic Jullien, du laboratoire PASTEUR (Paris). Une réflexion d'autant mieux nourrie qu'elle mêlait le factuel et le ressenti, de la part de conférenciers aux parcours uniques, qui nous livraient leurs regards à travers des cheminements d'innovations scientifiques et/ou technologiques. Pour une fois qu'on avait des visages, des sentiments et des anecdotes derrière des résultats scientifiques, il y avait de quoi mettre plus d'humain et d'accessibilité à la science, ce à quoi le grand public n'a pas accès tant que le sujet n'est pas une technologie de rupture impactant directement son quotidien – ce qui est loin d'être évident car la chimie est souvent invisible



Graphes, tableaux, équations, schémas réactionnels... quelles histoires singulières cachent les découvertes scientifiques ?

derrière la technologie –, et tant que les chercheurs n'ont pas été interviewés...

Il faut pourtant rappeler que les historiens des sciences ont besoin de ces éléments précieux de compréhension du ressenti et du parcours du scientifique – notes personnelles, cahiers de laboratoires, correspondances, liens entre scientifiques (parenté, amitié, rivalité, conflit d'intérêts, etc.) –, et que toute aventure scientifique est aussi une aventure humaine...

Le monde de la recherche, un monde vivant

Un colloque pas comme les autres donc, puisqu'habituellement les scientifiques reportent dans leurs conférences et leurs publications principalement les résultats qui ont abouti, et bien sûr les meilleurs. Ici, les récits nous livraient tant les joies des aboutissements que les déceptions du chercheur, avec ses hésitations et ses frustrations. Déjà une frontière de franchise, entre le cerveau et le cœur !

L'idée d'un système vivant et ouvert ressort des propos de Dominique Massiot, qui introduisait la journée en posant d'emblée la question centrale : « *Comment établir des synergies, comment favoriser la cohérence pour faire évoluer le système, qui n'est pas un système immobile, mais un système vivant, auquel il faut donner l'occasion de se développer ?* » Avant de rappeler que la chimie est bien un système vivant au cœur de la société, à l'image du CNRS connecté à ses partenaires, universités, écoles, industriels, « *un des points forts de la chimie quand on la prend dans son ensemble.* » « *Des incitations à la mobilité doivent permettre le brassage thématique, géographique* », ajoutait Alain Fuchs, président du CNRS.

Un système vivant, dont il est utile de rechercher les moteurs, et ce qui peut le freiner... Retour sur une riche journée de témoignages.

Des moyens pour la recherche

De la matière et du matériel pour la chimie

La question des moyens pour la recherche est essentielle, et c'est particulièrement vrai pour la chimie, science éminemment expérimentale où la matière et les instruments sont utilisés quotidiennement (produits, verrerie, spectromètres...), et où leur qualité impacte directement sur la qualité des résultats, sur la faisabilité d'une étude. Ainsi, l'environnement matériel peut influencer la progression, voire l'arrêt d'un projet, et parfois, on prend conscience seulement quelques années plus tard, parfois après le décès du chercheur, que son sujet de recherche était un sujet émergent, voire de rupture.

Claudine Katan, de l'Institut des sciences chimiques de Rennes, cite quelques projets pionniers sur les pérovskites hybrides, dont ceux de Tsutomu Miyasaka et Akihiro Kojima au Japon en 2009. Elle mentionne aussi des travaux pionniers en France moins connus, qui ont amené leur contribution en termes de synthèse et propriétés structurales, mais qui ne se sont pas poursuivis au-delà de 2009, le laboratoire n'étant pas équipé de boîte à gants pour synthétiser proprement ces matériaux. On sait aujourd'hui que ces derniers sont à la base d'une nouvelle génération de cellules solaires qui ont connu à partir de 2012 une évolution impressionnante. Si bien que la presse grand public qualifiait de « fièvre pérovskite » cet engouement pour ces matériaux dont les rendements rivalisent avec les technologies au silicium. Cette question de l'environnement matériel est cruciale pour travailler sur des matériaux difficiles, instables et sensibles à l'eau, dont il faut pouvoir étudier les structures bidimensionnelles, les propriétés optiques, etc., précise Claudine Katan, qui note le manque de moyens en France.

Un point de vue relativisé par le témoignage de Valérie Gabelica, de l'Institut européen de chimie et biologie (Pessac), qui, venant de Belgique et travaillant en spectrométrie de masse, note l'avantage d'avoir accès en France à de grands instruments de recherche.

L'impact du financement sur l'innovation ?

La question du financement est cruciale, au point qu'elle peut dès le départ disqualifier un sujet de recherche, la difficulté étant de savoir sur quels critères choisir les sujets. Cela dépend des besoins, des logiques d'organisations et des modes de fonctionnement des laboratoires.

Dans l'industrie, le besoin économique sera décisif. Pour Caroline Tardivat, chercheuse à Saint-Gobain, l'innovation est inspirée par l'application : on essaye au départ d'identifier un produit qui soit performant, attire un marché, et qui soit faisable industriellement. L'entreprise a même formalisé le processus d'innovation avec des critères de sélection (coût, propriété industrielle, concurrence, durabilité, cycle de vie, hygiène, santé et environnement, etc.), et il suffit qu'un critère ne soit pas rempli pour que le projet échoue, et ce, à tout stade. Il arrive ainsi qu'un projet soit arrêté à un stade avancé, et il est difficile pour un manager de l'annoncer, tout comme pour un chercheur de l'entendre. Mais quand on sait qu'un projet n'a pas d'avenir, il faut savoir l'arrêter pour réinjecter l'argent sur des projets plus prometteurs : c'est une question de respect, ne serait-ce que pour les financeurs et les contributeurs, ajoute Caroline Tardivat.

Dans le milieu académique, c'est plus variable, et il est intéressant de voir l'impact des politiques scientifiques sur l'innovation. C'est l'objet de l'étude présentée par Jérôme

Aust, chargé de recherche à Sciences Po et spécialiste en finances de l'activité de recherche au Centre de sociologie des organisations. Si les logiques d'organisation sont plurielles, on note globalement un souci de valorisation économique de la connaissance scientifique qui s'est renforcé depuis les années 1970, ainsi qu'une généralisation du *financement sur projet*. Plusieurs évolutions ont été relevées, avec des incidences très fortes sur les possibilités d'innovation. D'une part, on note une division du travail croissante (évitant les conflits d'intérêts) au sein des collectifs de scientifiques associés aux financements : entre prospective, définition des orientations thématiques, sélection des projets et suivi. À cet égard, Alain Fuchs insistait dès l'introduction du colloque sur l'incompatibilité qu'il peut y avoir entre le critère de faisabilité, qui permet de se lancer dans le financement de projets avec le minimum de risques, et des critères favorables à l'émergence, par nature plus risqués, comme l'*interdisciplinarité* (voir plus loin), davantage basée sur un mécanisme collaboratif.

Malgré l'intention d'encourager les projets émergents par des financements sur projets, il y aurait eu un effondrement des taux de réussite par rapport aux années 1960, avec un retournement des logiques de sélection et un renforcement des biais : valorisation des sujets proches des experts et promotion de l'« excellente médiocrité » (privilégier les projets faisables mais non émergents dans un système compétitif). Cependant, on note que les chercheurs peuvent aussi très bien s'adapter au système en articulant les financements, entre recherche exploratoire et appliquée, et que certains champs de recherche repoussent les chercheurs car trop marqués par la valorisation économique.

Il n'en demeure pas moins qu'en toile de fond, la raréfaction des financements publics et les lourdeurs administratives marquent les chercheurs français : « *C'est le problème de la France, il est difficile de trouver des financements, on perd beaucoup de temps* », témoigne Christian Serre, de l'Institut Lavoisier de Versailles. Un processus long, sélectif et peu réactif, témoignent plusieurs chercheurs, dont Claudine Katan, qui mentionne les retards pris en France sur les pérovskites hybrides, pour des raisons administratives (30 à 50 pages de rapports pour des appels à projets), et un parcours du combattant pour le simple recrutement d'un postdoctorant, face à des partenaires étrangers qui ont des outils souples (des projets écrits en deux pages).

Le pari du financement à long terme

Dans la course aux financements, c'est parfois la force de conviction qui fait déclic auprès des financeurs, et « *quand le chercheur est convaincu, il est extrêmement convaincant !* », déclare Caroline Tardivat, racontant l'histoire d'un projet porté par un chercheur qui, au sein de l'unité mixte CNRS/Saint-Gobain, a su allier ses compétences en électrocatalyse avec celles de Saint-Gobain en céramique. Même si les applications restaient encore floues au départ, le projet valait la peine d'être financé sur le long terme, puisqu'il en est sorti un système catalytique innovant, dont la faisabilité a été démontrée, avant d'identifier une application sur les émissions automobiles. Il faut donc savoir laisser la place à l'innovation, on ne peut pas se reposer sur des financements instables, conclut Caroline Tardivat. Pour Claudine Katan, tant que le chercheur cherche à comprendre quelque chose, c'est toujours utile : « *Toutes les expériences, le savoir-faire et les rencontres accumulés au fil des années porteront leurs fruits un jour ou l'autre.* »

Un autre témoignage vient d'Odile Eisenstein, de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (CNRS), qui mentionne une collaboration avec Sanofi, où elle a bénéficié d'un financement à long terme sur un sujet fondamental en chimie théorique, sans enjeu d'application immédiate. Une liberté dont ont aussi bénéficié Christian Serre, travaillant sur les solides hybrides poreux, et Renaud Nicolaÿ du Laboratoire de Matière Molle et Chimie (CNRS/ESPCI ParisTech), qui travaille sur les vitrimères : ces deux structures bénéficiaient d'un cadre relativement libre, sur une thématique donnée, laissant place à la créativité. Julien Nicolas, de l'Institut Galien Paris-Sud (CNRS), est également convaincu qu'il faut encourager la prise de risques et la science exploratoire multi-domaine, « science ouverte » que permettent difficilement les financements orientés vers l'applicatif. Valérie Gabelica met en outre l'accent sur la difficulté à pérenniser un projet, une fois passée la phase d'engouement liée à la nouveauté.

Des défis scientifiques et techniques

L'inspiration et la créativité du chercheur

Au-delà des impératifs financiers, les conférenciers revenaient souvent sur des défis qui restent avant tout scientifiques et techniques. Souvent, une idée originale peu coûteuse, l'ajout d'une liaison chimique, un changement de solvant, le passage d'un électrolyte liquide à un électrolyte solide (dans le cas des pérovskites hybrides par exemple), faisaient toute la différence et permettaient un saut scientifique qualitatif.

On trouve une illustration dans le domaine des polymères, avec les travaux menés par Renaud Nicolaÿ. L'équipe a créé une famille de polymères s'écoulant comme des thermoplastiques mais gardant la solubilité et la stabilité tridimensionnelle des thermodurcissables. La clé réside dans une simple réaction de transestérification permettant une dynamique au sein du matériau, où des liens vont s'échanger entre les chaînes polymères. Les chercheurs se sont lancés le défi de mettre en œuvre différents types de polymères à l'échelle industrielle. Pour les polyamides et le polyuréthane, les liens amides ne permettent pas de transamidification, mais l'ajout astucieux d'une conjugaison a permis des échanges rapides sans besoin de catalyse. Pour le passage aux squelettes carbone-carbone (polyéthylène, plexiglas...), le défi a été relevé en greffant des liens échangeables et en utilisant la réaction de métathèse. Deux idées simples qui permettront à l'équipe de déposer des brevets, avec un projet de start-up en vue.

Une autre prouesse peut être trouvée dans le domaine de la nanomédecine, racontée par Julien Nicolas, en collaboration avec la Faculté de pharmacie de l'Université Paris-Saclay. Il s'agit d'une véritable rupture scientifique qui partait de la simple idée originale qu'a eue un doctorant d'encapsuler des principes actifs hydrophiles, tels que l'anticancéreux gemcitabine, dans des polymères hydrophobes modifiés pour cibler des tumeurs. L'astuce était de faire une prodrogue en greffant réversiblement une molécule hydrophobe lipidique sur le principe actif pour faciliter son encapsulation. Après de longs mois d'échecs et de persévérance, les chercheurs ont testé le squalène, un lipide naturel très compact qui a conduit à un résultat inattendu où ils n'obtenaient pas une population homogène de principe actif encapsulé. De là l'audace a été poussée en testant le conjugué gemcitabine-squalène seul, sans polymère, et un véritable jackpot est tombé, avec des taux de chargement de principe actif battant les records et une activité anticancéreuse extrêmement



Par quel mécanisme ou par quelle alchimie émerge l'innovation ?
© leedsn – Fotolia.com

élevée *in vivo*. La méthode s'est en outre révélée robuste et polyvalente puisqu'elle a été appliquée à d'autres principes actifs anticancéreux, des antiviraux et des antibiotiques. Cette innovation de rupture a généré de nombreuses publications, des brevets et la création d'une start-up, avec à l'horizon une entrée en clinique.

Une nécessaire collaboration entre l'industrie et le milieu académique

L'industrie fait aussi régulièrement face à des défis scientifiques et techniques, liés à des principes actifs, des matériaux, des formulations, de la chimie analytique, etc. Par exemple, Saint-Gobain a été confronté à de nombreuses problématiques scientifiques pour son procédé de fibrage pour faire de la laine de verre : composition du verre, matériaux, thermique du matelas, etc.

Le domaine des procédés reste cependant le parent pauvre de la recherche, constate Caroline Tardivat, un domaine qui souffre d'un manque de publications de haut niveau, alors qu'il subsiste beaucoup de problématiques industrielles très intéressantes et complexes. « *Je milite pour que des gens du milieu académique viennent passer du temps chez nous dans l'industrie car c'est là qu'on voit quels sont les réels problèmes, les réels verrous technologiques. Ce sera un échange très intéressant pour l'industriel qui accède à des compétences scientifiques et pour le chercheur qui aura accès à la « vraie » réalité. C'est un levier d'inspiration* », insiste-t-elle.

Franchir les frontières entre le milieu académique et l'industrie, dans un sens comme dans l'autre, est donc devenu une évidence chez les chercheurs, qui sont aujourd'hui résolument ouverts au croisement des compétences, et même des disciplines. Une aventure qui pourtant ne va pas de soi...

L'interdisciplinarité : croiser les regards pour innover

L'interdisciplinarité est hautement souhaitable, mais n'est pas évidente : c'est l'idée qui ressort de ce colloque, dès son



L'interdisciplinarité est le pari du croisement de regards de chimistes, biologistes, physiciens, philosophes, sociologues, etc.
© Université Paris-Saclay.

introduction par Dominique Massiot : « *On est souvent thématiques dans nos disciplines, voire nos sous-disciplines, qui peuvent être réductrices. Il faut donc prendre un peu de hauteur et de recul et discuter de tous les outils qui devraient servir cette diversité, cette dynamique d'ensemble.* » Défi que s'efforce de relever chaque jour la Mission pour l'interdisciplinarité du CNRS [2], rappelle Alain Fuchs, en faisant des appels à projets souples, en organisant des séminaires et journées thématiques, en incitant à la mobilité pour faire du brassage thématique et géographique, afin de nourrir le collaboratif en plus du compétitif existant. Idée sur laquelle insiste Caroline Tardivat, pour qui il est important d'avoir une culture scientifique large. « *Il faut cultiver l'esprit de tolérance et le goût du pari !* », conclut Alain Fuchs dans son message d'introduction.

Pour Jean-Pierre Llored, docteur en chimie et en philosophie de la chimie, du Linacre College de l'Université d'Oxford, chaque domaine d'expertise a son domaine de compétences, de pertinences et ses limites, et l'ensemble des domaines d'expertise n'embrasse pas la totalité de ce qui est visé : il n'y a aucune visée totalisatrice. Ce qu'on vise, c'est donc l'émergence d'une forme collective d'intelligence qui respecte les différences entre les approches, mais qui n'est pas naïve non plus : il y a des tensions entre ces approches, sans pour autant être un facteur limitant, ajoute-t-il.

L'interdisciplinarité ne va pas de soi

S'il faut effectivement cultiver l'esprit de tolérance et le goût du pari, c'est que l'interdisciplinarité est un travail de longue haleine, réalité soulevée par Jean-Pierre Llored, qui rappelle l'étymologie du mot interdiscipline : *inter*, entre, dans l'entre-deux ; *disciplina*, action d'apprendre, de s'instruire ensemble.

Le fait de travailler ensemble, notamment avec les sciences humaines – sociologie, histoire des sciences, anthropologie, philosophie, épistémologie, etc. –, est effectivement peu valorisé pour des scientifiques, pour qui seuls les articles scientifiques comptent dans leurs évaluations, constate-t-il. Valérie Gabelica note la difficulté pour ceux qui travaillent sur des sujets interdisciplinaires de s'intégrer au niveau local. L'autre difficulté, ajoute-t-elle, est de rester à la fois à la pointe dans sa discipline de cœur et s'informer au plus haut niveau sur ce qui intéresse d'autres personnes. À ce sujet, Odile Eisenstein regrette que bon nombre de publications de chimie théorique ne soient pas lues par des expérimentateurs, et beaucoup de journaux ignorés par la communauté des chimistes. Avant de mentionner des querelles de clochers qui ont pu entacher le domaine de la chimie théorique, entre des partisans de la méthode *ab initio* et des partisans de la méthode de la fonctionnelle de la densité...

Le milieu de la philosophie de la chimie n'est pas en reste, semble-t-il, avec une communauté internationale jeune et déjà très divisée par des querelles de pensées et d'approches de la philosophie, constate Jean-Pierre Llored, qui évoque un fossé existant entre la philosophie dite continentale et la philosophie dite analytique. Division désastreuse pour la pensée, alors que toutes les approches sont des ressources. Et d'ajouter : « *Il est absurde de couper l'arbre avant même qu'il ait poussé.* »

S'instruire ensemble, apprendre à faire de l'hybride...

C'est donc un travail humain, où des liens de confiance doivent s'établir, rappelle Jean-Pierre Llored. Des exemples de collaborations interdisciplinaires nous sont donnés à travers des récits de rencontres, parfois fortuites, en tout cas nourries par une volonté de sortir de sa discipline pour aller plus loin. Odile Eisenstein nous confie sa principale source de satisfaction : « *Quand je me dis qu'il y a quelque chose que j'ai fait qui n'est pas simplement creuser un sillon dans ma propre discipline.* » Pour Claudine Katan, tout réside aussi dans la curiosité, il faut aller vers l'autre, arriver à trouver un langage commun.

Le récit de Julien Nicolas dans le domaine de la nanomédecine nous a donné un exemple de croisement réussi entre différentes disciplines autour de la chimie et de la biologie, l'Institut Galien Paris-Sud étant pluridisciplinaire dans la composition même de l'équipe. Il en est convaincu : « *Quand on travaille sur des sujets de rupture, aux interfaces, on a des gens d'horizons divers, qui ont des regards différents sur un projet commun, ce qui peut être propice à l'innovation.* »

Un autre exemple de collaboration est raconté par Christian Serre, dans le domaine des hybrides cristallisés organiques-minéraux poreux développés par son équipe, qui s'est rapprochée d'une équipe de pharmaciens travaillant sur de l'encapsulation, l'idée étant d'encapsuler des solides hybrides pour des applications biomédicales. Les deux équipes ont surmonté l'obstacle de la biocompatibilité, ce qui a ouvert de nouvelles perspectives, soutenues par des financements français et européens, avec une intégration des projets dans l'industrie.

Pouvait-on imaginer que la philosophie elle-même pouvait nourrir la recherche et s'en nourrir pour faire émerger de l'innovation ? De premiers travaux interdisciplinaires mobilisant la philosophie et la chimie prouvent que l'innovation à la fois scientifique, technique et conceptuelle est rendue possible par ces collaborations. Jean-Pierre Llored mène par exemple des travaux sur l'analyse du cycle de vie, en vue de transposer à la chimie ce qui est réalisé en biologie. Les philosophes tentent d'apporter des éclairages sur les concepts

utilisés et sur les blocages méthodologiques rencontrés quand on passe d'une discipline à l'autre. Des travaux sont menés sur bien d'autres sujets : principe de précaution, risques chimiques, méthodes analytiques, micro-réseaux d'ADN, épistémologie des méthodes QSAR, ainsi que des travaux d'éthique appliquée : « *Il ne s'agit pas d'appliquer à la chimie des travaux éthiques développés ailleurs et qui peuvent être pertinents ailleurs, mais de voir proprement ce que font les chimistes et essayer de développer une éthique appliquée à ces travaux-là, et qui ait un sens pour ces derniers.* » Pour Jean-Pierre Llored, selon la façon dont nous modélisons les matériaux ou une molécule, les raisonnements que nous faisons peuvent bloquer la démarche scientifique, ce qui suggère que les limites de la science ne sont pas simplement scientifiques et technologiques. Un robot, aussi élaboré soit-il, ne remplacera donc pas l'humain...

L'humain au cœur de l'innovation

Les conférenciers ont tous mis l'accent sur l'importance de l'aspect humain dans la recherche : les projets sont portés par des hommes et des femmes avec du talent et des qualités humaines, autant d'ingrédients au cœur du processus d'émergence de l'innovation.

Des qualités humaines et un environnement favorable

Caroline Tardivat n'hésite pas à dire que tout repose sur le chercheur et ses étudiants, avec leurs qualités individuelles, et la clé de voûte d'un projet réussi est une équipe qui travaille bien ensemble, avec beaucoup de travail, d'engagement et de courage. C'est au manager de savoir mettre chacun en situation pour exprimer ses compétences propres : créativité, persévérance, capacité à mener un projet à terme, etc. Elle met également l'accent sur l'importance de la culture scientifique qui doit être large, ainsi que sur le réseau.

Pour Christian Serre, les débuts de carrières sont particulièrement propices à l'innovation car le jeune chercheur est moins parasité par des évaluations. Renaud Nicolaÿ ajoute qu'il est important que les jeunes soient très libres au départ, avant d'être pris par des contraintes qui éloignent le chercheur de ce qui l'a motivé pour faire ce métier, notamment pour les enseignants-chercheurs.

L'expérience de mobilité de Claudine Katan dans des laboratoires de tailles diverses lui permet de se dire très favorable à une diversité d'environnements : « *Le CNRS est riche en termes de diversité de parcours, il faut absolument préserver cela.* » A été soulevé le problème pour la France des chercheurs de talent qui s'expatrient : « *Il faut détecter les jeunes talents avant qu'ils n'aillent exercer à l'étranger, et pour cela les recruter dès le premier postdoc* », pense Julien Nicolas.

L'importance de la communication

Que ce soit pour obtenir des financements, communiquer au sein d'une équipe, en France et à l'étranger, l'importance de la communication revient régulièrement. Entre brevets et articles, en passant par des conférences dans sa propre communauté scientifique ou en dehors, et parfois des interviews dans la presse grand public, la façon de communiquer peut orienter de manière décisive un cheminement de recherche. Christian Serre soulève la question des contraintes qu'il peut y avoir avec les financements sur projets : « *Il faudrait davantage de souplesse, il faut quand même publier des articles.* »

L'équipe de Claudine Katan avait quant à elle engagé une démarche forte de communication auprès des journalistes pour alerter la communauté française sur l'émergence des pérovskites hybrides dans le monde.

On relève un autre retard de la France, en philosophie de la chimie, « *une science qui cherche à être reconnue et qui comme telle doit se démarquer du modèle de la philosophie des mathématiques et celle de la physique [...] Il y a donc là une recherche de légitimité du milieu institutionnel* », alerte Jean-Pierre Llored, dont une partie du travail consiste à nourrir une communauté autour de la philosophie de la chimie, à travers divers moyens de communication : revue internationale *Foundations of Chemistry* dont il est rédacteur en chef adjoint, livres qu'il coordonne [3], colloques internationaux qu'il organise, etc.

Enfin, le sujet de la communication est présent dans le cadre de collaborations, notamment interdisciplinaires, où Valérie Gabelica note l'importance de la proximité géographique. Son projet de recherche l'a amenée à rencontrer des chimistes théoriciens, des physiciens et des biologistes, « *ce qui s'est fait naturellement grâce aux rencontres entre personnes* », en dépit des barrières de langage qui séparent deux disciplines : « *Quand on essaye de faire l'interface entre des disciplines, il faut du temps pour se comprendre.* » C'est aussi pour être au plus près au quotidien avec des personnes ayant besoin d'appliquer les outils en spectrométrie de masse, qu'elle avait développés pendant une quinzaine d'années en Belgique, qu'elle a décidé de venir en France. Une mobilité qu'encourage vivement Odile Eisenstein, pour qui il est hautement souhaitable que les chercheurs parlent de leurs disciplines dans des congrès d'autres disciplines, en témoigne sa propre expérience où ses étudiants ont intégré le laboratoire suite à ses conférences. Un courage de se déplacer et de parler, dit-elle, car s'il est certes important d'avoir la proximité de chercheurs dans sa propre discipline, il faut aussi se diversifier sous peine de « *mourir scientifiquement quand on est isolé* »...

Les histoires d'innovations sont des histoires singulières, avec leur part de hasard

On a évoqué les outils incitatifs, les environnements propices à l'innovation, mais avant tout, « *les histoires d'innovations sont des histoires singulières* », soutient Jérôme Aust. Dans la même idée, Caroline Tardivat qualifie de « *conjonction astrale* » ce concours de circonstances rare qui mène à certaines innovations, en décrivant des travaux réalisés sur des céramiques poreuses, parce que les qualités individuelles étaient là, qu'il y avait une bonne synergie des compétences, un financement sur la durée, et parce qu'il y a eu les bonnes rencontres...

Aussi les échanges des tables rondes ont notamment porté sur la question d'« *être là au bon moment, au bon endroit, avec les bonnes personnes* », pour parler d'un certain facteur chance régulièrement évoqué, entre autres pour allier des compétences complémentaires.

Les bonnes rencontres, c'est aussi une belle histoire que nous raconte Valérie Gabelica, qui titre d'ailleurs sa conférence : « *La spectrométrie des acides nucléiques, une histoire de rencontres* ». Et pour cause, tout a commencé pendant son doctorat dans un laboratoire de spectrométrie de masse, où un lien amoureux s'était noué avec un étudiant en licence qui se trouvait deux étages au-dessus d'elle, dans un laboratoire qui étudiait la biophysique des acides nucléiques. Ils ont eu l'idée d'étudier les acides nucléiques par spectrométrie

de masse, et leurs directeurs leur ont donné leur chance, ce qui a été le départ d'un thème de recherche novateur qui a suscité immédiatement un intérêt dans la communauté scientifique, leur ouvrant de nombreuses collaborations, avec de nouveaux défis.

La recherche, une histoire de cœur ?

Une autre histoire de cœur, c'est aussi la relation du chercheur avec son sujet de recherche, un sujet qu'il porte profondément. Tout peut effectivement commencer avec un coup de cœur pour un sujet. En témoigne Julien Nicolas, qui a décidé de s'orienter vers la vectorisation en assistant à un séminaire sur le sujet. « Pour certaines idées, il faut avoir la passion de cette idée », renforce Valérie Gabelica. L'idée même de paternité d'un sujet de recherche a été mise en avant comme une caractéristique du milieu académique, et pour mieux transmettre un sujet, autant transmettre aussi sa passion. Il faut que le jeune se sente vraiment possesseur de l'idée, et non dépendant, ajoute Odile Eisenstein. On a même parlé d'énergie et d'influx psychologiques liés à la pratique quotidienne de la recherche, et qui durent dans les laboratoires académiques ; la dépossession peut être un véritable déchirement...

De la chimie, de l'humain : l'émergence d'une chimie en tant que science sociale

Comme nous l'ont fait ressentir les conférenciers, l'humain, avec sa pensée, ses sentiments et ses mains habiles à la paillasse, est particulièrement au cœur de la chimie, elle-même interagissant avec la société, les politiques, les financeurs, les consommateurs, etc. Jean-Pierre Llored va jusqu'à dire que la chimie est une « science sociale », en citant Gaston Bachelard pour montrer à quel point elle est ancrée dans la société et comment il conviendrait de l'étudier davantage : « Quand la leçon de choses se donne comme choses, l'acide sulfurique et le sucre, elle est déjà une leçon de choses sociales. De même l'hydrogène et l'oxygène sont à bien des égards, si l'on ose s'exprimer ainsi, des gaz sociaux, des gaz de haute civilisation ! » [4].

Ces aspects sont pris en compte depuis peu en philosophie de la chimie.

En effet, les produits de la chimie peuvent modifier les performances de notre organisme, nous soigner, ou modifier notre vie quotidienne. S'inspirant des travaux de l'ethnologue Leroi-Gourhan, il soutient qu'il y a anthropisation de l'environnement ; la production industrielle transforme l'environnement : « En cette période d'écologisation de la pensée, les symboles humanisent l'environnement, et en retour les corps chimiques peuvent modifier ce que nous sommes et participer à la définition de ce que nous sommes, ce que l'on nomme l'homínisation. » Dans ce contexte, on comprend d'autant mieux la légitimité de réfléchir et de construire une éthique propre à la chimie. Une réflexion est d'ailleurs menée sur la définition de danger d'un produit, une notion loin d'être anodine quand on sait qu'elle définit le champ d'application de REACH, rappelle Jean-Pierre Llored.

Riche en témoignages authentiques, le colloque nous a permis de comprendre, dans une dimension plus humaine, comment peuvent émerger les innovations en sciences, et en particulier dans une science singulière, ouverte et vivante qu'est la chimie. Cette journée en est ressortie passionnante, nous donnant l'occasion rare de nous sentir plus proches des scientifiques. Encore une frontière qui tombe !

Note et références

- [1] <https://chimie.sciencesconf.org>
- [2] www.cnrs.fr/mi
- [3] Dont *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, Cambridge Scholars Publishing, 2013. Un autre ouvrage collectif est prévu courant 2017 aux Éditions Hermann : *La chimie, cette inconnue ?*
- [4] Bachelard G., *Le matérialisme rationnel*, PUF, Paris, 1953.



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

45
Sc
21

Culture
iencesChimie





Mis à disposition
CAPES et
AGRÉGATION
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les

PROGRAMMES

D'ENSEIGNEMENT

Contenu validé par des

CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions scientifiques...

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

Vous pouvez le dire en français...

Une nouvelle liste centrée sur la métallurgie



Vocabulaire des matériaux, métallurgie : liste de termes, expressions et définitions adoptés (NOR : CTNX1609288K)

Termes et définitions

- acier autopatinable

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Synonyme : acier corten (langage professionnel).

Définition : Acier dont on a accru la résistance à la corrosion par l'ajout d'un certain nombre d'éléments permettant la formation, au contact de l'atmosphère, d'une couche protectrice d'oxydes.

Note : Les éléments ajoutés peuvent être le phosphore, le cuivre, le chrome, le nickel ou le molybdène.

Équivalent étranger : cor-ten steel, corten steel, weathering steel.

- à-coup, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Diminution brusque et de faible amplitude de la rigidité d'une éprouvette, due à la propagation instantanée et limitée d'une fissure dans une zone fragile de cette éprouvette au cours d'un essai de détermination de la ténacité d'un matériau.

Équivalent étranger : pop-in.

- amorçage de fissuration

Domaine : Matériaux.

Définition : Première étape de la formation de fissures dans un matériau.

Note : On trouve aussi l'expression « initiation de fissuration », qui est déconseillée.

Voir aussi : écartement de fissure, ouverture de fissure.

Équivalent étranger : crack initiation.

- broyage nanométrique

Domaine : Matériaux.

Définition : Procédé consistant à broyer un matériau cristallin jusqu'à obtenir des grains nanométriques.

Voir aussi : mécanosynthèse.

Équivalent étranger : high-energy milling.

- cermet, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Matériau constitué d'un mélange de céramique et de métal, généralement obtenu par frittage.

Note :

1. Le plus souvent, la phase métallique constitue le liant entre les grains de céramique ; plus rarement, elle peut se trouver sous forme d'inclusions dans une phase céramique.

2. Un cermet peut être constitué de plusieurs métaux et de plusieurs céramiques.

Équivalent étranger : cermet.

- cermet de carbure métallique

L' *Actualité Chimique* a publié dans son numéro de février 2016 une liste de termes généraux de la chimie [1] reprenant le *Journal Officiel* du 19 septembre 2015 [2]. À cette occasion, le dispositif d'enrichissement de la langue française a été présenté, ainsi que la base de données FranceTerme [3], où toutes les définitions peuvent être consultées.

À l'intérieur de ce dispositif, le Collège d'experts de la chimie et des matériaux travaille sur des définitions de termes nouveaux ou absents des dictionnaires usuels, dans un large domaine allant des sciences physiques aux procédés industriels.

Voici la dernière liste de termes, préparée par notre Collège d'experts, focalisée sur les matériaux, et en particulier sur la métallurgie. Cette liste a été publiée au *Journal Officiel* le 7 mai 2016 [4].

Claude Andrieux*

président du Collège d'experts de chimie et des matériaux

* Courriel : claud.andrieux@univ-paris-diderot.fr

[1] Andrieux C., Vous pouvez le dire en français... : la 5^e liste des termes généraux de la chimie, *L'Act. Chim.*, **2016**, 404, p. 8.

[2] <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031183821>

[3] www.culture.fr/franceterme

[4] <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000032496274>

Forme abrégée : cermet-carbure, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Cermet obtenu par frittage d'un carbure métallique et d'un métal.

Note :

1. Le cermet de carbure de tungstène est très utilisé pour la fabrication d'outils d'usinage, en raison de sa dureté élevée.

2. On trouve aussi les expressions « métal dur » et « carbure cimenté », qui sont déconseillées.

Voir aussi : cermet.

Équivalent étranger : cemented carbide, hardmetal.

- **chatoiement**, n.m.

Domaine : Télédétection spatiale-Astronomie.

Définition : Impression visuelle produite par la fluctuation rapide de tavelures provoquées par les variations aléatoires de l'indice de réfraction de l'atmosphère traversée.

Voir aussi : filtre de déchatoiement, multivisée, tavelure.

Équivalent étranger : rapidly fluctuating speckle patterns, speckle.

Attention : Cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 22 septembre 2000.

- **clinchage**, n.m. (langage professionnel)

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Synonyme : assemblage-emboutissage, n.m.

Définition : Procédé d'assemblage de deux tôles minces consistant à les emboutir simultanément entre un poinçon et une matrice pour former un point de jonction par déformation plastique.

Équivalent étranger : clinching.

- **courbe spinodale**

Domaine : Matériaux.

Définition : Courbe délimitant, dans un diagramme de phases, le domaine de composition et de température dans lequel peut se produire une décomposition spinodale.

Voir aussi : décomposition spinodale.

Équivalent étranger : spinodal curve.

- **craquelure**, n.f.

Domaine : Matériaux/Polymères.

Définition : Fissure de petites dimensions qui se forme dans un matériau polymère et dont les parois restent reliées par des filaments.

Équivalent étranger : craze, crazing.

- **cupule**, n.f.

Domaine : Matériaux.

Définition : Creux microscopique observé sur la surface de rupture d'un matériau ductile soumis à une déformation plastique, qui résulte de la croissance et de la jonction de microcavités.

Équivalent étranger : dimple.

- **décomposition spinodale**

Domaine : Matériaux.

Définition : Transformation spontanée sans germination, par fluctuation de composition, d'une phase solide ou liquide en un mélange de deux phases de composition différente.

Note : Dans le cas d'un solide cristallin, les deux phases présentent la même structure cristallographique que la phase initiale.

Voir aussi : courbe spinodale.

Équivalent étranger : spinodal decomposition.

- **déliantage**, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Élimination, par un traitement thermique ou par l'action d'un solvant, du liant présent dans une pièce préalablement obtenue par mise en forme d'un mélange de poudre métallique ou céramique et de liant polymère.

Voir aussi : moulage par injection de poudre.

Équivalent étranger : debinding.

- **écartement de fissure**

Domaine : Matériaux.

Définition : Distance séparant les deux parois d'une fissure, mesurée à une distance du fond de la fissure fixée par convention selon la nature de l'étude.

Voir aussi : ouverture de fissure.

Équivalent étranger : crack tip opening displacement (CTOD).

- **extrusion en canal coudé**

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé à forte déformation consistant à forcer par compression un matériau métallique à passer à travers un coude dont l'angle peut atteindre 90°.

Voir aussi : procédé à forte déformation.

Équivalent étranger : equal-channel angular extrusion (ECAE), equal-channel angular pressing (ECAP).

- **extrusion par choc**

Forme abrégée : extrusion-choc, n.f.

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé de mise en forme de corps creux consistant à faire pénétrer à grande vitesse, dans une matrice, à l'aide d'un poinçon, une ébauche en métal malléable.

Équivalent étranger : impact extrusion.

- **joint de grains**

Domaine : Matériaux.

Définition : Interface, dans un solide cristallin, entre deux cristaux de même structure cristallographique et de même composition, mais d'orientation différente.

Équivalent étranger : grain boundary.

- **mécanosynthèse**, n.f.

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé consistant à broyer ensemble des métaux différents jusqu'à la formation d'un alliage qui n'est pas dans un état d'équilibre thermodynamique.

Note : La mécanosynthèse s'applique également aux céramiques.

Voir aussi : broyage nanométrique.

Équivalent étranger : mechanical alloying.

- **moulage à mousse perdue**

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé de fonderie dans lequel un modèle en mousse de polystyrène de la pièce à réaliser, noyé dans un bac de sable, est remplacé lors de la coulée par du métal fondu.

Note : Le moulage à mousse perdue reprend le principe du moulage à cire perdue.

Équivalent étranger : lost-foam casting.

- **moulage en mottes**

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé de fonderie associant en continu, sur la même chaîne de fabrication, la réalisation de moules en sable sans châssis et la coulée de métal dans ces moules.

Note : On trouve aussi l'expression « procédé Disamatic », qui n'est pas recommandée.

Équivalent étranger : boxless molding (E.-U.), boxless moulding (G.-B.), disamatic molding process (E.-U.), disamatic moulding process (G.-B.).

- **moulage par injection de poudre**

Abréviation : MIP.

Domaine : Matériaux/Métallurgie-Céramique.

Définition : Procédé de fabrication d'une pièce consistant à injecter dans un moule un mélange de poudre métallique ou céramique et de liant polymère, à effectuer le déliantage de la pièce, puis à consolider celle-ci par frittage.

Voir aussi : déliantage.

Équivalent étranger : ceramic injection molding (CIM) (E.-U.) [poudre céramique], ceramic injection moulding (CIM) (G.-B.) [poudre céramique], metal injection molding (MIM) (E.-U.) [poudre métallique], metal injection moulding (MIM) (G.-B.) [poudre métallique], powder injection molding (PIM) (E.-U.), powder injection moulding (PIM) (G.-B.).

- moulage sous pression

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé de fonderie consistant à injecter un métal liquide dans un moule à l'aide d'un piston qui maintient ce métal sous pression au cours de la solidification.

Équivalent étranger : pressure die casting, squeeze casting.

- ouverture de fissure

Domaine : Matériaux.

Définition : Accroissement de la distance entre deux points situés de part et d'autre d'une fissure lorsqu'un effort en écarte les parois.

Voir aussi : amorçage de fissuration, écartement de fissure.

Équivalent étranger : crack opening displacement (COD).

- procédé à forte déformation

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Écrouissage dans lequel le métal est soumis à des déformations plastiques de grande amplitude.

Note :

1. Le procédé à forte déformation permet, après recristallisation, d'obtenir un matériau à taille de grains submicronique dont les propriétés mécaniques sont améliorées.

2. Un exemple de procédé à forte déformation est l'extrusion en canal coudé.

Voir aussi : extrusion en canal coudé.

Équivalent étranger : severe plastic deformation (SPD).

- schoopage, n.m.

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Synonyme : métallisation par projection à chaud.

Définition : Traitement anticorrosion d'une pièce en alliage ferreux consistant à projeter sur sa surface un métal ou un alliage fondu, à l'aide d'un arc électrique ou d'un chalumeau.

Note :

1. Le métal projeté peut être du zinc, de l'aluminium ou du cuivre.

2. Le terme « schoopage » vient du nom de l'inventeur de cette technique, le Suisse Max Ulrich Schoop.

3. On trouve aussi le terme « shoopage ».

Équivalent étranger : hot metal spraying.

- solution solide

Domaine : Matériaux.

Définition : Phase cristalline incluant, dans un réseau cristallin de solvant, un ou plusieurs solutés dans des proportions variables.

Équivalent étranger : solid solution.

- solution solide de substitution

Domaine : Matériaux.

Définition : Solution solide dans laquelle des atomes, des ions ou des molécules de soluté prennent dans la maille cristalline la place d'atomes, d'ions ou de molécules du solvant.

Voir aussi : solution solide.

Équivalent étranger : substitutional solid solution, substitution solid solution.

- solution solide d'insertion

Domaine : Matériaux.

Définition : Solution solide dans laquelle les atomes de soluté se placent dans des sites interstitiels de la maille cristalline du solvant.

Voir aussi : solution solide.

Équivalent étranger : interstitial solid solution.

- soudage par colaminage

Domaine : Matériaux/Métallurgie.

Définition : Procédé consistant à souder deux tôles face contre face en les soumettant ensemble à un laminage à chaud.

Note : Le soudage peut être évité sur certaines parties de la surface des tôles en les isolant par une couche protectrice. Par gonflage de ces parties non soudées, il est alors possible de réaliser des corps partiellement creux, comme par exemple des échangeurs de chaleur.

Équivalent étranger : roll bond.

- tavelure, n.f.

Domaine : Physique-Sciences et techniques spatiales.

Définition : Ensemble de petites taches qui apparaissent sur une image, dues soit à l'observation, à l'aide d'un faisceau cohérent, d'une surface présentant des irrégularités à l'échelle de la longueur d'onde, soit à la propagation d'un rayonnement dans une atmosphère présentant des variations aléatoires d'indice de réfraction ; par extension, chacune de ces petites taches.

Voir aussi : chatoiement.

Équivalent étranger : speckle, speckle pattern.

Table d'équivalence

A - Termes étrangers		
TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
boxless molding (E.-U.), boxless moulding (G.-B.), disamatic molding process (E.-U.), disamatic moulding process (G.-B.)	Matériaux/Métallurgie	moulage en mottes
cemented carbide, hardmetal	Matériaux	cermet de carbure métallique, cermet-carbure, n.m.
ceramic injection molding (CIM) (E.-U.) [poudre céramique], ceramic injection moulding (CIM) (G.-B.) [poudre céramique], metal injection molding (MIM) (E.-U.) [poudre métallique], metal injection moulding (MIM) (G.-B.) [poudre métallique], powder injection molding (PIM) (E.-U.), powder injection moulding (PIM) (G.-B.)	Matériaux/Métallurgie-Céramique	moulage par injection de poudre (MIP)

TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
cermet	Matériaux	cermet , n.m.
clinchng	Matériaux/Métallurgie	clinchage , n.m. (langage professionnel), assemblage-emboutissage , n.m.
cor-ten steel, corten steel, weathering steel	Matériaux/Métallurgie	acier autopatinable , acier corten (langage professionnel)
crack initiation	Matériaux	amorçage de fissuration
crack opening displacement (COD)	Matériaux	ouverture de fissure
crack tip opening displacement (CTOD)	Matériaux	écartement de fissure
craze, crazing	Matériaux/Polymères	craquelure , n.f.
debinding	Matériaux	déliantage , n.m.
dimple	Matériaux	cupule , n.f.
disamatic molding process (E.-U.), disamatic moulding process (G.-B.), boxless molding (E.-U.), boxless moulding (G.-B.)	Matériaux/Métallurgie	moulage en mottes
equal-channel angular extrusion (ECAE), equal-channel angular pressing (ECAP)	Matériaux/Métallurgie	extrusion en canal coudé
grain boundary	Matériaux	joint de grains
hardmetal, cemented carbide	Matériaux	cermet de carbure métallique , cermet-carbure , n.m.
high-energy milling	Matériaux	broyage nanométrique
hot metal spraying	Matériaux/Métallurgie	schoopage , n.m., métallisation par projection à chaud
impact extrusion	Matériaux/Métallurgie	extrusion par choc , extrusion-choc , n.f.
interstitial solid solution	Matériaux	solution solide d'insertion
lost-foam casting	Matériaux/Métallurgie	moulage à mousse perdue
mechanical alloying	Matériaux/Métallurgie	mécanosynthèse , n.f.
metal injection molding (MIM) (E.-U.) [poudre métallique], metal injection moulding (MIM) (G.-B.) [poudre métallique], ceramic injection molding (CIM) (E.-U.) [poudre céramique], ceramic injection moulding (CIM) (G.-B.) [poudre céramique], powder injection molding (PIM) (E.-U.), powder injection moulding (PIM) (G.-B.)	Matériaux/Métallurgie-Céramique	moulage par injection de poudre (MIP)
pop-in	Matériaux	à-coup , n.m.
powder injection molding (PIM) (E.-U.), powder injection moulding (PIM) (G.-B.), ceramic injection molding (CIM) (E.-U.) [poudre céramique], ceramic injection moulding (CIM) (G.-B.) [poudre céramique], metal injection molding (MIM) (E.-U.) [poudre métallique], metal injection moulding (MIM) (G.-B.) [poudre métallique]	Matériaux/Métallurgie-Céramique	moulage par injection de poudre (MIP)
pressure die casting, squeeze casting	Matériaux/Métallurgie	moulage sous pression
rapidly fluctuating speckle patterns, speckle	Téledétection spatiale-Astronomie	chatolement , n.m.
roll bond	Matériaux/Métallurgie	soudage par colaminage
severe plastic deformation (SPD)	Matériaux/Métallurgie	procédé à forte déformation
solid solution	Matériaux	solution solide
speckle, rapidly fluctuating speckle patterns	Téledétection spatiale-Astronomie	chatolement , n.m.
speckle, speckle pattern	Physique-Sciences et techniques spatiales	tavelure , n.f.
spinodal curve	Matériaux	courbe spinodale
spinodal decomposition	Matériaux	décomposition spinodale
squeeze casting, pressure die casting	Matériaux/Métallurgie	moulage sous pression
substitutional solid solution, substitution solid solution	Matériaux	solution solide de substitution
weathering steel, cor-ten steel, corten steel	Matériaux/Métallurgie	acier autopatinable , acier corten (langage professionnel)

B - Termes français		
TERME FRANÇAIS (2)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT ÉTRANGER (1)
acier autopatinable, acier corten (langage professionnel)	Matériaux/Métallurgie	cor-ten steel, corten steel, weathering steel
à-coup , n.m.	Matériaux	pop-in
amorçage de fissuration	Matériaux	crack initiation
assemblage-emboutissage , n.m., clinchage , n.m. (langage professionnel)	Matériaux/Métallurgie	clinchng
broyage nanométrique	Matériaux	high-energy milling
cermet , n.m.	Matériaux	cermet
cermet de carbure métallique, cermet-carbure , n.m.	Matériaux	cemented carbide, hardmetal
chatoiement , n.m.	Téledétection spatiale-Astronomie	rapidly fluctuating speckle patterns, speckle
clinchage , n.m. (langage professionnel), assemblage-emboutissage , n.m.	Matériaux/Métallurgie	clinchng
courbe spinodale	Matériaux	spinodal curve
craquelure , n.f.	Matériaux/Polymères	craze, crazing
cupule , n.f.	Matériaux	dimple
décomposition spinodale	Matériaux	spinodal decomposition
déliantage , n.m.	Matériaux	debinding
écartement de fissure	Matériaux	crack tip opening displacement (CTOD)
extrusion-choc , n.f., extrusion par choc	Matériaux/Métallurgie	impact extrusion
extrusion en canal coudé	Matériaux/Métallurgie	equal-channel angular extrusion (ECAE), equal-channel angular pressing (ECAP)
extrusion par choc, extrusion-choc , n.f.	Matériaux/Métallurgie	impact extrusion
joint de grains	Matériaux	grain boundary
mécanosynthèse , n.f.	Matériaux/Métallurgie	mechanical alloying
métallisation par projection à chaud, schoopage , n.m.	Matériaux/Métallurgie	hot metal spraying
moulage à mousse perdue	Matériaux/Métallurgie	lost-foam casting
moulage en mottes	Matériaux/Métallurgie	boxless molding (E.-U.), boxless moulding (G.-B.), disamatic molding process (E.-U.), disamatic moulding process (G.-B.)
moulage par injection de poudre (MIP)	Matériaux/Métallurgie-Céramique	ceramic injection molding (CIM) (E.-U.) [poudre céramique], ceramic injection moulding (CIM) (G.-B.) [poudre céramique], metal injection molding (MIM) (E.-U.) [poudre métallique], metal injection moulding (MIM) (G.-B.) [poudre métallique], powder injection molding (PIM) (E.-U.), powder injection moulding (PIM) (G.-B.)
moulage sous pression	Matériaux/Métallurgie	pressure die casting, squeeze casting
ouverture de fissure	Matériaux	crack opening displacement (COD)
procédé à forte déformation	Matériaux/Métallurgie	severe plastic deformation (SPD)
schoopage , n.m., métallisation par projection à chaud	Matériaux/Métallurgie	hot metal spraying
solution solide	Matériaux	solid solution
solution solide de substitution	Matériaux	substitutional solid solution, substitution solid solution
solution solide d'insertion	Matériaux	interstitial solid solution
soudage par colaminage	Matériaux/Métallurgie	roll bond
tavelure , n.f.	Physique-Sciences et techniques spatiales	speckle, speckle pattern
(1) Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.		
(2) Les termes en caractères gras se trouvent dans la partie « Termes et définitions ».		

Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau

Guillaume Jeanmairat

Résumé Une théorie de la fonctionnelle de la densité classique qui permet un traitement implicite de la solvation en milieu aqueux est formulée. Dans cette méthode, l'énergie libre de solvation est exprimée comme une fonctionnelle de la densité classique du solvant. La minimisation de cette fonctionnelle permet d'accéder aux propriétés énergétiques et structurales de solvation avec une précision comparable à des calculs de dynamique moléculaire tout en étant plus rapide de trois à quatre ordres de grandeur. Cette fonctionnelle est ensuite utilisée pour étudier de petits solutés apolaires et les interactions de l'eau avec une argile et une protéine.

Mots-clés Solution aqueuse, théorie fonctionnelle de la densité moléculaire, soluté apolaire, argile, protéine.

Abstract A molecular density functional theory to study solvation in water

A classical density functional theory that can be used to study the solvation of any solute in water is presented. The theory is based on the fact that the solvation free energy of a solute embedded in the solvent can be expressed as a functional of the solvent density. It is possible to access to the solvent structure and to the solvation free energy by minimizing this functional. The results are comparable to those obtained by using molecular dynamics, while being faster by 3 to 4 orders of magnitude. The applicability of the method is then illustrated by studying the solvation of small non polar solutes, and interactions of water with a clay and a protein.

Keywords Aqueous solutions, molecular density functional theory, apolar solute, clay, protein.

Le solvant choisi pour solubiliser des espèces chimiques influe fortement sur la stabilité et la réactivité de ces espèces. De ce fait, il est indispensable de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la mise en solution. Cette étude est possible par des mesures expérimentales, notamment spectroscopiques, mais également par des méthodes théoriques qui permettent de compléter ou de clarifier les observations expérimentales.

Les études théoriques sont généralement réalisées dans le cadre de la physique statistique, le plus souvent en utilisant des méthodes numériques dites de solvant explicite [1]. Dans ces méthodes, l'ensemble des espèces contenues dans la solution est décrit au niveau atomique par des modèles de molécule interagissant au travers d'un champ de forces. Il faut ensuite échantillonner l'espace des phases, c'est-à-dire générer l'ensemble des positions et des vitesses accessibles pour les particules du système. Lorsque l'espace des phases est correctement échantillonné, il devient possible de calculer des observables macroscopiques, telle l'énergie libre de solvation, par des moyennes thermodynamiques. Il existe deux principales méthodes pour générer les configurations : les simulations Monte Carlo (MC) et les simulations de dynamique moléculaire (MD). Notons que si l'espace des phases est entièrement visité, les résultats obtenus sont exacts pour les modèles de champs de forces choisis.

Cependant, l'utilisation des méthodes de solvant explicite pour l'étude de la solvation de solutés complexes, tels que des molécules d'intérêt biologique ou des matériaux, présente un coût computationnel élevé, parfois de plusieurs

centaines de milliers d'heures de temps équivalent processeur. Ceci peut s'expliquer par la nécessité de générer un très grand nombre de configurations pour que l'espace des phases soit visité de la manière la plus exhaustive possible, afin d'obtenir des moyennes thermodynamiques d'une grande précision. Une autre raison est la nécessité d'utiliser un grand nombre de molécules de solvant – jusqu'à plusieurs centaines de milliers – pour atteindre une description réaliste du système soluté-solvant. L'utilisation systématique des méthodes explicites est donc limitée par ces considérations et les systèmes les plus complexes restent à ce jour hors de portée. De plus, le prix de l'heure de calcul sur un supercalculateur comme OCCIGEN au GENCI est d'environ 5 centimes d'euros, et le coût financier et énergétique de ces méthodes est donc également important.

En revanche, dans les méthodes de solvant implicite, le solvant est décrit avec moins de détails et il n'est plus nécessaire d'évaluer les interactions individuelles entre molécules de solvant. C'est donc une alternative moins coûteuse. Par exemple, l'une des méthodes les plus utilisées pour représenter le solvant lorsque le soluté est décrit par des calculs de chimie quantique est le modèle du continuum polarisable (« polarizable continuum model » ou PCM), où le solvant est simplement représenté par un milieu diélectrique polarisable continu. La précision de la description du solvant est en revanche bien moins bonne qu'avec des méthodes de solvant explicite. Dans PCM, le continuum ne contient plus d'information sur la nature moléculaire du solvant et donnera des résultats approchés pour les énergies libres de solvation.

De plus, toute information sur les propriétés structurales de la solvation est perdue.

Nous présentons dans la suite de cet article une autre méthode de solvant implicite mais d'une précision comparable aux méthodes explicites : la théorie fonctionnelle de la densité moléculaire (MDFT).

La théorie fonctionnelle de la densité moléculaire

La théorie MDFT est une théorie de la fonctionnelle de la densité classique (cDFT). De manière générale, les cDFT sont des théories dans lesquelles un liquide, dans notre cas le solvant, est décrit par une densité tridimensionnelle ρ , représentant le nombre moyen de molécules de solvant en un point de l'espace. Il est prouvé que lorsque ce liquide est placé en présence d'une perturbation modélisée par un champ extérieur, il existe une fonctionnelle unique de la densité de solvant [2]. Cette fonctionnelle atteint son minimum pour la densité d'équilibre du liquide, et à ce minimum, la fonctionnelle est égale au grand potentiel du système. Ce grand potentiel, Θ , est directement relié à l'énergie libre, $\mathcal{F}$, par la relation :

$$\Theta = \mathcal{F} - \mu N$$

où μ est le potentiel chimique du liquide et N le nombre de particules de liquide.

Dans le cadre de la MDFT appliquée à l'eau à 25 °C, le solvant est un liquide de densité homogène $\rho_0 = 0,0033$ molécules par $\text{\AA}^3$, qui, sous l'effet d'une perturbation due au soluté, atteint une densité d'équilibre inhomogène ρ . Comme le solvant peut être une molécule non sphérique, ce qui est le cas pour la molécule d'eau, la densité de solvant dépend à la fois de la position $\mathbf{r}$, mais également des orientations des molécules Ω . Ainsi, en minimisant la fonctionnelle, il est possible d'accéder directement à l'énergie libre de solvation, mais également à la densité de solvant à l'équilibre thermodynamique, fonction qui contient toute l'information sur la structure de solvation. Cette méthode permet donc d'accéder aux mêmes informations concernant l'équilibre thermodynamique que les simulations de solvant explicite, tout en remplaçant le problème complexe de l'échantillonnage d'un espace à 6^N dimensions par un problème plus simple de minimisation fonctionnelle, ce qui la rend bien plus efficace numériquement.

Cependant, bien que l'on sache que la fonctionnelle exacte existe, celle-ci reste inconnue. La clé de l'utilisation de cette méthode réside donc dans la formulation d'une approximation correcte de la fonctionnelle (voir encadré).

Des fonctionnelles d'excès ont été proposées pour l'étude de la solvation dans des solvants simples, comme l'acétonitrile ou le fluide de Stockmayer qui est un modèle constitué d'un site Lennard-Jones et d'un dipôle ponctuel. Nous avons proposé une fonctionnelle d'excès adaptée à l'eau pour le modèle dit SPC/E constitué d'un site Lennard-Jones sur l'atome d'oxygène et des trois charges partielles sur chacun des atomes de la molécule [3-5]. Dans ce cas précis de modèle de solvant possédant un seul site Lennard-Jones, la fonctionnelle d'excès peut se réécrire comme dépendant de deux champs fonctions des coordonnées spatiales, de la densité moyenne de particules $n(\mathbf{r})$ et de la densité de polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$.

L'écriture de cette fonctionnelle fait intervenir le facteur de structure S et les composantes transverse χ_T et longitudinale χ_L des susceptibilités diélectriques [3].

La fonctionnelle de la densité moléculaire

De manière générale, on peut décomposer cette fonctionnelle comme la somme de trois termes :

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}_{\text{ext}}[\rho] + \mathcal{F}_{\text{exc}}[\rho] \quad (1)$$

Le premier terme, dit idéal, est un terme purement entropique dont l'expression est connue :

$$\mathcal{F}_{\text{id}}[\rho] = k_B T \int \left[\rho(\mathbf{r}, \Omega) \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{r}, \Omega)}{\rho_0} \right) - (\rho(\mathbf{r}, \Omega) - \rho_0) \right] d\mathbf{r} d\Omega \quad (2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann égale à $1,38064852 \text{ J K}^{-1}$ et T la température en K.

Le second terme, dit extérieur, est causé par la perturbation, dans notre cas le soluté :

$$\mathcal{F}_{\text{ext}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}, \Omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \Omega) d\mathbf{r} d\Omega \quad (3)$$

où V_{ext} est le potentiel extérieur créé par le soluté.

Généralement, on représente le soluté par un ensemble de sites chargés interagissant avec le solvant au travers d'un potentiel électrostatique et par des sites Lennard-Jones, modélisant les interactions de van der Waals et de répulsions entre particules.

Enfin le troisième terme, appelé terme d'excès, représente les interactions entre molécules de solutés. On ne connaît pas pour ce terme une expression générale qui puisse être utilisée pratiquement lors de la minimisation de la fonctionnelle. Il est donc nécessaire de proposer des approximations à la fois physiquement pertinentes et qui puissent être utilisées lors d'une minimisation numérique.

L'utilisation de cette fonctionnelle permet de calculer la structure de l'eau à l'équilibre thermodynamique autour d'un soluté quelconque ainsi que l'énergie libre de solvation de ce soluté. Le facteur de structure et les susceptibilités longitudinale et transverse doivent être connus pour utiliser la théorie, mais ceux-ci peuvent être déterminés expérimentalement ou calculés par des simulations de dynamique moléculaire. On insiste sur le fait qu'il est suffisant de déterminer ces différentes fonctions de corrélation une seule fois pour le solvant pur à une densité donnée. Il suffit donc de connaître un jeu de trois fonctions par solvant pour pouvoir étudier la solvation de n'importe quel soluté dans ce solvant.

Résultats sur des solutés apolaires

L'objectif suivant est de tester ce modèle en comparant les informations obtenues pour des solutions aqueuses de quelques solutés variés avec les données résultant de modèles de dynamique moléculaire. En effet, comme on utilise des modèles de champs de forces, il est plus pertinent pour ces modèles de comparer les résultats à ceux exacts obtenus par MD qu'à des résultats expérimentaux. La figure 1 à gauche montre la comparaison des résultats pour les énergies libres que nous avons calculées [5-6] par MD en noir et par MDFT en rouge en fonction des résultats obtenus par MD pour les six premiers alcanes linéaires et trois atomes de gaz rares (Ne, Ar, Kr). L'accord entre les deux méthodes est très bon puisque les croix représentant les calculs MDFT sont très proches des barres d'incertitude de la méthode MD. La figure 1 à droite présente la fonction de distribution radiale entre les atomes de carbone d'une molécule d'éthane et l'atome d'oxygène du solvant en rouge par MDFT et en noir par MD. Cette fonction mesure la probabilité de trouver un atome d'oxygène à une distance donnée de l'atome de carbone, et elle renseigne donc sur la structure de solvation. Là encore, l'accord est excellent. La méthode MDFT est donc à même de prédire les énergies libres et structures de

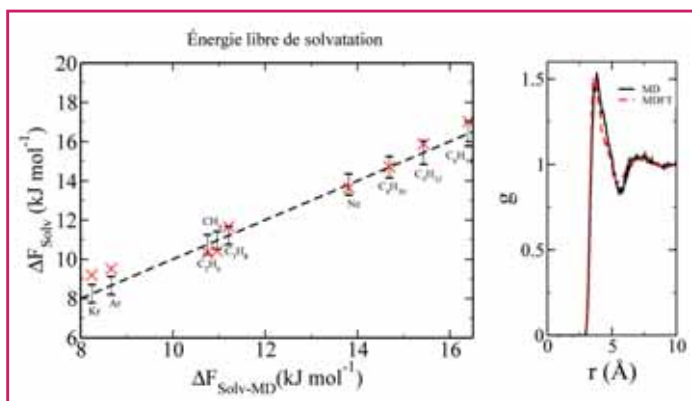


Figure 1 - Comparaison entre les résultats obtenus par MD [9-10] en noir et par MDFT en rouge pour la solvation de solutés apolaires dans l'eau. À gauche : énergie libre de solvation en kJ mol^{-1} pour trois gaz rares (Ne, Ar, Kr) et les six premiers alcanes linéaires. La droite en tirets avec ses barres d'incertitude représente les résultats obtenus par MD. À droite : fonction de distribution radiale entre les atomes de carbone de la molécule d'éthane et les atomes d'oxygène de l'eau.

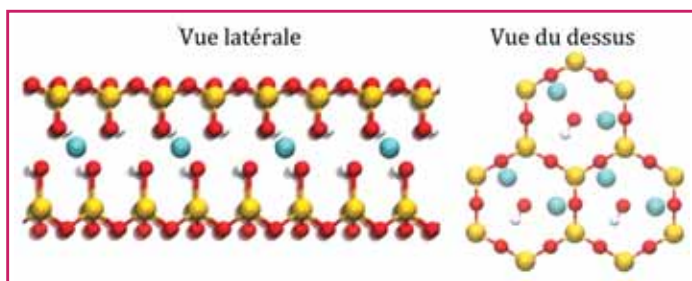


Figure 2 - Vues latérale et zénithale des feuillets de pyrophyllite. Les atomes de silicium sont en jaune, d'aluminium en bleu, d'oxygène en rouge et d'hydrogène en blanc.

solvation des solutés neutres avec la même précision que la MD, son atout principal étant que le même calcul est 10 000 fois plus rapide, typiquement de une minute sur un ordinateur portable.

Interactions eau/argile, eau/protéine

Après avoir montré que la théorie MDFT donnait des résultats cohérents pour de petits solutés neutres, nous allons nous intéresser à des solutés plus complexes, constitués de plus d'un millier d'atomes et possédant des sites chargés.

Les argiles sont des matériaux d'un grand intérêt économique. Par exemple, il est envisagé de stocker des déchets nucléaires dans des sous-sols argileux. Il est donc nécessaire de bien comprendre l'interaction de ces matériaux avec les eaux de pluie pour évaluer la perméation du solvant et des ions radioactifs stockés dans ces matrices. Nous avons étudié par la méthode MDFT l'interaction entre l'eau et l'argile pyrophyllite [7], dont la structure est présentée sur la figure 2.

Il est possible d'obtenir des informations très précises sur les propriétés structurales et orientationnelles du solvant, en bon accord avec les simulations moléculaires menées sur le même système. On peut obtenir, par exemple, des surfaces d'isodensité comme sur la figure 3, qui renseignent sur la structure tridimensionnelle de la solvation. En analysant, en parallèle à cette carte, les informations sur l'orientation des molécules de solvant données par le champ de polarisation, on en conclut qu'un faible nombre de molécules d'eau sont adsorbées aux centres des hexagones avec l'atome

d'oxygène pointant fortement vers l'interface avec l'argile. On observe ensuite une seconde couche de solvation avec des molécules adsorbées au-dessus des atomes de silicium, les atomes d'oxygène pointant cette fois globalement vers l'extérieur de la surface. On observe enfin une troisième couche de solvation plutôt située au-dessus des atomes d'oxygène de la pyrophyllite sans ordre préférentiel. Ainsi, par un calcul MDFT ne durant que 20 minutes, on obtient une excellente caractérisation de la solvation de cette argile, là où un calcul de MD nécessite environ 1 000 heures [7].

La MDFT a également été utilisée pour étudier les interactions de l'eau avec la protéine lysozyme (figure 4) [6].

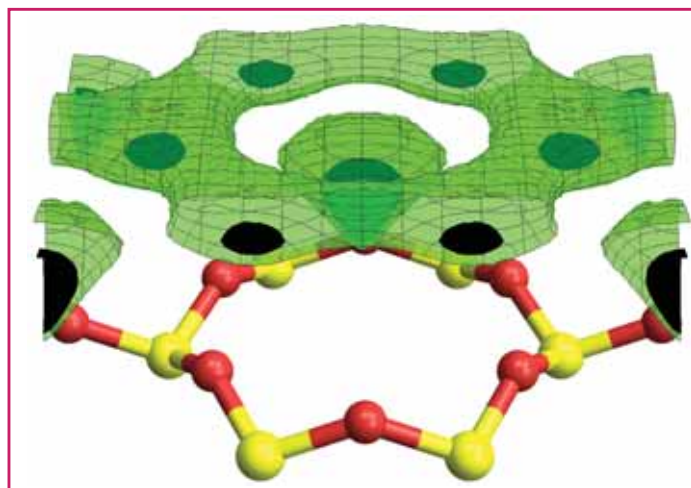


Figure 3 - Surfaces d'isodensité de l'eau, avec $n(r) = 2$ (en vert) et 4 (en noir). La structure de la pyrophyllite est représentée en hexagone pour aider à la visualisation. Les atomes d'oxygène sont en rouge, de silicium en jaune. On observe deux zones de très fortes densités de l'eau (en noir) au centre de l'hexagone et au-dessus des atomes de silicium, et une zone de forte densité (en vert) essentiellement au-dessus des atomes d'oxygène.

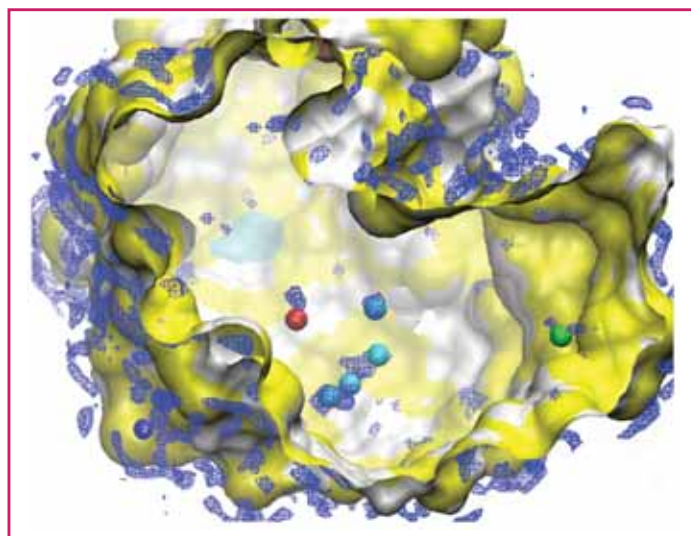


Figure 4 - Vue de l'intérieur de la protéine lysozyme dans la représentation SURF. Les molécules d'eau visibles par cristallographie sont représentées par des sphères de différentes couleurs pour chacune des trois différentes cavités de la protéine. Les surfaces de haute densité obtenues par MDFT sont représentées par un maillage bleu et se situent à des positions en accord avec les molécules observées par cristallographie. On remarque également d'autres zones de hautes densités, celles-ci se trouvent à l'extérieur de la protéine et correspondent à la première couche de solvation.

Ces interactions de l'eau avec des molécules biologiques sont omniprésentes dans le milieu vivant où elles jouent un rôle important dans les réactions. Il a été possible de confirmer, dans quatre cavités internes de la protéine, la présence d'eau qui avait été précédemment observée par des mesures de diffraction [8]. Sur la *figure 4*, on observe en effet des zones (en bleu) de densités importantes correspondant à l'eau, là où sont observées expérimentalement des molécules d'eau internes.

Une telle étude serait impossible à ce jour par des méthodes de simulation, car l'entrée et la sortie des molécules d'eau à l'intérieur de la protéine requièrent des dépliements et des repliements de la protéine qui ne sont pas observables par MD, l'échelle de temps de ces mouvements étant encore hors de portée par ces techniques. La force de la méthode MDFT réside ici dans le fait que l'équilibre thermodynamique est atteint par minimisation fonctionnelle et non par un échantillonnage mené grâce à une dynamique.

Conclusion

Une nouvelle formulation d'une théorie de la fonctionnelle de la densité classique qui permet l'étude de la solvation en milieu aqueux est présentée. Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une précision comparable à ceux obtenus en utilisant des méthodes de solvant explicite tout en étant 1 000 à 10 000 fois plus rapide. Cette efficacité numérique permettra notamment d'effectuer des études systématiques. Des recherches sont actuellement menées afin de permettre l'utilisation de la MDFT pour décrire le solvant dans des calculs de chimie quantique décrivant le soluté. L'avantage est une description plus représentative du solvant que les modèles implicites utilisés actuellement dans ces méthodes.

Références

- [1] Boutin A., Vuilleumier R., De Boltzmann aux expériences « *in silico* », *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 61.
- [2] Evans R., The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids, *Adv. Phys.*, **1979**, 143, p. 28.
- [3] Jeanmairet G., Levesque M., Vuilleumier R., Borgis D., Molecular density functional theory of water, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 619.
- [4] Jeanmairet G., Levesque M., Borgis D., Molecular density functional theory of water describing hydrophobicity at short and long length scales, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139, p. 154101.
- [5] Jeanmairet G., Levesque M., Sergiievskiy V., Borgis D., Molecular density functional theory for water with liquid-gas coexistence and correct pressure, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142, p. 154112.
- [6] Jeanmairet G., Une théorie de la fonctionnelle de la densité pour la solvation dans l'eau, Thèse de doctorat, Paris 6, **2014**, arXiv: 1408.7008.
- [7] Jeanmairet G., Marry V., Levesque M., Rotenberg B., Borgis D., Hydration of clays at the molecular scale: the promising perspective of classical density functional theory, *Molec. Phys.*, **2014**, 112, p. 1320.
- [8] Wilson K.P., Malcolm B.A., Matthews B.W., Structural and thermodynamic analysis of compensating mutations within the core of chicken egg white lysozyme, *J. Biol. Chem.*, **1992**, 167, p. 10842.
- [9] Ashbaugh H.S., Kaler E.W., Paulaitis M.E., Hydration and conformational equilibria of simple hydrophobic and amphiphilic solutes, *Biophys. J.*, **1998**, 75, p. 755.
- [10] Guillot B., Guissani Y., A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, p. 8075.



Guillaume Jeanmairet a reçu le **Prix de thèse 2015 de la division de Chimie physique de la SCF**. Il a soutenu sa thèse à l'École Normale Supérieure* sous la direction de Daniel Borgis.

* École Normale Supérieure - PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Université Paris 6, CNRS UMR 8640 PASTEUR, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris.
Courriel : guillaume.jeanmairet@upmc.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

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

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2012
- ◆ Pour les abonnés : 2013 → 2017



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...	Espace Collège Programmes Liens intéressants	Espace Lycée Enquêtes Programmes...	Documents thématiques Autour de la classification périodique Métrologie...
--	---	--	---

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

L'industrie chimique française optimiste pour l'avenir... sous conditions

Séverine Bléneau-Serdel

L'industrie chimique en France emploie aujourd'hui près de 160 000 personnes dans 3 200 entreprises. Elle génère un chiffre d'affaires de 75 milliards d'euros, avec un solde positif de la balance commerciale excédentaire de plus de 5 milliards d'euros. Elle occupe ainsi le deuxième rang des producteurs en Europe derrière l'Allemagne (332 000 emplois dans 3 200 entreprises, 144 Md€ de chiffre d'affaires) et le sixième au niveau mondial.

En 2016, elle a maintenu le cap malgré un contexte peu propice, marqué notamment par la grève au printemps dans les raffineries qui a eu des répercussions importantes sur la production de la chimie de base et le ralentissement global de la croissance mondiale. Début novembre, l'Union des Industries Chimiques (UIC) prévoyait une croissance en volume de + 1 % sur l'année pour l'ensemble des secteurs (chimie minérale, chimie organique, spécialités chimiques et savons, parfums et produits d'entretien), du même ordre que 2015, avec un secteur des spécialités chimiques très dynamique, nourri par l'innovation. L'emploi devrait se montrer stable.

Le secteur est donc bien sorti de la tempête qui a suivi la crise de 2008, mais il pourrait faire beaucoup mieux dans les quinze années à venir. C'est ce qui ressort de l'étude prospective « Chimie 2030 » réalisée par le cabinet Advancy à la demande de l'UIC et de la Direction Générale des Entreprises entre autres, et dont les résultats ont été présentés à la presse le 8 novembre dernier par Pascal Juéry, président de l'UIC depuis fin mai.

60 000 emplois en perspective à l'horizon 2030

Pour Pascal Juéry, « *La chimie est une industrie du futur, qui innove, tournée résolument vers l'avenir, en phase avec les défis de la société. Elle va pouvoir fournir des solutions durables pour accompagner les mutations technologiques qui s'annoncent [matériaux de pointe, allégés, stockage de l'énergie, etc.].* » Le potentiel de croissance du secteur au niveau mondial apparaît donc très élevé, de l'ordre du doublement des volumes sur la période 2015-2035. Pour que l'industrie chimique française participe pleinement à cette expansion, il est nécessaire de « *créer un cadre favorable à l'investissement productif et à l'émergence des innovations.* »

L'UIC a ainsi présenté une série de mesures, issues de l'étude réalisée, pour améliorer la compétitivité de ce secteur, compétitivité qui reste fragile. Si ce scénario est suivi, c'est 60 000 emplois qui seraient potentiellement créés et une croissance annuelle de 2,5 % (contre 0,7 % en moyenne depuis quinze ans) qui serait atteinte dans les quinze prochaines années, assure la fédération.



La plateforme Chemparc dans le bassin industriel de Lacq (64).

Quatre leviers majeurs proposés pour accélérer la croissance

L'étude d'Advancy démarre avec l'identification des principaux atouts de l'industrie chimique en France, sources de croissance et de performance pour l'ensemble de la filière :

- un gain de compétitivité lié à une bonne intégration entre la chimie amont et les segments intermédiaires, notamment sur les plateformes chimiques, et à une conjoncture favorable des coûts de l'énergie ;
- de nombreuses filières d'excellence dans les matériaux (polyamides, filières composites, silicones, catalyseurs, fluorés, polymères haute performance...), les filières de spécialité (phénol, méthionine, thiochimie...), les actifs pharmaceutiques, les actifs cosmétiques et la chimie du végétal (agro-industriels leaders mondiaux, nombreuses start-up...) ;
- une dynamique de la recherche et de l'innovation dans le pays, mettant en avant l'excellence de la recherche académique, la formation de haut niveau des ingénieurs et chercheurs, et un écosystème dynamique d'entreprises de technologie innovantes.

Les faiblesses pointées sont la fiscalité complexe et instable du système français, qui freine les investissements, un écart de compétitivité pour l'accès à l'énergie (chaleur, gaz, électricité), une filière recyclage en retard sur de nombreux pays voisins, une inflation de la réglementation en France (en particulier par rapport aux règles déjà imposées par l'Europe), et enfin un déficit d'investissements de croissance et de projets innovants.

Pour libérer le potentiel de croissance à l'horizon 2030, onze leviers d'actions ont été proposés, regroupés en quatre grands ensembles : la compétitivité, les investissements, les programmes de ruptures et les actions filière (voir *tableau*).

Compétitivité	
1	Assurer un accès durablement compétitif aux sources d'énergie : chaleur, gaz, électricité
2	Simplifier l'accès aux dispositifs existants de soutien à l'investissement en France et en Europe
3	Limiter toute surréglementation au niveau français et renforcer les actions offensives au niveau européen
Investissements	
4	Soutenir les projets industriels visant à explorer de nouvelles voies synthétiques
5	Accélérer le développement des filières aval biosourcées et poursuivre la structuration de la filière chimie du végétal
Programmes de rupture	
6	Soutenir la création de filières de performance innovantes
7	Mettre en œuvre un plan usine chimique du futur : flexibilisation des outils de production, moyens de simulation et plateforme numérique
Actions filière	
8	Développer une offre de formation attractive et cohérente avec les besoins actuels et futurs des industriels
9	Faciliter l'accès à l'innovation pour les TPE-PME et harmoniser les guichets de financement de l'innovation
10	Poursuivre l'amélioration de l'attractivité des plateformes chimiques (mutualisation et intégration)
11	Renforcer l'attractivité du site « France » auprès des groupes internationaux et des investisseurs étrangers

Les onze leviers d'actions identifiés par Advancy pour accélérer la croissance de l'industrie chimique en France.

Parmi ces propositions d'action, quatre leviers majeurs ont été mis en avant par Pascal Juéry.

Le développement des plateformes industrielles, élément clé de la compétitivité

En France, l'industrie chimique s'appuie sur dix-sept plateformes industrielles identifiées, situées dans des zones peu urbanisées et classées SEVESO. Ces unités regroupent des industriels de la chimie, leurs sous-traitants et leurs fournisseurs, qui peuvent ainsi mutualiser un certain nombre de leurs besoins et réduire significativement les investissements et les coûts de fonctionnement. Parmi elles, on dénombre la bio-raffinerie de Bazancourt-Pomacle en Champagne-Ardenne, Chalampé en Alsace, Chemesis dans la Région Grand Est, Chemparc dans le bassin industriel de Lacq (64), Fos-Lavera-Berre dans les Bouches-du-Rhône, Grenoble Chemical Park, Lamotte dans l'Oise et Les Roches-Roussillon en Rhône-Alpes. Un mouvement est entamé dans d'autres sites pour se constituer également en plateforme, notamment au Havre.

L'UIC propose de renforcer l'attractivité de ces plateformes pour qu'elles deviennent les principaux vecteurs de croissance de l'industrie chimique dans les années à venir. Pour cela, il s'agit notamment de pouvoir mutualiser les tâches administratives, de créer des réglementations applicables à l'unité dans son ensemble et non plus pour chaque site, par exemple pour constituer un dossier SEVESO « global ». Des avancées ont été faites ces dernières années, mais ce n'est pas encore suffisant selon la fédération.

Une réglementation simplifiée

La fédération appelle par ailleurs à simplifier et à harmoniser la réglementation existante, en limitant toute surréglementation au niveau français par rapport aux règles déjà imposées par l'Europe. D'après les témoignages recueillis parmi les adhérents de l'UIC, par l'investissement financier et en temps qu'elle implique, cette surréglementation est un frein à l'innovation et à l'investissement pour de nombreuses PME notamment. L'UIC préconise également de renforcer les actions offensives au niveau européen.

Un accès durablement compétitif aux sources d'énergie

L'industrie chimique est fortement consommatrice d'énergie (électricité, gaz, chaleur) et de matières premières. S'estimant désavantagée face notamment à l'industrie chimique allemande, qui bénéficie de mécanismes de soutien de l'État plus favorables en ce qui concerne l'accès à la chaleur, et à l'industrie chimique américaine qui a accès au gaz à moindre coût, elle appelle à limiter l'écart de compétitivité par un « accès durablement compétitif » aux sources d'énergie.

Le soutien au développement de filières innovantes

De nombreuses innovations voient le jour en France, notamment dans les secteurs des polymères haute performance, des matériaux composites et de la chimie du végétal, mais souvent, leur production se fait ensuite à l'étranger. La fédération appelle donc à attirer cet investissement en France, pour transformer la recherche en emplois et en production.

L'UIC a l'intention de faire entendre la voix de l'industrie chimique dès que les candidats à l'élection présidentielle de mai 2017 seront identifiés. Elle se donne pour mission de leur présenter ces leviers d'actions comme pistes de réflexions concrètes afin de placer l'industrie, en particulier la chimie, au cœur des débats et de « pouvoir transformer les atouts réels en investissements réels. »



Séverine Bléneau-Serdel est rédactrice en chef adjointe de *L'Actualité Chimique**.

* Société Chimique de France, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : bleneau@lactualitechimique.org

Un procédé catalytique pour une production industrielle de nanotubes de carbone

Genèse et perspectives d'évolution vers le graphène

Julien Beausoleil, Brigitte Caussat, Patrick Delprat, Christophe Haunold et Philippe Serp

Résumé Des spécialistes de catalyse, de matériaux et du génie chimique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (Université de Toulouse) ont mis au point un procédé catalytique de production de nanotubes de carbone. Une collaboration nouée avec la société Arkema a alors permis de développer rapidement le procédé et de le faire évoluer pour le rendre facilement extrapolable à l'échelle industrielle. Courant 2011, il a été transposé avec succès par Arkema sur une unité industrielle particulièrement sécurisée qui permet une capacité de production de 400 t/an. Enfin, il a été récemment démontré que la grande flexibilité de ce procédé permet également d'envisager la synthèse catalytique de poudre de graphène à faible nombre de feuillets. Cette collaboration exemplaire entre une entreprise d'envergure internationale et des laboratoires académiques démontre que l'innovation, le développement économique et la compétitivité industrielle peuvent clairement bénéficier de la recherche publique et des apports de la science.

Mots-clés Nanotubes de carbone, catalyse, lit fluidisé, nanomatériaux, graphène.

Abstract A catalytic process to produce carbone nanotubes at industrial scale: origin and perspectives towards graphene

Experts in catalysis (Coordination Chemistry Laboratory), materials (Inter University Centre for Research and Materials Engineering) and chemical engineering (Chemical Engineering Laboratory) of the University of Toulouse have developed a catalytic process for producing carbon nanotubes. A knotted collaboration with Arkema then allowed to rapidly develop and evolve the process and to make it easily extrapolated to an industrial scale. During 2011, the process has been implemented successfully by Arkema on a particularly secure industrial unit, which allows a production capacity of 400 tons by year. Finally, it was recently demonstrated that the flexibility of this process allows to consider the catalytic synthesis of few layer graphene powder. This exemplary collaboration between a major international company and academic laboratories demonstrates that innovation, economic development and industrial competitiveness can clearly benefit from public research and the contributions of science.

Keywords Carbon nanotubes, catalysis, fluidized bed, nanomaterials, graphene.

Il y a vingt-cinq ans, un article publié dans la revue *Nature* par un chercheur japonais de NEC Corporation, Sumio Iijima, attirait rapidement l'attention de la communauté scientifique [1]. Il y était décrit l'observation « accidentelle » par microscopie électronique d'un sous-produit de synthèse des fullerènes se présentant sous la forme de structures tubulaires de carbone de quelques nanomètres de diamètre et jusqu'à un micromètre de long. Si durant de nombreuses années la découverte des nanotubes de carbone (CNT, pour « carbon nanotubes ») fut attribuée à S. Iijima, deux articles parus dans le journal *Carbon* ont décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone [2-3].

Aujourd'hui, nous trouvons autour de nous :

- des CNT naturels : des CNT ont ainsi été retrouvés dans des carottages de glace datant de 10 000 ans [4] ; l'activité volcanique pourrait être à l'origine de cette production [5-6] ;

- des CNT anthropiques, c'est-à-dire non intentionnellement produits mais qui sont le résultat d'une activité humaine. Des nanotubes ou nanofilaments de carbone sont produits non intentionnellement dans l'industrie chimique dans certaines réactions impliquant des hydrocarbures ou du monoxyde de carbone et des catalyseurs [7] ; ils viennent alors empoisonner le catalyseur. La présence de nanotubes de carbone provenant de la combustion automobile a également été récemment avancée [8] ;

- et des CNT volontairement produits du fait de leurs propriétés spécifiques liées à leur structure.

Le point commun à ces synthèses chimiques, naturelles ou pas, est la présence concomitante d'une source de carbone et d'un catalyseur métallique portés à des températures relativement élevées.

Il reste néanmoins vrai que les écrits d'Iijima en 1991 ont généré un intérêt sans précédent pour les CNT (*figure 1*)

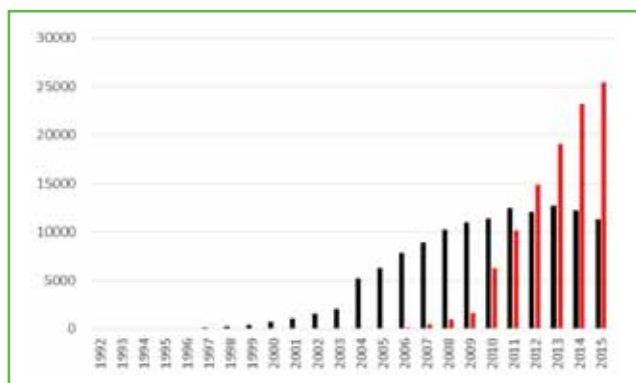


Figure 1 - Nombre d'articles parus chaque année avec le terme « carbon nanotubes » (noir) et « graphene » (rouge) dans leur titre (source : Web of Science).

et ont depuis alimenté d'intenses recherches dans le domaine des nanotechnologies. Ainsi depuis 1992, plus de 133 000 publications scientifiques et 16 000 brevets portant sur les nanotubes de carbone sont parus.

La structure des CNT (*figure 2*) peut être décrite simplement à partir de celle du fullerène C_{60} découvert en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley [9], qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. En coupant en deux parties égales le C_{60} et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure, on peut construire le C_{70} et le C_{80} . En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé, et avec plusieurs centaines d'atomes, on obtient un nanotube de carbone monofeuillet ou SWCNT (« single walled carbon nanotubes »). La structure d'un SWCNT peut ainsi être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par un demi-fullerène. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. Les CNT peuvent également présenter une structure de type multi-feuillets concentriques ; on parle alors de MWCNT (« multi walled carbon

nanotubes »). Les CNT constituent donc une famille de nanomatériaux carbonés qui peuvent différer de par le nombre de feuillets et donc le diamètre, mais également par leur hélicité.

Très rapidement, il s'est avéré que cette structure particulière conférait aux CNT des propriétés mécaniques, électriques, électroniques ou thermiques exceptionnelles à bien des égards [10]. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois un excellent module de Young (module d'élasticité), bien supérieur à celui de l'acier, tout en étant extrêmement légers et flexibles. La contrainte à la rupture des CNT a été mesurée à 45 GPa ce qui est très supérieur à l'acier (2 GPa) ou au kevlar (3,5 GPa). Du point de vue électrique, les SWCNT ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques, soit semi-conducteurs en fonction de leur hélicité [11]. La conductivité électrique des CNT est largement supérieure à celle du cuivre. Une conductivité thermique très élevée est également obtenue. Il est toutefois important de noter que ces propriétés exceptionnelles sont conditionnées par l'absence de défaut structurel, et que les propriétés des CNT manufacturés sont très souvent inférieures aux valeurs théoriques. Il n'en reste pas moins que de telles propriétés ouvrent de réelles possibilités d'applications dans de nombreux domaines.

Les CNT représentent un formidable progrès pour aider à répondre à des enjeux forts comme l'allègement des matériaux dans le transport automobile ou l'aéronautique, en vue de la diminution de la consommation des carburants, tout en répondant au cahier des charges en termes de propriétés mécaniques. De par leur excellente propriété de conductivité électrique, les CNT vont permettre d'augmenter l'aspect sécurité dans le domaine des conduites transportant des fluides en dissipant les charges électriques qui peuvent s'accumuler dans les matériaux constituant les conduites. Cet aspect d'excellente conductivité électrique est également exploité commercialement dans le domaine des batteries de différentes technologies afin d'en augmenter leurs performances : puissance améliorée et augmentation de la durée de vie. On peut citer l'application des cathodes dopées CNT par exemple. Dans le domaine des revêtements, peintures

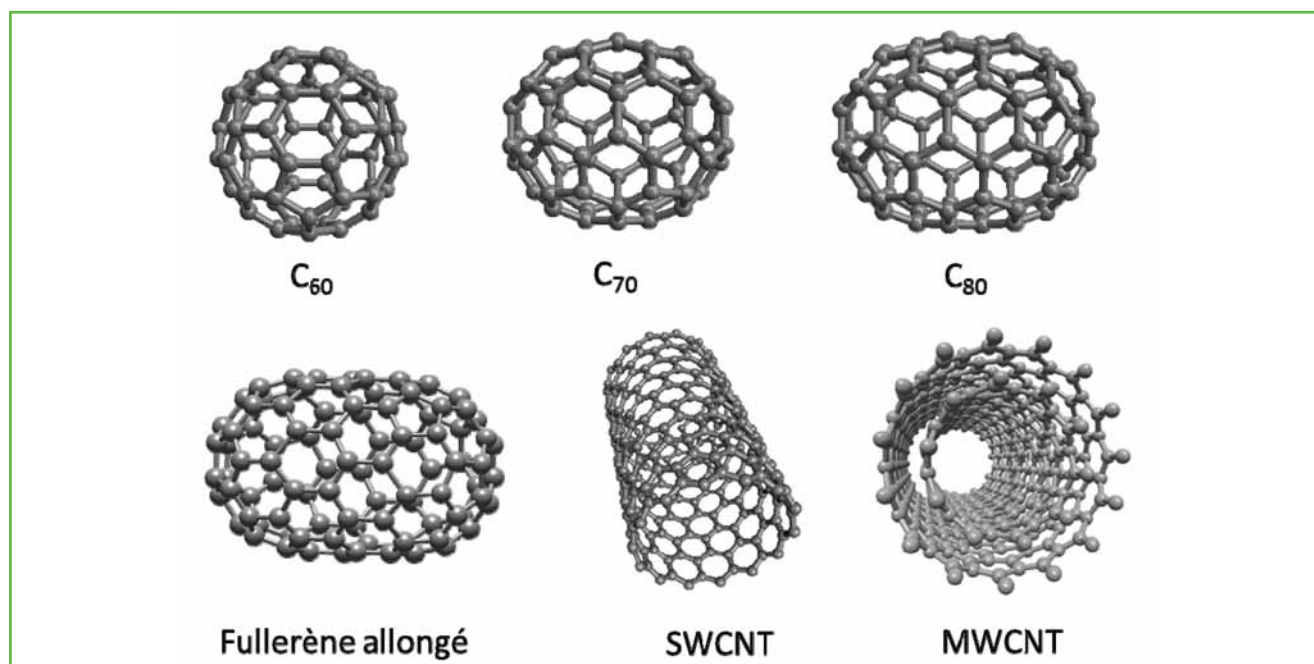


Figure 2 - Structure des fullerènes et nanotubes de carbone.

ou coatings, les CNT, en fonction de leur taux d'utilisation, peuvent contribuer à améliorer la tenue aux UV, les performances mécaniques, voire les propriétés d'anticorrosion. Dans le domaine des élastomères, de par leur taux de charge bien plus faible que d'autres charges conductrices électriques traditionnelles, les CNT permettent la mise au point de nouveaux matériaux conducteurs électriquement, voire d'améliorer les performances de matériaux existants avec des compromis propriétés, conductivités électriques et mécaniques différents.

Découverte et pré-développement du procédé

En 1999, des spécialistes de catalyse et de matériaux de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) – P. Serp et P. Kalck du Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères (LCCFP), aujourd'hui au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS, C. Vahlas et R. Feurer du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) – ont mis au point une voie de synthèse particulièrement performante de CNT multi-parois par CCVD (« catalytic chemical vapor deposition ») en lit fluidisé, utilisant des catalyseurs pulvérulents de fer sur alumine poreuse et de l'éthylène comme source de carbone. Un réacteur en quartz de 2 cm de diamètre était alors utilisé. Dans le but d'accroître la productivité du procédé et d'optimiser ses conditions de fonctionnement, le LCCFP a fait appel début 2001 aux compétences d'un autre laboratoire de l'INPT, le Laboratoire de Génie Chimique (LGC, B. Caussat et J.-P. Couderc). Grâce à un soutien de l'ANVAR, deux changements d'échelle successifs du procédé ont alors été réalisés au LGC par la mise au point de deux réacteurs en acier de 5 et 16 cm de diamètre [12]. Les photographies de ces différents réacteurs sont données en *figure 3*. La productivité du procédé est ainsi passée en moins de deux ans de 3 g/h à plus de 300 g/h, plaçant ainsi l'INPT en position dominante au plan international. Dès 2002, la société Arkema a noué un partenariat avec l'INPT en vue d'évaluer l'intérêt de ce procédé pour produire des CNT multi-parois.



Figure 3 - Réacteurs de CCVD en lit fluidisé de 2, 5 et 16 cm de diamètre de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Comme schématisé sur la *figure 4*, le procédé de CCVD en lit fluidisé consiste à mettre en contact dans une colonne cylindrique verticale, la poudre catalytique avec le gaz réactif à pression atmosphérique. Un brassage intense de la poudre par le gaz est alors assuré, qui génère d'excellents transferts de chaleur et de matière entre la poudre et le gaz, ce qui permet d'atteindre une productivité et une sélectivité optimales du catalyseur. Le mélange gazeux est constitué d'éthylène,

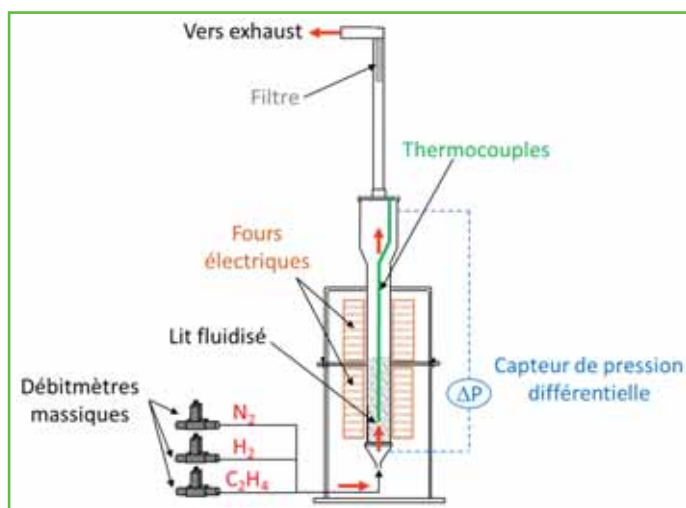


Figure 4 - Représentation schématisique du procédé de CCVD en lit fluidisé.

d'hydrogène et d'azote dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques. Un four résistif cylindrique permet de chauffer le réacteur par ses parois externes à des températures comprises entre 500 et 700 °C. Plusieurs thermocouples sont placés dans un doigt de gant vertical sur l'axe central du réacteur afin de mesurer la température à différentes hauteurs dans le lit de poudre. Un capteur de pression différentielle permet de contrôler la qualité de la fluidisation tout au long du dépôt. Ce paramètre et les différentes températures du lit sont en effet enregistrés en temps réel par un système d'acquisition. Dans des conditions appropriées de température, débit de gaz et pression partielle en réactif, les CNT croissent sous la forme d'enchevêtrements tridimensionnels à partir et autour des grains de catalyseur, comme illustré sur la *figure 5a*.

Notons que la technologie de fluidisation gaz-solide est très utilisée et bien maîtrisée en génie chimique, et particulièrement dans l'industrie pétrochimique depuis plusieurs décennies. La particularité du procédé de CCVD en lit fluidisé développé ici tient à ses températures élevées, qui impactent le type d'acier et le mode de chauffe du réacteur. De plus, ce procédé permettant de produire en masse des nanomatériaux, des protocoles de sécurité drastiques ont été mis en place dans les laboratoires pour éviter toute dissémination des CNT lors de leur manipulation et des phases de chargement/déchargement des réacteurs.

La production de CNT par les différents catalyseurs évoqués ci-après a été étudiée dans un réacteur en acier de 5 cm de diamètre. La première génération de catalyseur a été produite par dépôt de fer sur de la poudre d'alumine poreuse par CVD en lit fluidisé à partir de vapeurs de fer pentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ [13]. Pour ce catalyseur, l'influence des paramètres opératoires clés sur le rendement du procédé, sa sélectivité, l'efficacité catalytique et les caractéristiques des CNT formés, a été étudiée [14]. Il a été montré qu'au-delà de 650 °C, le procédé perd en productivité et en sélectivité mais produit des CNT de plus forte surface spécifique, car probablement avec moins de défauts intra-tubes. La productivité maximale obtenue pour ce catalyseur est de 0,6 $\text{g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$, avec une excellente sélectivité pour produire des CNT multi-parois (pas de suie et peu de nanoparticules de fer encapsulées), et avec une légère désactivation du catalyseur au bout de 75 min. Dès 5 minutes de dépôt, des CNT de longueur micronique et de diamètre proche du diamètre final apparaissent (*figure 5a*),

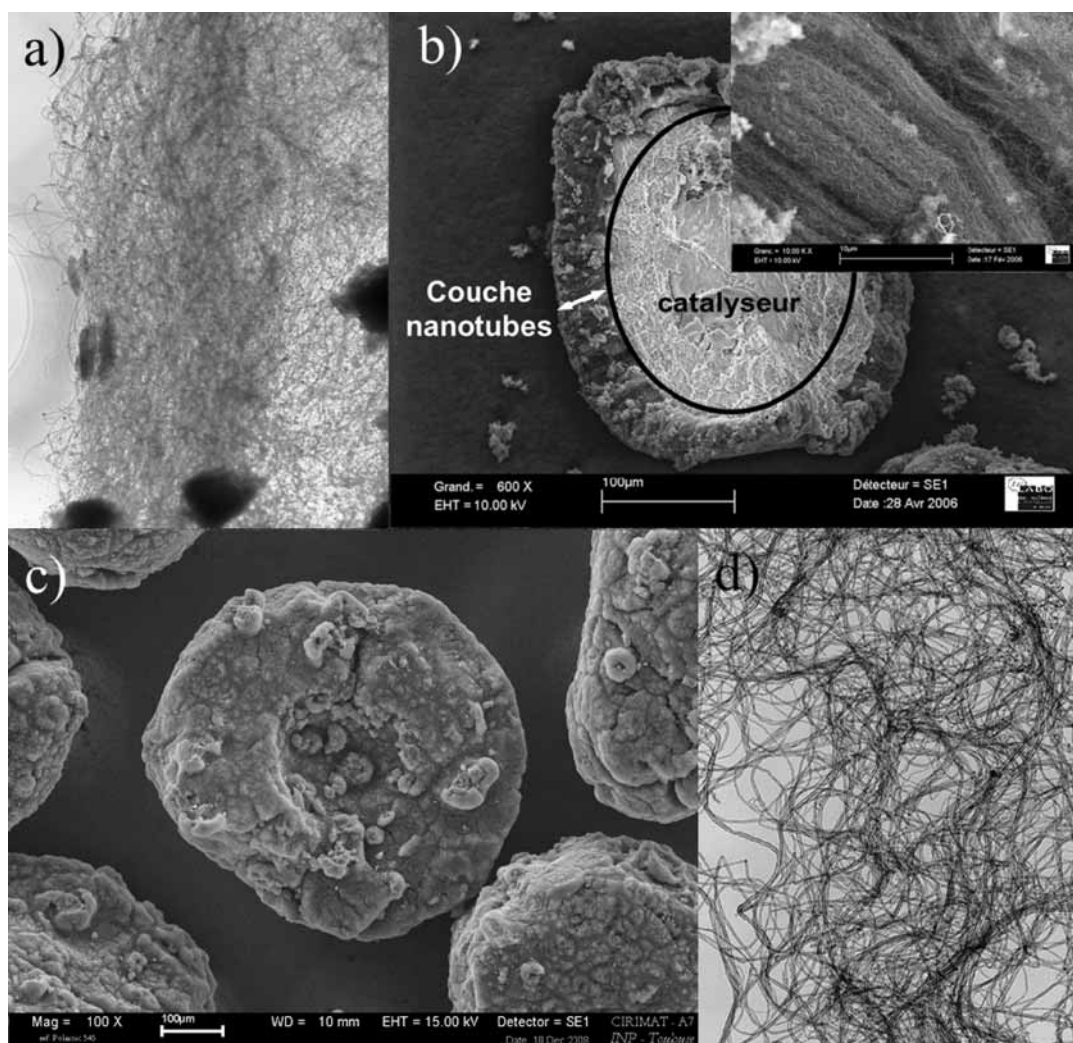


Figure 5 - Micrographes des CNT multi-parois produits par (a) la 1^{ère} génération, (b) la 2^e génération, et (c) et (d) la 3^e génération de catalyseur.

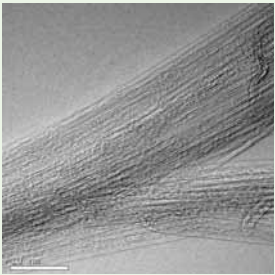
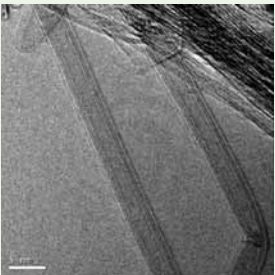
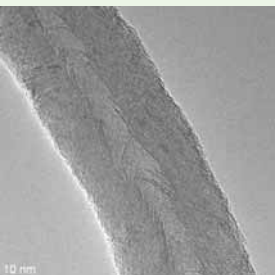
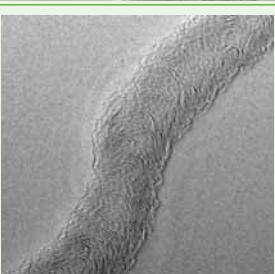
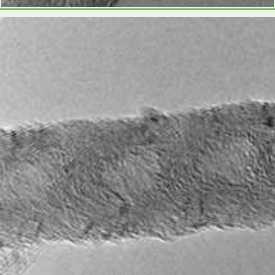
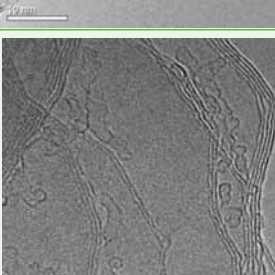
ce qui tendrait à montrer que les cinétiques de nucléation/croissance sont très rapides et que la croissance démarre par la paroi externe. La formation des CNT engendre une élévation spectaculaire de la hauteur de lit fluidisé et une baisse concomitante de la vitesse au minimum de fluidisation, avec la durée de dépôt. Ceci est lié au fait que la masse volumique des poudres diminue très fortement au cours de la synthèse, du fait de la formation des CNT sous forme d'enchevêtrements poreux autour des particules de catalyseur. Lorsque le procédé opère en mode discontinu, cette évolution nécessite un contrôle affiné des paramètres de fluidisation et du procédé en général.

Dans le but d'accroître les performances du catalyseur, une deuxième génération de catalyseur de fer sur poudre d'alumine poreuse a été mise au point à partir de vapeurs de ferrocène $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ par CVD en lit fluidisé, puis elle a été testée par CCVD en lit fluidisé pour produire des CNT toujours à partir d'éthylène dilué dans de l'hydrogène et de l'azote [15]. La productivité maximale obtenue pour ce catalyseur est de $2,7 \text{ g}_{\text{carbone}}/\text{g}_{\text{cata}}$, avec une excellente sélectivité en CNT multi-parois et sans désactivation du catalyseur jusqu'à 120 min. Ces CNT présentent la particularité de croître alignés perpendiculairement à la surface de la poudre catalytique jusqu'à 90 min de dépôt, comme illustré sur la figure 5b. Au-delà de 90 min, les CNT croissent sous forme

d'enchevêtrements tridimensionnels, comme pour la première génération de catalyseur. La production de CNT alignés n'avait alors été observée que sur substrats plans, avec de très faibles masses et pour des applications très différentes de celles visées par l'INPT (nanoélectronique essentiellement). Le fait de synthétiser des CNT alignés sur poudre permet de produire en forte quantité des CNT de longueur contrôlée et non enchevêtrés, ce qui présente un certain nombre d'avantages en termes de contrôle des propriétés d'usage, par exemple pour des applications en tant que nano-charges dans des polymères. Un brevet a donc été déposé en 2008 conjointement par l'INPT, le CNRS et Arkema [16].

L'intérêt présenté par cette deuxième génération de catalyseur a motivé une analyse approfondie du procédé de synthèse de CNT par CCVD en lit fluidisé. Une analyse de la composition chimique des effluents de sortie du réacteur a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse afin de mieux comprendre les phénomènes réactionnels en jeu. Du méthane et de l'éthane ont été détectés pour toutes les conditions testées. L'éthane participe à la formation des CNT au-delà de 650°C , alors que le méthane s'est révélé inactif sur toute la plage de température testée ($550\text{--}750^\circ\text{C}$). De nombreuses données expérimentales ont été obtenues en mesurant l'influence de la température du lit, des pressions

Tableau I - Nanomatériaux carbonés produits par la technique de CCVD.

Matériau Conditions/Productivité [Réf.]	Micrographe
SWCNT Catalyseur : FeMo/Al ₂ O ₃ Gaz : Ar/H ₂ /CH ₄ T = 900 °C Productivité : 0,1 g _{carbone} /g _{cata} [21]	
DWCNT Catalyseur : FeMo/Al ₂ O ₃ Gaz : Ar/H ₂ /CH ₄ faible pression partielle de H ₂ T = 900 °C Productivité : 0,1 g _{carbone} /g _{cata} [22]	
CNF Catalyseur : CoFe ₂ O ₄ Gaz : N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₄ T = 450 °C Productivité : 3,5 g _{carbone} /g _{cata} [23]	
CNF Catalyseur : Ni/Al ₂ O ₃ Gaz : N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₄ T = 600 °C Productivité : 4,6 g _{carbone} /g _{cata} [24]	
CNT-Nx Catalyseur : AlFeCoO ₄ Gaz : Ar/H ₂ /acétonitrile T = 650 °C Productivité : 7 g _{carbone} /g _{cata} [25]	
FLG Catalyseur : CoFe ₂ O ₄ Gaz : N ₂ /H ₂ /C ₂ H ₄ T = 650 °C Productivité : 10 g _{carbone} /g _{cata} [26]	

partielles d'entrée en éthylène et en hydrogène et du pourcentage massique de fer du catalyseur, sur la production de CNT, d'éthane et de méthane. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été mis en équation par le biais de réactions chimiques et de lois cinétiques apparentes [17]. Ces lois ont été implémentées dans un modèle de réacteur à lit fluidisé afin de disposer d'un outil numérique d'optimisation et d'aide au changement d'échelle du procédé [18]. Ce modèle correspond à la résolution de bilans matières par espèce gazeuse, incluant les phénomènes de transfert diffusif et convectif, de l'entrée jusqu'à la sortie du lit fluidisé. Il permet de prédire l'évolution temporelle de la masse de CNT formés, de la hauteur et de la densité du lit, du diamètre moyen des particules, de la vitesse minimale de fluidisation et des fractions molaires en éthylène, hydrogène, éthane et méthane, sur la plage opératoire couverte par l'étude expérimentale [17]. Il permet donc un pilotage précis du procédé en vue d'optimiser sa productivité. Le modèle a aussi été utilisé pour simuler divers changements d'échelle du procédé. Les simulations ont montré que la productivité en CNT pouvait atteindre 8 kg/h dans un réacteur de 45 cm de diamètre opérant en mode semi-continu. Cela correspond à environ 74 tonnes/an de CNT multi-parois produits de façon sélective. L'intérêt du procédé de CCVD en lit fluidisé pour produire industriellement des CNT a donc ainsi été démontré.

Une troisième génération de catalyseur a été mise au point à partir d'un procédé de préparation maîtrisé par Arkema, dans le but d'augmenter fortement la productivité catalytique. Il s'agit de catalyseurs bimétalliques fer-molybdène qui ont permis de produire des CNT multi-parois enchevêtrés autour des poudres de catalyseur (figure 5c) avec une productivité de 31 g_{carbone}/g_{cata}. Cette découverte a fait l'objet de deux dépôts de brevet en 2010 [19-20]. Ces catalyseurs ont permis le développement par Arkema d'une unité de production préindustrielle, comme détaillé au paragraphe suivant. La dernière génération de catalyseur mise au point au LCC permet aujourd'hui d'atteindre des productivités de 75 g_{carbone}/g_{cata}, tout en gardant une excellente sélectivité.

Un intérêt majeur de ce procédé est également de pouvoir préparer différents types de nanotubes ou de nanofibres de carbone en changeant soit le catalyseur, soit la source de carbone, soit les conditions opératoires, soit une combinaison de ces paramètres (voir tableau I). Il nous a ainsi été possible de produire sélectivement des SWCNT [21] ou des DWCNT (« double-walled CNT ») [22] à partir de méthane à 900 °C sur des catalyseurs FeMo/Al₂O₃. Les productivités obtenues dans ce cas restent néanmoins faibles (0,1 g_{carbone}/g_{cata}). L'utilisation de catalyseur CoFe₂O₄ permet de produire des nanofibres de carbone de 30-60 nm de diamètre de façon très sélective à partir d'éthylène à 450 °C, avec des productivités de 3,5 g_{carbone}/g_{cata} [23]. Des nanofibres de plus petit diamètre (10 nm) peuvent quant à elles être produites avec des productivités similaires à partir de catalyseurs Ni/Al₂O₃ et d'éthylène à 600 °C [24]. L'utilisation d'acétonitrile comme source de carbone et d'azote permet la synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote sur des catalyseurs à base d'aluminium, de fer et de cobalt, avec des productivités de 7 g_{carbone}/g_{cata} [25]. Un tel dopage permet de moduler les propriétés physiques et chimiques des CNT [26]. En effet, l'azote incorporé dans un environnement graphitique possède à la fois des propriétés de donneur (à cause de l'électron supplémentaire par rapport au carbone) et des propriétés d'accepteur car il est plus électronégatif que le carbone. Enfin, nous avons récemment démontré que ce procédé

pouvait être étendu à la synthèse catalytique de poudre de graphène à faible nombre de feuillets (FLG, pour « few layer graphene ») à partir d'éthylène sur des catalyseurs de type ferrite de cobalt à 650 °C [23, 27].

Un projet coopératif FUI « GRAPULE-2 » (GRephène : Applications et Production indUSTRIELLE), officiellement lancé en mars 2015, s'est fixé comme objectif de développer un procédé industriel de fabrication de graphène à bas coût et de haute qualité. Le procédé est basé sur cette technologie de synthèse innovante par CVD en réacteur lit fluidisé, respectueuse de l'environnement et avec des exigences d'hygiène et sécurité. Cette technologie présente de nombreux avantages (uniformité des particules, des gradients de température, capacité à fonctionner en continu, respect de l'environnement) par rapport aux autres procédés de synthèse, comme le procédé par exfoliation dont l'impact environnemental est critiquable. Le consortium GRAPULE-2 regroupe huit partenaires dont deux PME (Bouchillou, Ceradrop), deux grands groupes industriels (Arkema, PPG Coatings), deux plateformes technologiques (CANOE et CTTC) et deux laboratoires académiques du CNRS (CRPP, LCC), qui couvrent l'ensemble de la chaîne de valeur depuis le futur producteur de graphène, les formulateurs de produits semi-finis, jusqu'aux applicateurs finaux.

Industrialisation du procédé

C'est au cours de l'année 2002 que le projet « Nanotubes de Carbone » débute chez Arkema, alors encore Atofina. À l'époque, l'objectif est d'évaluer le potentiel de cette curio-

sité de laboratoire, notamment en tant qu'alternative au noir de carbone conducteur. Les premiers résultats applicatifs sont prometteurs et Arkema accélère alors son développement dans le domaine en lançant la construction d'un pilote de laboratoire de 25 cm de diamètre pour 1 m de haut dès 2004 (figure 6). L'objectif est alors de pouvoir assurer une production de CNT suffisante pour accompagner une demande en forte croissance.

Plusieurs études sont alors initiées afin de donner une réalité industrielle au matériau. Tout d'abord, les équipes de recherche feront évoluer le catalyseur historique de l'INPT à base de fer pentacarbonyl, hautement toxique, pour un catalyseur préparé à partir de nitrate de fer et d'alumine suivant un procédé d'imprégnation, facilement extrapolable à l'échelle industrielle [28]. Ce nouveau catalyseur produit alors jusqu'à 20 g_{carbone}/g_{cata} et reste encore utilisé aujourd'hui. En parallèle, le procédé de synthèse « batch » en réacteur lit fluidisé évolue vers un procédé continu plus cohérent avec une production industrielle de masse. Le catalyseur est désormais injecté de façon continue par impulsion au cœur du lit fluidisé tandis que les CNT sont soutirés à chaud et en continu, soit par débordement via un piquage en partie haute du réacteur (figure 6), soit par le fond du réacteur [29]. Le rythme des injections et la vitesse de soutirage influent alors directement sur le temps de séjour des CNT, et par conséquent sur leur pureté et leurs caractéristiques physiques (diamètre des agglomérats, densité apparente). Un compromis est alors nécessaire afin d'avoir le produit le plus pur possible tout en restant utilisable en termes d'applications sur des outils de transformation de la matière de type extrudeuse,



Figure 6 - a) Le pilote continu de CCVD en lit fluidisé pour la synthèse de CNT de 25 cm de diamètre, et b) l'unité industrielle Arkema de production de Graphistrength C100.

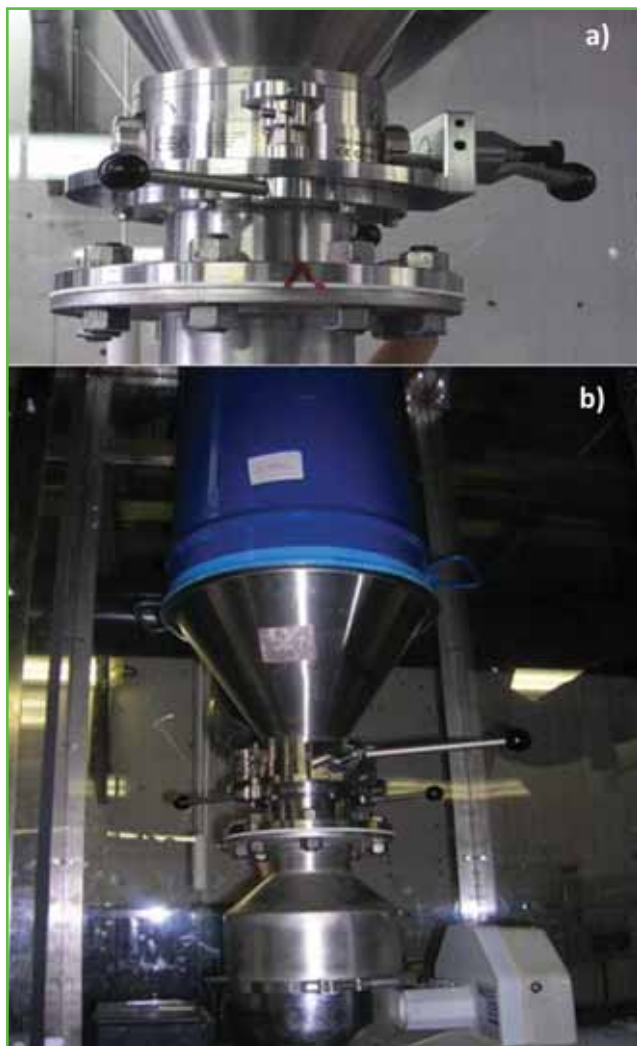


Figure 7 - a) Système de double vanne étanche pour le remplissage sécurisé de récipient, et b) application au remplissage d'une trémie d'alimentation d'extrudeuse.

mélangeur interne ou broyeur à billes. Les injections et le soutirage ont ainsi été définis pour garantir une capacité de production de 3 kg/h de CNT avec une pureté en carbone supérieure à 90 %, un diamètre médian en volume de l'ordre de 400 μm et une densité apparente de l'ordre de 100 kg/m³.

En 2009, face aux opportunités d'un marché en pleine croissance, Arkema décide alors d'augmenter ses capacités de production avec la construction d'une unité de fabrication d'une capacité de 400 t/an (soit 50 kg/h) sur son site de Mont (figure 6). Le site ne disposant pas d'un réseau propre d'éthylène, les équipes de recherche se tournent rapidement vers une alternative bioressourcée en s'appuyant sur l'agriculture de la région. Un nouveau pilote est alors développé en amont du réacteur de 25 cm pour transformer le bioéthanol en bioéthylène, montrant très rapidement que la qualité du gaz obtenu est suffisante pour fabriquer de façon sélective des CNT [30]. Le procédé est alors transposé avec succès sur l'unité industrielle dont la mise en service s'est faite en février 2011.

On ne pourrait terminer cette partie sur l'industrialisation de la synthèse des CNT sans évoquer la sécurisation des unités. Outre les aspects liés au procédé en lui-même (gaz inflammables et/ou explosifs à haute température), Arkema a pris en compte, dès le début du projet, le risque potentiel lié à ce nouveau matériau. En application du principe de

précaution, le groupe a travaillé et investi sur les meilleures technologies disponibles de confinement en matière de transport, fabrication et stockage, afin d'assurer des conditions de travail sécurisées pour ses salariés. Parmi celles-ci, on citera l'utilisation brevetée d'un système de doubles vannes étanches ne pouvant être ouvertes que lorsqu'elles sont couplées l'une à l'autre et qui permet le remplissage sécurisé d'un récipient comme une trémie de stockage par exemple (figure 7) [31]. En parallèle, Arkema a également beaucoup investi pour évaluer l'impact sanitaire et environnemental des CNT. Les résultats obtenus à ce jour montrent notamment que les CNT fabriqués par Arkema et commercialisés sous la marque Graphistrength C100 ne sont pas génotoxiques. Les résultats de ces différentes études sont décrits plus en détail dans la fiche de données de sécurité du C100 ou dans une publication du journal *Particle and Fibre Toxicology* [32-33]. Enfin, le groupe se préoccupe également de la sécurité d'utilisation de ses produits par ses clients en proposant des prédispersions dans les polymères se présentant sous forme de granulés ou de pâtes dans lesquels les nanotubes de carbone sont enrobés, ou en imposant des systèmes sécurisés de transport et de décharge.

Seulement douze ans séparent les débuts prometteurs de la synthèse de CNT dans les laboratoires de l'INPT en 1999 et la mise en service de l'unité industrielle d'Arkema en février 2011. Cette industrialisation rapide et inédite à l'échelle d'une société comme Arkema a été bâtie grâce à la collaboration et l'implication d'une équipe pluridisciplinaire couvrant des sujets aussi variés que le génie chimique, la catalyse, la sécurisation des procédés ou la transformation des polymères. Elle a conduit à une unité mondiale de production de CNT d'une capacité de 400 t/an qui contribue encore à ce jour à fournir les clients du groupe à travers le monde.

Conclusion

Cette collaboration exemplaire entre une entreprise d'envergure internationale et des laboratoires académiques démontre, s'il en était besoin, que l'innovation, le développement économique et la compétitivité industrielle peuvent clairement bénéficier de la recherche publique et des apports de la science. Le succès dépend naturellement de la qualité des idées et des travaux, de la volonté et des moyens des acteurs universitaires et industriels, mais également de l'établissement d'un cadre sécurisant et équitable. Les efforts intellectuels, financiers et techniques ont été partagés, en cohérence avec les missions, la stratégie, les capacités et les compétences de chaque partenaire. Une bonne gestion de la propriété intellectuelle, via notamment la production et la mise en œuvre de brevets d'invention, a joué un rôle important pour protéger les investissements industriels, mais aussi pour valoriser les savoir-faire académiques. En conclusion, ce succès scientifique et industriel s'est construit sur une très bonne relation établie sur du long terme, ayant permis une création commune de valeur et le partage équilibré et raisonné des bénéfices induits pour chaque partenaire.

Les auteurs remercient les professeurs P. Kalck (INPT) et J.-P. Couderc (INPT), les Dr. R. Feurer (INPT) et C. Vahlas (CNRS), les personnels techniques des laboratoires LCC et LGC, en particulier M. Molinier, le service Analyses et Procédés du LGC, l'ANVAR, la Région Midi-Pyrénées, M. Corrias, E. Lamouroux, R. Philippe, A. Morançais, R. Bacsá, B. Machado, ainsi que tous les nombreux collaborateurs d'Arkema ayant été amenés à travailler sur ce projet.

Références

- [1] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **1991**, 354, p. 56.
- [2] Boehm H.P., The first observation of carbon nanotubes, *Carbon*, **1997**, 35, p. 581.
- [3] Monthieux M., Kuznetsov V.L., Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, **2006**, 44, p. 1621.
- [4] Murr L.E., Esquivel E.V., Bang J.J., de la Rosa G., Gardea-Torresdey J.L., Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt water, *Water Res.*, **2004**, 38, p. 4282.
- [5] Su D.S., Chen X.-W., Natural lavas as catalysts for efficient production of carbon nanotubes and nanofibers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 1823.
- [6] Bacsa R.R., de Parseval P., Martin F., Serp P., Geomimetic catalysis: from volcanic stones to ultra-selective Fe-Mo/Al₂O₃-TiO₂ catalysts for few-walled carbon nanotube production, *Carbon*, **2013**, 64, p. 219.
- [7] Moulijn J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F., Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 212, p. 3.
- [8] Kolosnjaj-Tabi J., Just J., Hartman K.B., Laoudi Y., Boudjemaa S., Alloyeau D., Swarc H., Wilson L.J., Moussa F., Anthropogenic carbon nanotubes found in the airways of Parisian children, *EBioMedicine*, **2015**, 2, p. 1697.
- [9] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C₆₀: buckminsterfullerene, *Nature*, **1985**, 318, p. 162.
- [10] Monthieux M., Serp P., Flahaut E., Razafinimanana M., Laurent C., Peigney A., Bacsa W., Broto J.-M., Introduction to carbon nanotubes, B. Bhushan (ed.), *Handbook of Nanotechnology*, Springer, **2010**, p. 47-118.
- [11] Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, **1998**, 391, p. 62.
- [12] Corrias M., Caussat B., Ayral A., Durand J., Kihn Y., Kalck P., Serp P., Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, p. 4475.
- [13] Serp P., Feurer R., Vahlas C., Kalck P., Procédé de fabrication sélective de nanotubes de carbone ordonnés en lit fluidisé, *International Patent Application*, WO2003/002456 A2, **2003**.
- [14] Moranças A., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition, *Carbon*, **2007**, 45, p. 624.
- [15] Philippe R., Caussat B., Falqui A., Kihn Y., Kalck P., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts, *J. Cat.*, **2009**, 263, p. 345.
- [16] Plee D., Philippe R., Caussat B., Kalck P., Serp P., Nanotubes de carbones alignés sur support sphérique, sphéroïdal ou ellipsoïdal, leur procédé de préparation et leur utilisation, *International Patent Application*, WO2008/107586 A2, **2008**.
- [17] Philippe R., Serp P., Kalck P., Kihn Y., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Caussat B., Kinetic study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition, *AIChE Journal*, **2009**, 55, p. 450.
- [18] Philippe R., Serp P., Kalck P., Bordère S., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Caussat B., Kinetic modeling study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition, *AIChE Journal*, **2009**, 55, p. 465.
- [19] Gaillard P., Bordère S., Serp P., Caussat B., Beausoleil J., Catalyseur Fe/Mo supporté, son procédé de préparation et utilisation pour la fabrication de nanotubes, *International Patent Application*, WO2011/020970 A2, **2011**.
- [20] Gaillard P., Bordère S., Cochard D., Serp P., Caussat B., Beausoleil J., Catalyseur bi-couche, son procédé de préparation et son utilisation pour la fabrication de nanotubes, *International Patent Application*, WO2011/020971 A2, **2011**.
- [21] Lamouroux E., Serp P., Kihn Y., Kalck P., New efficient Fe₂O₃ and FeMo supported OMCVD catalysts for single wall carbon nanotubes growth, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, p. 604.
- [22] Lamouroux E., Serp P., Kihn Y., Kalck P., Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 323, p. 162.
- [23] Bacsa R.R., Cameán I., Ramos A., Garcia A.B., Tishkova V., Bacsa W.S., Gallagher J.R., Miller J.T., Navas H., Jourdain V., Girleanu M., Ersen O., Serp P., Few layer graphene synthesis on transition metal ferrite catalysts, *Carbon*, **2015**, 89, p. 350.
- [24] Philippe R., Moranças A., Corrias M., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD, *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, 13, p. 447.
- [25] Purceno A.D., Machado B.F., Teixeira A.P.C., Medeiros T.V., Benyounes A., Beausoleil J., Menezes H.C., Cardeal Z.L., Lago R.M., Serp P., Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures, *Nanoscale*, **2015**, 7, p. 294.
- [26] Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T., The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, **2010**, 48, p. 575.
- [27] Bacsa R., Serp P., Graphene production method and graphene obtained by said method, *International Patent Application*, WO2013093350 A1, **2013**.
- [28] Bordère S., Cochard D., Dutilh E., Gaillard P., Plee D., Procédé de synthèse de nanotubes de carbone, *International Patent Application*, WO2006/082325 A1, **2006**.
- [29] Gaillard P., Bordère S., Procédé de fabrication de nanotubes de carbone et appareil pour la mise en œuvre du procédé, *International Patent Application*, WO2012/131225 A1, **2012**.
- [30] Bordère S., Cochard D., Dutilh E., Gaillard P., Lozowski A., Plee D., Procédé de fabrication de nanotubes de carbone à partir de matières premières renouvelables, *European Patent*, EP1980530 A1, **2008**.
- [31] Bordère S., Gaillard P., Procédé de remplissage sécurisé de nanotubes de carbone, système de remplissage et installation industrielle mettant en œuvre le procédé, *International Patent Application*, WO2009/098424 A1, **2009**.
- [32] www.graphistrength.com/en/literature
- [33] Pothmann D., Simar S., Schuler D., Dony E., Gaering S., Le Net J.-L., Okazaki Y., Chabagno J.M., Bessibes C., Beausoleil J., Nessler F., Régner J.-F., Lung inflammation and lack of genotoxicity in the comet and micronucleus assays of industrial multiwalled carbon nanotubes Graphistrength® C100 after a 90-day nose-only inhalation exposure of rats, *Part. Fibre Toxicol.*, **2015**, 12, p. 21.



J. Beausoleil



B. Caussat



P. Delprat



C. Haunold

Julien Beausoleil est ingénieur de recherche au Groupement de Recherches de Lacq d'Arkema¹.

Brigitte Caussat est professeur des universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse².

Patrick Delprat est responsable monde du développement produit de la gamme Graphistrength, Groupement de Recherches de Lacq d'Arkema¹.

Christophe Haunold est directeur du SAIC INPACT® de l'Institut National Polytechnique de Toulouse³.

Philippe Serp (auteur correspondant) est professeur des universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse⁴.



P. Serp

¹ Arkema France – GRL, BP 34 – RD 817, F-64170 Lacq.

Courriels : julien.beausoleil@arkema.com ; patrick.delprat@arkema.com

² Laboratoire du Génie Chimique, BP 84234, Campus INP-ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31432 Toulouse Cedex 4.

Courriel : brigitte.caussat@ensiacet.fr

³ INPT, SAIC INPACT®, 6 allée Émile Monso, F-31029 Toulouse Cedex 4.

Courriel : christophe.haunold@inp-toulouse.fr

⁴ Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR 8241, composante ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31030 Toulouse.

Courriel : philippe.serp@ensiacet.fr



Un racémique peut-il être optiquement actif ?

Romain Gautier

Résumé À la question « Un racémique peut-il être optiquement actif ? », la plupart des chimistes répondront par la négative. En effet, la notion « *racémique* = *inactivité optique* » est enseignée dès le premier semestre de licence et est présent dans tout livre scolaire de chimie. Cependant, ce lien est loin d'être bien établi et, dans certains cas, il est tout simplement faux. Cet article montre comment, dans certains arrangements, les racémiques peuvent être optiquement actifs et quels en sont les proportions. Il présente également les travaux de recherche qui ont mis récemment en évidence cette activité optique.

Mots-clés Racémique, activité optique, chiralité, cristal, kryptoracémique.

Abstract Can a racemate be optically active?

At the question "Can a racemate be optically active?", most of the chemists would reply no. Thus, the relation "*racemates* = *optical inactivity*" is taught at undergraduate level and is presented in every textbook. However, this link is not well established and, in some cases, is wrong. This article shows how, in specific arrangements, the racemates can be optically active. Recent research works on the identification and characterization of the optically active racemates will also be discussed.

Keywords Racemate, optical activity, chirality, crystal, kryptoracemate.



Figure 1 - Représentation de deux énantiomères images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.

Selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), un racémique est *un mélange équimolaire d'une paire d'énantiomères*, c'est-à-dire de deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables (figure 1). Ce racémique peut se trouver sous les différents états de la matière et les molécules peuvent être ordonnées ou désordonnées. Il est admis qu'un des énantiomères induit une rotation de la polarisation de la lumière polarisée rectilignement (activité optique) dans le sens des aiguilles d'une montre (voir encadré 1). Il est alors qualifié de dextrogyre. À l'inverse, l'autre énantiomère induit une rotation strictement opposée. Il est alors qualifié de lévogyre. Un mélange lévogyres/dextrogyres avec un ratio 1/1, c'est-à-dire un racémique, induirait logiquement l'absence d'activité optique.

Premières observations de l'activité optique

L'activité optique a été observée pour la première fois par François Arago en 1811 pour un cristal de quartz. Par la suite, John Herschel fut le premier à noter que les cristaux

images les uns des autres dans un miroir présentent une activité optique égale mais opposée en directions [1]. En 1848, Louis Pasteur montra alors que, en séparant les cristaux d'acide tartrique en deux groupes selon leurs formes et en les mettant en solution, il était possible d'observer une activité optique opposée [2-3]. En effet, l'acide tartrique (anciennement nommé *acide racémique*) se présente sous forme d'un mélange d'énantiomères de configurations absolues opposées qui se séparent lors de la cristallisation. Le mélange des deux solutions conduisait alors à l'annulation de cette activité. Il en déduisit que les molécules existaient sous deux formes dissymétriques. En 1962, plus d'un siècle après les travaux de Pasteur, la première observation d'une activité optique par un matériau non énantiomorphe fut réalisée par Futama et Pepinsky avec le composé $\text{LiH}(\text{SeO}_3)_2$ [4]. Pour ce matériau, ils observèrent des pouvoirs rotatoires opposés selon différentes orientations.

Encadré 1

Théorie cinématique de Fresnel

Différentes théories ont été décrites dans la littérature pour expliquer l'activité optique, la plus connue étant la théorie cinématique de Fresnel. Cette théorie, proposée par le Français Augustin-Jean Fresnel, est qualifiée de macroscopique car la description de l'interaction *onde/matière* n'est pas basée sur la mécanique quantique. Dans ce modèle, le vecteur champ électrique $\mathbf{E}$ décrivant la lumière polarisée rectilignement peut être considéré comme la somme de deux vecteurs $\mathbf{E}_G$ et $\mathbf{E}_D$ décrivant deux ondes polarisées circulairement à gauche et à droite et ayant la même amplitude et fréquence. Pour un milieu optiquement actif, ces deux ondes ont des vitesses différentes. Il en résulte que l'un des champs électriques présente un déphasage φ par rapport à l'autre. La lumière émergente est toujours polarisée rectilignement, mais ce déphasage conduit à la rotation de la polarisation d'un angle $\alpha = \varphi/2$.

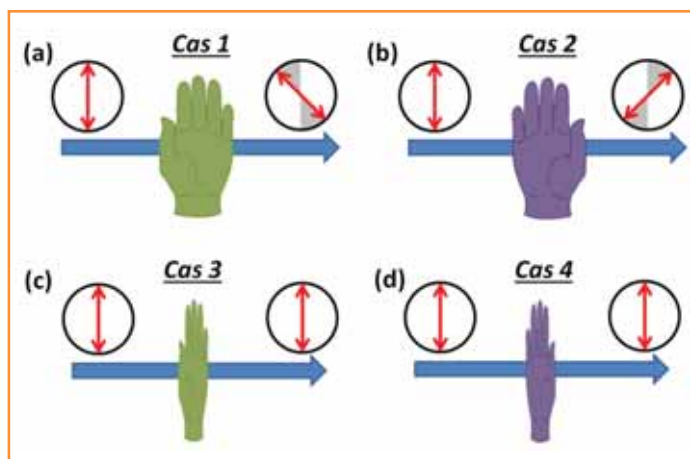


Figure 2 - Illustration de l'activité optique résultante lorsque l'onde se propage (a) selon l'axe optique d'un lévogyre, (b) selon l'axe optique d'un dextrogyre, et absence d'activité lorsque l'onde se propage (c) perpendiculairement à l'axe optique d'un lévogyre, (d) perpendiculairement à l'axe optique d'un dextrogyre.

Les racémiques optiquement actifs

À partir de ces précédents travaux, deux concepts importants peuvent être mis en avant : (i) le fait que les énantiomères lévogyre et dextrogyre ont des pouvoirs rotatoires égaux et strictement opposés ; et (ii) le fait que l'observation (ou non) de l'activité optique dépend de l'orientation des énantiomères (il est nécessaire d'orienter les cristaux énantiomorphes de quartz pour observer l'activité). En considérant ces deux concepts, il est possible de rechercher différents arrangements pour lesquels deux énantiomères de configurations absolues opposées (c'est-à-dire un racémique) seraient optiquement actifs. Par souci de simplification et comme le mot *chiralité* est dérivé du mot grec signifiant *main*, dans les graphiques qui illustrent cet article, l'énantiomère dextrogyre sera représenté par une main droite et l'énantiomère lévogyre par une main gauche. Pour représenter la notion d'anisotropie, une main avec la paume vers le lecteur indiquera que l'onde se propage selon l'axe optique de l'énantiomère (c'est-à-dire que l'activité optique est possible). Lorsque la main est orientée différemment, aucune activité optique n'est possible. Ainsi, quatre cas simples seront considérés :

- Cas 1 : l'onde se propage selon les axes optiques des énantiomères lévogyres (figure 2a) ;
- Cas 2 : l'onde se propage selon les axes optiques des énantiomères dextrogyres (figure 2b) ;
- Cas 3 : l'onde se propage perpendiculairement aux axes optiques des énantiomères lévogyres (figure 2c) ;
- Cas 4 : l'onde se propage perpendiculairement aux axes optiques des énantiomères dextrogyres (figure 2d).

Si l'on considère un racémique pour lequel les énantiomères sont orientés aléatoirement (ce qui est le cas pour les gaz, les liquides et certains solides), à chaque énantiomère du mélange peut être associé un autre énantiomère de configuration absolue opposée arrangé dans la même orientation (Cas 1 + Cas 2 + Cas 3 + Cas 4) (figure 3a). Ainsi, l'activité optique de chaque énantiomère sera annulée par l'activité optique de l'énantiomère de configuration absolue opposée (Cas 1 et Cas 2 se neutralisent alors que Cas 3 et Cas 4 n'ont pas d'effets).

Si l'on considère un racémique après résolution chirale (c'est-à-dire une séparation des énantiomères) lors de la

cristallisation, des cristaux énantiomériquement purs seront obtenus en proportions égales (conglomérat racémique) (figure 3b). Quels que soient les arrangements des énantiomères dans ces cristaux, une activité optique sera observée pour chacun d'entre eux (Cas 1 + Cas 3 séparé de Cas 2 + Cas 4). Si les cristaux sont mélangés, l'activité optique est annulée.

Si l'on considère un composé racémique (c'est-à-dire un matériau avec les deux énantiomères), deux arrangements peuvent être envisagés : (Cas 1 + Cas 2) (qui en tournant de 90° donnera Cas 3 + Cas 4) (figure 3c) ou bien (Cas 1 + Cas 4) (qui en tournant de 90° donnera Cas 2 + Cas 3) (figure 3d). Avec cette représentation, il est ainsi possible de comprendre simplement pourquoi un même racémique peut être optiquement inactif dans certains arrangements et optiquement actif dans d'autres. Dans le premier exemple (figure 3c), les deux énantiomères s'annulent l'un par rapport à l'autre lorsque le faisceau polarisé est orienté selon leurs axes optiques (Cas 1 et Cas 2 se neutralisent). Après une rotation de 90° , l'onde se propage perpendiculairement aux axes optiques des deux énantiomères et aucune activité ne peut être observée par l'un ou l'autre (Cas 3 et Cas 4 n'ont pas d'effets). Dans le deuxième exemple (figure 3d), l'onde se propage selon l'axe optique de l'énantiomère dextrogyre mais perpendiculairement à l'axe optique de l'énantiomère lévogyre. Ainsi, l'activité optique du lévogyre est « visible » mais pas celle du dextrogyre (Cas 1 n'est pas annulé par Cas 4). Après une rotation de 90° , l'onde se propage selon l'axe optique de l'énantiomère dextrogyre mais perpendiculairement à l'axe optique de l'énantiomère lévogyre. Ainsi, l'activité optique du dextrogyre est « visible » mais pas celle du lévogyre (Cas 2 n'est pas annulé par Cas 3).

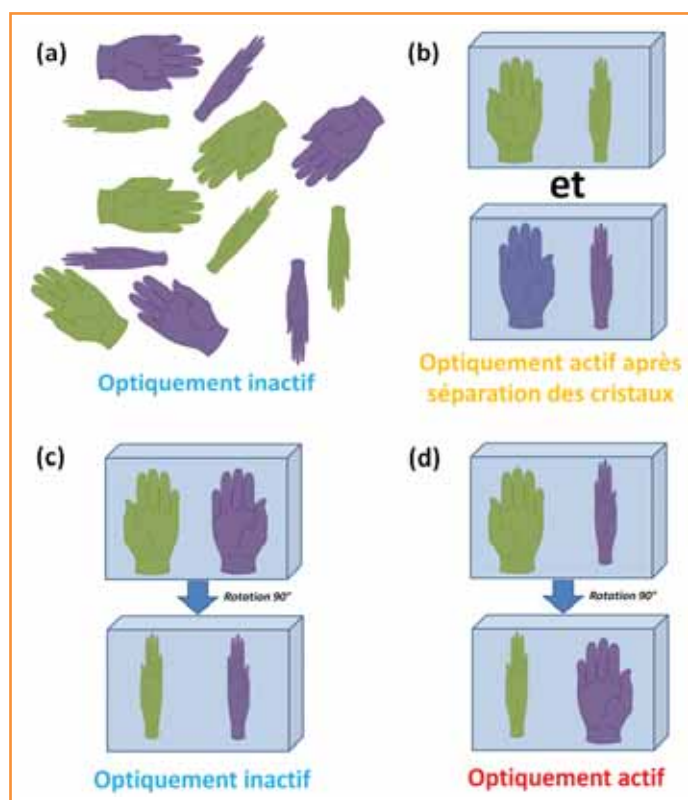


Figure 3 - Arrangements de racémiques (a) avec orientation aléatoire, (b) après résolution chirale, (c) ordonnées avec les deux énantiomères ayant leur axes optiques alignés dans la même direction, (d) ordonnées avec les deux énantiomères alignés selon leurs axes optiques dans deux directions perpendiculaires.

Identification et caractérisation des racémiques optiquement actifs

L'arrangement des molécules dans un cristal peut être décrit par l'un des 32 groupes ponctuels cristallographiques⁽¹⁾. Ces groupes contiennent les opérations de symétrie du cristal qui sont classées en deux catégories : les opérations de symétrie propres (rotations), qui ne modifient pas la configuration absolue d'un énantiomère, et les opérations de symétrie impropres (réflexion, centre d'inversion et rotoinversions), qui la modifient (voir encadré 2). Ainsi, un matériau présentant une molécule chirale et au moins une opération de symétrie impropre sera forcément un composé racémique, alors qu'un matériau présentant une molécule chirale et aucune opération de symétrie impropre sera forcément énantiomériquement pur.

La recherche des arrangements dans lesquels un racémique peut être optiquement actif est réalisée à partir de considérations sur ces groupes ponctuels (figure 4). Comme ceci est bien connu des chimistes, les composés dans un groupe ponctuel chiral (en orange sur la figure 4) peuvent présenter une activité optique. Cependant, il est moins connu que d'autres symétries peuvent également conduire à une activité optique. C'est le cas des composés dans les groupes ponctuels -4 , m , $mm2$ ou bien $-42m$ (en rouge sur la figure 4) [5]. Ceux-ci sont particulièrement intéressants car ils possèdent des opérations de symétrie impropres qui peuvent relier symétriquement un énantiomère lévogyre à son équivalent dextrogyre. En d'autres termes, il est possible de considérer un racémique dans ces arrangements pouvant être optiquement actifs.

Les bases de données de structures cristallines permettent d'identifier simplement les racémiques cristallisant dans ces symétries. La croissance cristalline peut être ensuite menée en suivant les spécificités de chaque système et l'activité optique peut être mesurée. Ainsi, notre équipe, en collaboration avec l'Université Northwestern (Illinois, E.-U.), a pu récemment montrer que les racémiques pouvaient induire un arrangement avec pour groupe ponctuel -4 , m , $mm2$ ou bien $-42m$, et nous avons pu observer pour la première fois une activité optique d'un racémique en étudiant des complexes chiraux métal-bipyridine [6-7]. Comme attendu, aucune activité n'a été observée pour les arrangements où les énantiomères sont reliés par un centre d'inversion. Dans le cas des symétries m , $mm2$, -4 ou $-42m$, le tenseur décrivant l'activité optique est toujours de symétrie $-4m$ (figure 5). L'activité optique sera donc toujours opposée dans deux directions perpendiculaires du monocristal. Cela signifie que lorsque le

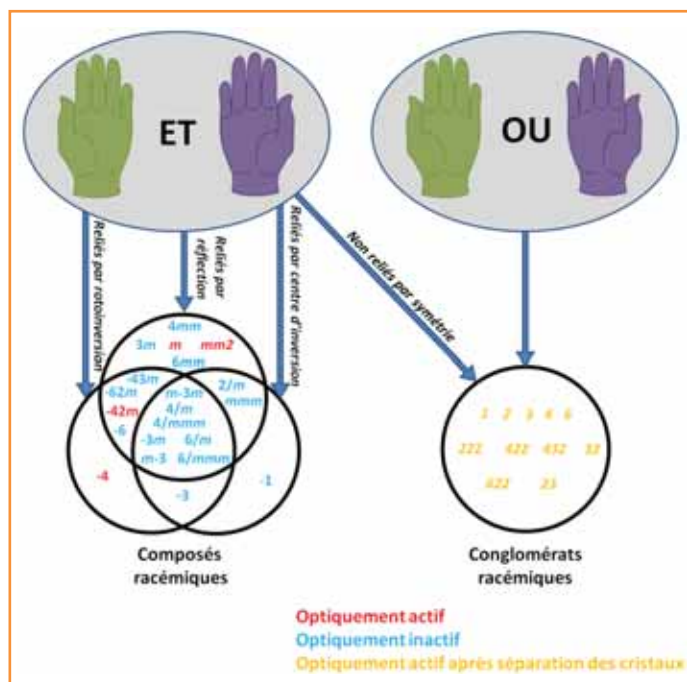


Figure 4 - Arrangements des racémiques dans les matériaux cristallins sous formes de composés racémiques ou de conglomérats racémiques. Les 32 groupes ponctuels sont représentés. Pour un racémique, les énantiomères lévogyre et dextrogyre peuvent être reliés symétriquement par des plans miroirs m , des centres d'inversion -1 et des rotoinversions $-n$.

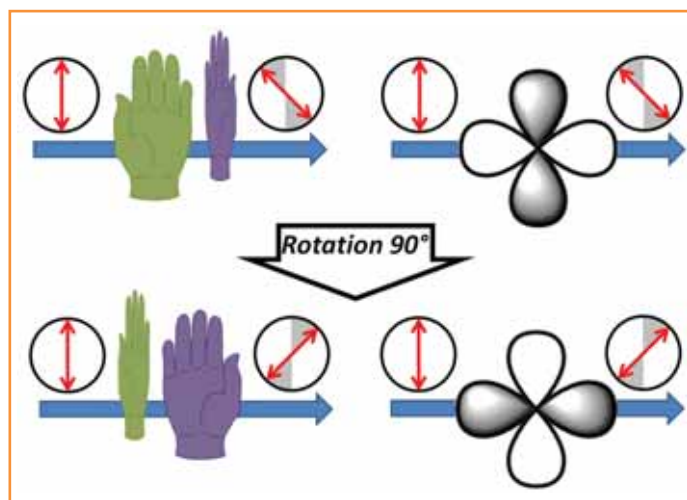


Figure 5 - Représentation du tenseur de l'activité optique dans le cas de racémiques dans les groupes ponctuels m , $mm2$, -4 ou $-42m$.

Encadré 2

Les opérations de symétrie

Opération de symétrie impropre : opération de symétrie qui convertit un objet chiral d'une configuration absolue donnée en un objet de configuration absolue opposée (par exemple, une main droite en une main gauche). Les éléments de symétrie associés incluent les plans miroirs symbolisés m , les centres d'inversion symbolisés -1 , les axes de rotoinversions (rotations $2\pi/n$ suivies d'une inversion) symbolisés $-n$ (où $n = 3, 4$ ou 6).

Opération de symétrie propre : opération de symétrie qui convertit un objet chiral d'une configuration absolue donnée en un objet de configuration absolue identique (par exemple, une main droite en une main droite). Les éléments de symétrie associés incluent les axes de rotation $2\pi/n$ symbolisés n (où $n = 1, 2, 3, 4$ ou 6).

matériau est sous forme de poudre (correspondant à une multitude de cristaux orientés aléatoirement), l'activité optique sera annulée. En effet, statistiquement, l'activité d'un cristal sera opposée à celle d'un autre cristal orienté perpendiculairement. À partir des bases de données, il est également possible d'estimer le pourcentage de racémiques pouvant présenter une activité optique. Celui-ci correspond à environ 5 %, ce qui est relativement important lorsque l'on considère qu'il existe plusieurs centaines de milliers de composés racémiques (figure 6).

Une autre catégorie de racémiques optiquement actifs est appelée kryptoracémiques [8-9], le préfixe *krypto-* signifiant *caché* en grec. En effet, les énantiomères sont cachés les uns des autres puisqu'ils ne sont pas reliés par des opérations de

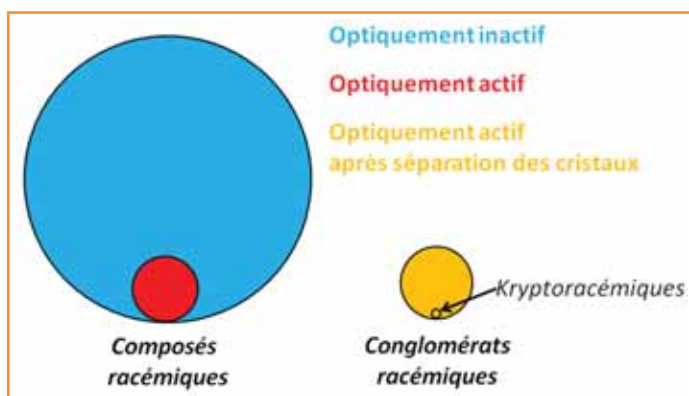


Figure 6 - Proportions des racémiques cristallisant sous forme de composés racémiques (optiquement actifs ou pas) ou sous forme de conglomérats racémiques (optiquement actifs après séparation des cristaux énantiomorphes).

symétrie impropres et le composé résultant de cet arrangement de racémiques est alors énantiomorphe. Pour cette raison, ils ne sont pas toujours considérés comme des racémiques car les énantiomères ne sont pas strictement images les uns des autres dans un miroir. Un exemple concret est le complexe $[\text{Fe}(\text{HL})_2](\text{PF}_6)_2$ (où HL correspond à 2-pyridyl-méthylidènehydrazono-4-(2-méthylimidazolyl)méthane) [10]. Dans ce composé, les deux énantiomères s'arrangent ensemble sous forme d'une hélice. On obtient donc un racémique qui présente une chiralité. Contrairement aux racémiques non énantiomorphes, les kryptoracémiques cristallisent sous forme de conglomérats racémiques (c'est-à-dire d'un mélange équimolaire de cristaux ayant des structures absolues opposées). Ils sont également très rares (0,1 % des racémiques) (figure 6). Récemment, l'activité optique de matériaux kryptoracémiques a également été mesurée pour la première fois [10]. Dans ce cas, des mesures sur poudre peuvent être réalisées mais les cristaux ayant des structures absolues opposées doivent être séparés auparavant.

Conclusion

Le lien entre *racémique* et *inactivité optique* est ancré chez tous les chimistes puisqu'il est enseigné dès les premières années d'études universitaires. Cependant, ce lien est incorrect et l'inexactitude de cette relation aurait pu être mise en évidence bien plus tôt. En effet, à partir des deux concepts « *configuration absolue opposée* = *activité optique opposée* » et « *anisotropie de l'activité optique* » qui ont été définis il y a plus de 150 ans, il aurait été possible de prédire et de mesurer l'activité optique à partir de composés racémiques. Les mesures étant le plus souvent réalisées en solution, cette activité est donc passée inaperçue pendant plus d'un siècle.

Ceci est d'autant plus étonnant que les premières mesures d'activité optique réalisées par Arago, Herschel ou Pasteur ont toutes nécessité des matériaux cristallins. Il est également important de noter que l'obtention de conglomérats racémiques permettant une résolution chirale, procédé qui est très souvent utilisé pour obtenir des énantiomères purs ayant une activité optique, est à peine statistiquement plus favorable que l'obtention de composés racémiques optiquement actifs (on estime que sur la totalité des racémiques, environ 6 % sont des conglomérats racémiques et 5 % des composés racémiques optiquement actifs).

L'enseignement des exceptions à la règle « *énantiomère* = *activité optique* » et « *racémique* = *inactivité optique* » aux nouvelles générations de chimistes peut donc présenter un intérêt car cette règle présente des exceptions. Les technologies actuelles telles que les écrans LCD qui se sont développées sur cette règle ne seront évidemment pas (ou peu) impactées, mais de nouvelles perspectives pourraient ainsi plus facilement voir le jour.

Note et références

- [1] Il n'est pas nécessaire de considérer le réseau de Bravais pour étudier les relations activité optique/structure cristalline.
- [2] Herschel J.F.W., On the rotation impressed by plates of rock crystal on the planes of polarization of the rays of light, as connected with certain peculiarities in its crystallization, *Trans. Camb. Philos. Soc.*, **1822**, 1, p. 43.
- [3] Pasteur L., Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire, *Ann. Chim. Phys.*, **1848**, 24, p. 442.
- [4] Pasteur L., Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l'acide racémique, *Ann. Chim. Phys.*, **1850**, 28, p. 56.
- [5] Futama H., Pepinsky R., Optical activity in ferroelectric $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1962**, 17, p. 725.
- [6] Authier A., *International Tables for Crystallography 2nd ed.*, Vol. D, Chap. A.A, Wiley, **2013**.
- [7] Gautier R., Norquist A.J., Poeppelmeier K.R., From racemic units to polar materials, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, p. 6267.
- [8] Gautier R., Klingsporn J.M., Van Duyne R.P., Poeppelmeier K.R., Optical activity from racemates, *Nat. Mater.*, **2016**, 15, p. 591.
- [9] Fábian L., Brock C.P., A list of organic kryptoracemates, *Acta Crystallogr. B*, **2010**, 66, p. 94.
- [10] Brock C.P., Kelley S.P., Fábian L., Unexpected crystals: kryptoracemates and co-crystals of isomers, *Acta Crystallogr. A*, **2011**, 67, p. 252.
- [11] Sunatsuki Y. et al., Chiral crystal structure of a $\text{P}_2\text{I}_2\text{I}_2$ kryptoracemate iron(II) complex with an unsymmetric azine ligand and the observation of chiral single crystal circular dichroism, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, p. 3692.



Romain Gautier

est chargé de recherche au CNRS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes*.

* Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322 Nantes Cedex 3.
Courriel : Romain.Gautier@cnrs-imn.fr



Les conférences à domicile

Une initiative destinée à sensibiliser les étudiants des classes préparatoires scientifiques aux enjeux de la recherche contemporaine

Les classes préparatoires scientifiques (CPGE) sont un véritable parcours initiatique pour les quelque 25 000 étudiants qui, chaque année, optent pour cette voie d'excellence. Au terme de cette expérience qui se poursuit pour la très grande majorité d'entre eux en école d'ingénieurs, les étudiants ont acquis une solide culture générale scientifique mais également un viatique professionnel.

À l'interface entre mondes académique et professionnel, l'école d'ingénieurs assure de multiples missions dans la continuité des classes prépas : former l'esprit scientifique et inculquer une culture professionnelle, transmettre les savoirs, les méthodes, les retours d'expériences, mais également communiquer sur toutes les thématiques sources d'innovation présente et à venir.

Enseigner en école d'ingénieurs tout en menant des travaux de recherche en laboratoire, c'est l'essence même du métier d'enseignant-chercheur. Les écoles d'ingénieurs tirent le plus grand bénéfice de cette dualité en proposant à leurs étudiants des programmes associant étroitement connaissances académiques, savoir-faire professionnels et enjeux de recherche à portée industrielle. Il en résulte bien souvent chez les étudiants une motivation accrue qui peut les amener à se tourner vers des organismes de recherche industrielle ou publique au moment de leur entrée dans la vie active.

Destinées à accroître l'intérêt porté par les étudiants des CPGE aux matières scientifiques en expliquant comment elles sont directement valorisées en amont dans la recherche fondamentale et en aval dans des applications industrielles, les **conférences à domicile** ont rencontré un vif succès lors de l'année universitaire 2015-2016 qui les a vues naître.

Le principe en est le suivant : un enseignant-chercheur de l'ENSIC vient bénévolement, à la demande d'un professeur de maths sup ou de maths spé, présenter à une classe complète d'étudiants, pendant près de deux heures, les enjeux et défis des recherches industrielles et académiques en lien avec une thématique scientifique (relevant de la physique, de la chimie ou transversale) préalablement choisie.

Une quinzaine de conférences couvrant quatre thèmes ont été ainsi réalisées auprès d'un effectif de plus de mille étudiants préparateurs. Forte de cet engouement, l'ENSIC reconduit cette année son initiative et en profite pour enrichir son catalogue de conférences de deux nouveaux thèmes (signalés en italique) :

• **Développement et innovation industriels : chimie, physique et mathématiques au service du génie des**

procédés (disciplines impliquées : physique, chimie, mathématiques).

• **Les sciences physiques au défi : comment faire tenir une usine chimique dans sa poche ?** (disciplines impliquées : physique et chimie).

• **S'il te plaît, dis-moi d'où viennent les propriétés des polymères !** (disciplines impliquées : physique et chimie).

• **Conception de produits (cosmétiques, peintures, ciments) : comment adapter leurs compositions pour répondre à nos besoins** (disciplines impliquées : physique et chimie).

• **De la biomasse aux carburants du futur : synthèse chimique, modélisation des procédés et impact environnemental** (disciplines impliquées : physique et chimie).

• **Démarche de modélisation en physique moderne : construction du modèle du château de sable(s) mouvant(s) à partir d'expériences de coin de table réalisées en direct** (disciplines impliquées : physique et chimie).

La procédure de déclenchement d'une conférence à domicile est accessible en ligne par la plateforme ENSIC-CPGE⁽¹⁾.

Nous profitons de cet espace d'information pour rappeler que, comme tous les ans, des **stages de perfectionnement gratuits** sont organisés dans les locaux de l'ENSIC, à Nancy. Cette année, trois thèmes sont proposés :

• **Stage n° 1** : La matière molle au service de l'agroalimentaire, de la pharmacologie et de la cosmétique (20-21 avril 2017).

• **Stage n° 2** : Modélisation des procédés de distillation innovants : comment repousser les limites quand les procédés classiques ne suffisent plus (20-21 avril 2017).

• **Stage n° 3** : Bioprocédés : l'avenir des biotechnologies (12 mai 2017).

Les descriptifs de ces stages et procédures d'inscription sont disponibles en ligne⁽²⁾.

Bernard Vitoux, directeur de l'ENSIC,
Alexandra Pere-Gigante, co-organisatrice
des conférences à domicile,
et **Romain Privat**, co-organisateur des conférences
à domicile et organisateur des stages de perfectionnement

(1) <http://ensic-cpge.event.univ-lorraine.fr> (rubrique « Confs à domicile »).

(2) <http://ensic-cpge.event.univ-lorraine.fr> (rubrique « Stages de perfectionnement »).

Les résidus de médicaments : que faites-vous de vos vieux médicaments ?

Depuis de nombreuses années, les nitrates, phosphates et autres résidus d'engrais ne sont plus les seuls produits chimiques montrés du doigt par les environnementalistes. Des composés organiques sont aussi stigmatisés, notamment les hormones stéroïdes largement utilisées pour accélérer la croissance des bovins, poulets, etc. des élevages extensifs. S'y ajoutent les antibiotiques, également surconsommés, pour les protéger des pandémies fréquentes dans ces populations fragilisées par des conditions de vie parfois à la limite de l'acceptabilité.

L'Actualité Chimique avait déjà consacré un dossier sur la question de la pollution des eaux, avec notamment une approche, alors unique, sur les effluents issus d'un centre hospitalier lyonnais [1].

Les 8 et 9 septembre 2016, l'Académie nationale de pharmacie a organisé, sous l'égide des ministères concernés, le premier colloque international sur les risques liés aux résidus des médicaments dans l'environnement. Un nouveau plan (2016-2021), le second consacré aux micropolluants a, à cette occasion, été présenté. Un volet nouveau, et particulièrement important, traite des résidus de médicaments rejetés dans l'environnement et des risques pour la santé humaine qui peuvent y être associés. Ils sont, en effet, de plus en plus nombreux et variés : outre les antibiotiques déjà évoqués, on trouve des antidépresseurs, des anti-épileptiques (comme la Dépakine, dangereuse pour les femmes enceintes [2]), des anti-inflammatoires, des anticancéreux, etc. Inutile certes de tomber dans la paranoïa du début du XX^e siècle concernant la syphilis (et aussi la tuberculose, les deux grands maux favorisés par la pauvreté et une hygiène déficiente). Il n'en reste pas moins que certaines recommandations anciennes reviennent à l'ordre du jour. Par exemple, ne pas s'asseoir sur une cuvette « inconnue » vient d'être reprise avec plus de modération par Yves Lévi, biologiste et chimiste, responsable du groupe « Environnement-santé » à l'Université Paris-Sud. En France, comme dans les pays de développement similaire, les conséquences de la présence de résidus de médicaments dans l'eau restent très limitées, voire négligeables.

Il n'en reste pas moins nécessaire de surveiller ce type de contamination. La création d'un GIEC (groupe international d'experts), à l'instar de celui créé pour le climat, est même préconisée. Son objectif premier serait la mise en place d'une méthodologie robuste d'analyse et de recueil des données, ce qui n'est pas le cas actuellement.

Les dangers liés à l'abus d'antibiotiques sont maintenant très documentés, mais si leur usage abusif est amplement dénoncé, les recommandations concernant la manière de se débarrasser des produits non consommés, voire dont la date de péremption est dépassée, sont très discrètes...

Une petite enquête dans la rue ou entre voisins montre aisément la surprise que cause cette question. Or la mondialisation des échanges peut devenir un facteur critique de leur multiplication. L'accumulation de ces résidus est plus délétère encore dans les sols et les terrains vaseux et marécageux, où leur biodégradation naturelle est fortement ralentie. Il est donc impératif de penser à rendre les médicaments non utilisés aux pharmaciens d'officine, qui les introduiront dans la filière en charge de les détruire, et non de les jeter avec désinvolture dans des circuits inappropriés. Précaution systématique à appliquer, bien évidemment.

Rose Agnès Jacquesy

[1] Orias F., Perrodin Y., Les résidus pharmaceutiques des effluents hospitaliers : quels dangers pour les écosystèmes ?, *L'Act. Chim.*, 2014, 381, p. XVII.

[2] Monneret C., La Dépakine, Dr Jekyll et Mr Hyde ?, *L'Act. Chim.*, 2016, 413, p. 5.

Recherche et développement

La vitamine D à l'origine de calculs rénaux ?

Indispensable à la croissance durant l'enfance, la consommation de calcium et de vitamine D assure la robustesse du squelette humain et prévient l'ostéoporose en favorisant l'absorption du calcium qui va se fixer sur les os. La norme de la concentration en vitamine D dans le sang préconisée par les instances médicales a été modifiée il y a quelques années, passant de [7-30] à [30-100] ng/mL. Des suppléments sont donc largement prescrits comme compléments alimentaires et comme médicaments afin d'atteindre une concentration de 30 ng/mL ou plus dans le sang. Or, des études récentes ont démontré l'absence de bénéfice clinique de l'administration de vitamine D, y compris sur la réduction du risque de fractures osseuses. La consommation de calcium est nécessaire à la minéralisation de l'os et n'induit pas la formation de calculs chez l'homme. Par contre, un lien entre la

prise de vitamine D et l'apparition de calculs rénaux a été récemment évoqué.

Pour comprendre les relations qui existent entre la prise de vitamine D et le calcium présent dans l'organisme, des chercheurs du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (CNRS/UPMC/Collège de France) et du Service des explorations fonctionnelles multidisciplinaires ont administré à des rats, de manière prolongée et à fortes doses, soit du calcium, soit de la vitamine D, soit les deux. Au bout de six mois, l'administration de calcium seul n'a pas induit le développement de calculs rénaux, et l'administration de vitamine D seule n'a eu que très peu d'effet. Par contre, l'apport combiné de calcium et de vitamine D entraîne une hypercalciurie (concentration excessive en calcium dans l'urine) et l'apparition de calculs rénaux volumineux.

Cette étude soulève donc la question du bien-fondé de l'administration systématique de suppléments de vitamine D et montre son rôle lithogène* potentiel chez le sujet qui consomme par ailleurs du calcium en quantités recommandées.

* Source : CNRS, 07/11/2016.

* Ensemble des phénomènes qui produisent un calcul.

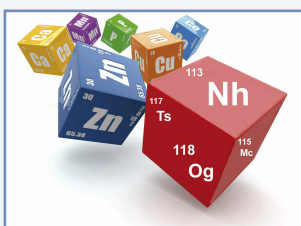
Réf. : Letavernier E. et al., Calcium and vitamin D have a synergistic role in a rat model of kidney stone disease, *Kidney Int.*, 2016, 90, p. 809.

Une prise de sang pour détecter le cancer du sein ?

Le dépistage du cancer du sein est un énorme enjeu de santé publique car cette pathologie constitue la principale cause de mortalité par cancer chez les femmes. Aujourd'hui, la mammographie reste l'examen de référence, coûteux et contraignant pour les patientes, d'où la recherche d'autres moyens fiables de dépistage.

Des chercheurs australiens (Australian National University) associés à des chercheurs nantais du laboratoire « Chimie, interdisciplinarité, synthèse, analyse, modélisation » (CNRS/Université de Nantes) et à une équipe du Centre de recherche en cancérologie Nantes-Engers, en partenariat avec l'Institut de cancérologie de l'Ouest, ont développé une méthode innovante permettant de reconnaître des cellules cancéreuses dans des tissus solides.

Le nihonium, le moscovium, la tenessine et l'oganesson font leur entrée officielle dans le tableau périodique



© D'après © Fotolia.com - Maksym Yemelyano.

Les noms proposés par les chercheurs à l'origine des découvertes des quatre nouveaux éléments du tableau de Mendeleïev ont été approuvés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) le 28 novembre dernier. Ils prennent donc dès à présent les noms officiels de :

- **Nihonium**, de symbole Nh, pour l'élément 113, terme qui signifie « la Terre du Soleil levant » en japonais ;
- **Moscovium**, de symbole Mc, pour l'élément 115, car il a été découvert à l'Institut unifié de recherches nucléaires en Russie, à côté de Moscou ;
- **Tennessine**, de symbole Ts, pour l'élément 117, pour rappeler le laboratoire d'Oak Ridge dans le Tennessee, point de départ de sa fabrication ;
- **Oganesson**, de symbole Og, pour l'élément 118, en hommage au professeur Yuri Oganessian, physicien russe pionnier dans la recherche des nouveaux éléments qualifiés de superlourds.

• En savoir plus : <https://iupac.org/iupac-announces-the-names-of-the-elements-113-115-117-and-118>

En étudiant l'activité métabolique des cellules cancéreuses, les chercheurs nantais ont observé que la dégradation des molécules organiques se traduisait par une modification des teneurs isotopiques en des atomes d'azote et de carbone (^{13}C et ^{15}N) par rapport à la composition isotopique des cellules saines. Ils viennent de montrer pour la première fois que la mesure de l'abondance isotopique de ces deux atomes, présents naturellement dans tous nos organes, permettait de distinguer un tissu sain d'un tissu cancéreux.

Les travaux de l'équipe s'orientent maintenant vers l'analyse isotopique du sang. En effet, si cette signature observée dans le sang, les médecins pourraient exploiter cette information pour savoir si une patiente a contracté ou non un cancer du sein. Ce nouveau test sanguin moins contraignant que la mammographie pourrait être utilisé en complément des méthodes de détection actuelles.

• Source : CNRS, 18/10/2016.
Réf. : Tea I. *et al.*, ^{13}C and ^{15}N natural isotope abundance reflects breast cancer cell metabolism, *Scientific Reports*, 2016, DOI : 10.1038/srep34251.

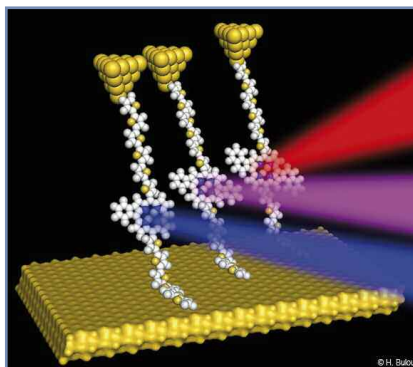
Des nanodiamants fluorescents révèlent des anomalies de transport moléculaire dans les neurones

Dans quelle mesure certaines maladies présentent-elles des anomalies du transport des molécules à l'intérieur des neurones ? Des chercheurs du Laboratoire Aimé Cotton (CNRS/Université Paris-Sud/ENS Paris-Saclay) et du Centre de psychiatrie et neurosciences (Inserm/Université

Paris Descartes) ont mis au point une méthode pour mesurer précisément ce transport moléculaire grâce à des nanocristaux de diamants fluorescents. Ils ont ensuite appliqué cette méthode à des neurones de souris, soit génétiquement modifiées afin de reproduire un facteur de risque trouvé chez des personnes autistes, soit incubées avec un peptide impliqué dans la maladie d'Alzheimer. Ces expériences ont mis en évidence que le transport moléculaire était alors anormal. Ces travaux ouvrent la voie au développement de cribles pour identifier les multiples facteurs de risques génétiques des maladies neuropsychiatriques et neurodégénératives.

• Source : CNRS, 28/11/2016.
Réf. : Haziza S. *et al.*, Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors, *Nature Nanotechnology*, 2016, DOI : 10.1038/NNANO.2016.260.

Des dispositifs électroluminescents moléculaires pour voir de toutes les couleurs



Vue artistique de nanofils moléculaires uniques incorporant différents chromophores de porphyrine suspendus entre deux électrodes et émettant à différentes longueurs d'onde. © H. Bulou.

L'élaboration de nouveaux dispositifs optoélectroniques produisant de la lumière tels que des diodes électroluminescentes nanométriques à base de matériaux organiques (nanofils) constitue encore un formidable challenge pour le développement de l'électronique du futur.

Poursuivant cet objectif, des équipes de chimistes et de physiciens de l'Institut parisien de chimie moléculaire et de l'Institut de physique et chimie de Strasbourg sont parvenus à synthétiser, dans l'enceinte d'un microscope à effet tunnel, différents nanofils (macro)moléculaires incorporant des molécules luminescentes à base de dérivés de porphyrine, spécialement élaborés pour présenter des longueurs d'onde d'émission différentes. Ces nanofils ont ensuite été suspendus entre la pointe du microscope et la surface d'or de manière à former un nanocomposant optoélectronique dont l'élément actif est une molécule unique. Un courant électrique a enfin été appliqué entre la pointe et la surface métallique servant d'électrodes, afin d'exciter la luminescence des molécules de porphyrine.

Ces dispositifs électroluminescents présentent des raies d'émission lumineuse très intenses, étroites, et à une longueur d'onde unique qui dépend directement de la porphyrine choisie, ce qui les rend particulièrement attractifs pour le développement futur d'une nouvelle génération de composants électroniques.

• Source : CNRS, 24/11/2016.
Réf. : Chong M.C. *et al.*, Ordinary and hot electroluminescence from single-molecule devices: Controlling the emission color by chemical engineering, *Nano Lett.*, 2016, 16, p. 6480.

Industrie

Remise des Trophées « Chimie Responsable » 2016

Organisée par les UIC Centre Val-de-Loire et Ile-de-France, la 4^e édition des Trophées « Chimie Responsable » a été l'occasion de mettre en avant la chimie, industrie engagée dans des démarches de progrès et de responsabilité, capables de proposer des solutions et des produits respectueux de l'environnement et de la santé et de contribuer à l'amélioration de la qualité de vie de chacun, dans la continuité des principes du « Responsible Care » initié par la profession il y a plus de 25 ans.

La cérémonie, qui s'est tenu le 22 novembre dernier à Orléans, a récompensé les entreprises jugées

les plus exemplaires ainsi que leurs salariés dans quatre domaines :

- **Trophée Santé** (santé des salariés, qualité de vie au travail, impacts liés aux produits) : Quad-Lab (Lisses, 91) pour la mise en place d'une salle de sieste et la bonne pratique du sport, afin d'éviter l'hypovigilance entraînant erreurs et incidents.

- **Trophée Sécurité** (actions pour la sécurité des salariés, des installations et des riverains) : BASF France (Mitry-Mory, 77) pour le film *En toute désinvolture*, dans le cadre d'un programme visant à développer la sécurité de tous les collaborateurs via une approche ludique ; et Bernardy (ISALTIS, Thénieux (18)), producteur de sels minéraux de haute pureté, de métaux alcalins et alcalino-terreux pour des applications dans les sciences de la vie et industrielles, pour la conception d'une machine adaptée au stockage sécurisée.

- **Trophée Environnement** (impact environnemental de l'entreprise, de son activité ou de ses produits) : Chryso (Sermes du Loiret, 45), pour ses actions notamment sur les problèmes de l'eau (rejets, recyclage...) avec la création de deux réserves de biodiversité sur sites, gérées avec des associations naturalistes pour le développement de nombreuses espèces.

- **Trophée RSE** (responsabilité sociétale de l'entreprise) : Sanofi Chimie (Vitry-sur-Seine, 94), pour un plan de conversion majeur de son site vers les biotechnologies accompagné d'un projet de remédiation des terres et des eaux souterraines – 210 000 t de terres et 145 000 m³ d'eaux souterraines traversant la zone ont été traitées pour en extraire les résidus de principes actifs pharmaceutiques spécifiques, tout en poursuivant l'activité de la plateforme. Le Prix du jury, qui récompense une initiative exemplaire en termes environnemental et d'écoresponsabilité, a été attribué aux Laboratoires NaO (Saint-Jean-de-Braye (45)), spécialiste de la formulation et de produits cosmétiques, pour sa marque Capillor (cosmétique capillaire) et son concept de coloration permanente répondant aux critères de développement durable : approvisionnement français, ingrédients naturels à 82 %, packaging écoresponsable.

• Source : UIC, 23/11/2016.

Un nouveau centre de R & D pour PCAS

PCAS, spécialiste du développement et de la production de molécules complexes pour les sciences de la vie et les technologies innovantes, accélère sa

stratégie d'innovation avec l'acquisition d'un nouveau centre de R & D. D'ici fin 2017, les équipes européennes de R & D seront ainsi réunies au sein d'une unique plateforme en charge de l'innovation et du développement des produits et des procédés industriels.

Situé à Porcheville, le nouveau centre de 10 000 m², doté de technologies de pointe, répondra aux plus hauts standards internationaux : infrastructures et pôles d'expertise en cristallographie et méthodes analytiques, importantes capacités en termes de kilo-lab (dizaine de kilos produits) et de pilotes industriels (jusqu'à quelques tonnes).

La nouvelle plateforme facilitera la montée en puissance de l'offre de sous-traitance en R & D de PCAS et renforcera sa position de partenaire industriel privilégié des acteurs mondiaux de la santé, grands groupes pharmaceutiques et sociétés de biotechnologies. PCAS, qui comprend deux filiales – Protéus (biotechnologie) et Enersens (isolation haute performance) – et emploie près de 900 collaborateurs répartis dans six pays, a réalisé un chiffre d'affaires de 179,1 M€ en 2015, dont plus de 7 % sont investis en R & D.

• Source : PCAS, 22/11/2016.

Suez et Total s'associent pour recycler des huiles alimentaires en biocarburant



© beptt – Fotolia.com

Pour répondre à la demande croissante en biocarburants, Total a lancé la transformation industrielle du site de La Mède pour créer la première bioraffinerie française, l'une des plus grandes d'Europe. Cette bioraffinerie produira du biodiesel grâce au raffinage d'huiles alimentaires usagées, d'huiles résiduelles et d'huiles végétales. Ce biodiesel de grande qualité (HVO) se mélangera parfaitement au diesel, sans aucun impact sur la qualité du carburant ou sur les moteurs, et sans limite d'incorporation.

Suez s'engage à livrer 20 000 t/an d'huiles alimentaires usagées à Total. La collecte de ces huiles représente

actuellement en France 45 000 t/an, pour un gisement estimé à plus de 100 000 t/an. Le partenariat entre Suez et Total permettra d'augmenter la collecte d'huiles en France de plus de 20 % et d'améliorer leur valorisation via une boucle courte de production d'énergie bénéfique pour l'environnement. La collecte et la valorisation des huiles se feront entièrement en France grâce au déploiement par Suez d'un système de collecte adapté à tous les types de producteurs, depuis les particuliers jusqu'aux plus gros acteurs de l'industrie agroalimentaire. Une fois collectées, les huiles seront acheminées à La Mède pour y être prétraitées dans une unité de filtration construite par Suez. Cette nouvelle unité créera une cinquantaine d'emplois locaux.

• Source : Total, 06/12/2016.

Le marché de l'emballage plastique et souple se porte bien

D'après l'étude économique annuelle menée pour ELIPSO*, le secteur français de l'emballage plastique et souple confirme son dynamisme. En 2015, la croissance de son activité a continué sur sa lancée jusqu'à atteindre un niveau record de 7,9 milliards d'euros de chiffre d'affaires. Ses ventes ont augmenté, tant en valeur qu'en volume (+ 3 % par rapport à 2014). Cette croissance est tirée par l'international, avec des exportations (+ 4,9 %) deux fois plus dynamiques que les ventes françaises (+ 2,4 %).

Les premières tendances 2016 confirment le dynamisme du secteur français malgré un contexte macro-économique peu favorable, avec une croissance mondiale au ralenti (+ 2,5 % en prévision pour 2016), et une reprise fragile en France. Les fabricants prévoient une progression de leur chiffre d'affaires de + 2,5 % sur le 1^{er} trimestre 2016 par rapport à 2015 ; le moteur de cette croissance restant l'international avec des ventes en hausse de 6,6 %. À court et moyen termes, les professionnels restent optimistes quant à la poursuite de la croissance de leur activité sur le 2^e trimestre 2016 et sur l'année 2017 ; ils sont près de quatre sur dix à même envisager une hausse de leurs effectifs pour accompagner cette hausse de la production. Mais ils expriment cependant leur inquiétude quant à la sécurité des approvisionnements des matières premières plastiques.

Par ailleurs, les professionnels de ce secteur placent la préservation de l'environnement, en particulier des océans, parmi leurs priorités et mènent de nombreuses

« Le vivant comme modèle » : le CNRS s'affiche dans le métro

Jusqu'au 5 février prochain, les usagers du métro parisien transitant par le couloir de correspondance de la station Montparnasse-Bienvenue (lignes 4, 6, 12 et 13) pourront découvrir en images les recherches de laboratoires qui prennent « Le vivant comme modèle », à travers une fresque géante découpée en six « chapitres » : se déplacer, soigner, concevoir, préserver, optimiser, apprendre. Conçue par le CNRS, en collaboration avec la RATP, cette exposition inédite – où la chimie occupe une bonne place ! – rend compte des associations parfois surprenantes que permet la bio-inspiration.

Le temps de parcourir les 134 mètres du couloir, les voyageurs découvriront notamment : que les chercheurs et industriels s'intéressent aux vers marins qui ont mis au point une colle efficace dans l'eau ; que l'étude des diatomées a permis de concevoir un procédé industriel qui permet de fabriquer du verre sans chauffage ni solvant agressif ; que certaines espèces végétales parviennent à pousser sur des sols pollués par des métaux lourds, et que ces métaux lourds sont extraits ensuite des plantes et peuvent être utilisés comme catalyseurs dans l'industrie (c'est exactement le sujet du dossier central de ce numéro de *L'Actualité Chimique* !) ; tandis que des chercheurs détournent les capacités infectieuses des bactéries et des virus afin de délivrer des médicaments au cœur des cellules...

• Pour visualiser la fresque enrichie de différentes ressources (vidéos, articles, communiqués de presse) : www.cnrs.fr/bioinspiration

actions en France et dans le monde, se concentrant sur la prévention : Opération Clean Sweep® pour éviter les pertes de granulés de plastique dans l'environnement, Vacances Propres et « Je navigue, je trie » pour promouvoir le geste citoyen. À noter également : « Pack the Future », un trophée européen valorisant les innovations des entreprises du secteur dans le cadre du développement durable, pour de nouvelles solutions d'emballages efficaces, esthétiques et respectueuses de l'environnement. La cérémonie de remise des prix de la 3^e édition aura lieu le 9 mai sur le salon InterPack à Düsseldorf en Allemagne.

• Source : ELIPSO, 28/09/2016.

* ELIPSO est l'organisation professionnelle représentant les fabricants d'emballages plastiques et souples en France. Ces industries, qui emploient 38 000 collaborateurs dans 320 entreprises, sont présentes dans tous les secteurs industriels de la distribution (agroalimentaire, beauté-santé, hygiène, entretien, chimie, produits industriels, bâtiment, transport et logistique).

Environnement, santé, sécurité

Signature d'une Charte de l'ouverture à la société

Sept établissements publics de recherche, d'expertise et/ou d'évaluation des risques dans les domaines de la santé et de l'environnement s'engagent en faveur de l'ouverture de leurs travaux à la société : l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), le BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières), l'Ifsttar (Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux), l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), l'IRSN (Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire), Irstea (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) et Santé publique France. Les signataires, qui ont parmi leurs

missions la charge de fournir à l'État un appui scientifique et technique relatif aux risques dans les domaines de la santé et de l'environnement, dans une perspective d'aide à la décision, s'engagent à poursuivre l'ouverture et la transparence de leurs processus de recherche, d'expertise et/ou d'évaluation des risques, à améliorer le partage des connaissances scientifiques disponibles et des incertitudes qui les entourent, et à mieux prendre en compte la contribution des acteurs de la société dans les processus de recherche et/ou d'évaluation des risques. La charte vise à construire, avec les acteurs de la société, une compréhension partagée des enjeux complexes des situations à risques et des alternatives permettant d'y faire face. Elle contribue à renforcer la qualité des travaux que ces établissements apportent aux décideurs publics, ainsi que la confiance de la société à l'égard des processus de décision.

• Source : Anses, 09/12/2016.

Pour consulter la Charte : <https://www.anses.fr/fr/system/files/ANSES-Ft-CharteOuverture.pdf>

L'École de Chimie de Rennes présente son label

« Santé et Sécurité au Travail »

En 2015, l'École de Rennes a été la première école de chimie en France à avoir obtenu le label « Santé et Sécurité au travail ». Cette reconnaissance est l'aboutissement d'une quinzaine d'années d'enseignement des HSE. En 2^e année notamment, tous les étudiants travaillent sur une problématique hygiène et sécurité. Une vidéo a été mise en ligne en novembre dernier, reflétant cet engagement pris par l'École*.

* <https://www.youtube.com/watch?v=kosnNRN40EU&feature=youtu.be>

Chemical World Tour 5, « French edition » : c'est parti !



Lancé en 2010 par l'Union des Industries Chimiques (UIC) et la Fondation de la Maison de la Chimie, The Chemical World Tour a pour but de faire découvrir l'industrie chimique et ses innovations à des étudiants. À la suite d'une sélection, des binômes d'étudiants – l'un en chimie et l'autre en journalisme – partent tourner des reportages avec l'aide d'une équipe de l'agence Capa.

Après quatre éditions à parcourir le monde, le Chemical World Tour 5 part cette année à la découverte du « Made in France »... car oui, la France et ses entreprises innovent ! Dix jeunes vont ainsi enquêter sur les innovations qui dessineront l'industrie du futur et révolutionneront nos usages : de la digitalisation de la production à l'économie circulaire, du recours aux technologies de pointe pour produire de façon plus sobre et performante aux services destinés aux clients pour les aider à mieux utiliser les produits de la chimie... Les équipes prenant part à l'aventure :

- Benoît (ENSCBP, Bordeaux) et Léa (IEJ), qui partiront à la découverte de l'impression 3D avec Arkema.
- Ilyess (lycée Lavoisier, Mulhouse) et Marie (IEJ), qui aborderont l'agriculture connectée avec BASF.
- Mikel (Université de Fribourg, Allemagne) et Maël (IEJ), qui observeront la robotisation des synthèses avec Bayer.
- Elodie (Centrale Marseille) et Thomas (IEJ), qui découvriront la microréaction avec Chimex.
- Julie (IUT, Créteil-Vitry) et Arthur (IEJ), qui s'intéresseront à la capture et à la valorisation du CO₂ avec Solvay.

• À suivre sur le site www.chemicalworldtour.fr, sur Facebook (<https://fr-fr.facebook.com/ChemicalWorldTour/>) et Twitter.

Livres



Une belle histoire de la lumière et des couleurs

B. Valeur

216 p., 29,90 €

Flammarion, 2016

Bernard Valeur a le don du conteur, celui que les jeunes et les moins jeunes écoutent (ou lisent) avec les yeux écarquillés et des neurones en folie. Il nous offre ici un nouvel ouvrage, superbement présenté. Cette « belle histoire » est préfacée par Trinh Xuan Thuan, qui l'accompagne d'une forme de sous-titre résumé : « Pourquoi le monde est-il si beau ? ».

Et c'est bien de cela dont il s'agit : faire partager, en courts chapitres magnifiquement illustrés, cet émerveillement de ce que la nature peut nous offrir, l'expliquer aussi simplement que possible sans en déflorer le mystère profond et la magie. Le mot est lâché, il s'agit bien d'un livre magique, qui anticipe les questions et en suggère de nouvelles. Sa présentation sous forme d'album, le graphisme et les couleurs de la couverture, le papier glacé et les illustrations en font un ouvrage qu'on pourrait qualifier de luxueux, n'étant son prix tout à fait raisonnable.

Bernard Valeur et son éditeur nous renforcent dans la conviction que rien ne remplacera véritablement le livre, le plaisir du toucher et surtout celui de feuilleter au hasard de sa fantaisie – j'oserais presque un certain « fantasy » anglo-saxon, à la fois imagination, création et solide base scientifique. De 7 à 77 ans et au-delà, voilà le livre, à la fois accessible et merveilleux, qui réconciliera les lecteurs avec la science, le progrès, loin du monstre technologique et déshumanisant dont on nous rebat les oreilles. Le « Big Brother » est là, mais est-il nécessaire de se surconnecter et de se faire des millions d'amis fictifs, sans voix et sans chair ? La floraison de jeunes librairies de quartier, dans lesquelles il fait bon flâner, papoter, se faire des amis, est rassurant. Cet ouvrage, qui montre la joie et les beautés du monde, l'optimisme qui s'en dégage sans effort, et ses mystères que tout esprit curieux aura à cœur d'affronter, en font un livre rare à

savourer devant une cheminée quand le froid hivernal s'installe ou dans les champs comme le sous-préfet.

La présentation du sommaire avec ses dix chapitres est en soi un plaisir des yeux et de l'esprit, comme par exemple le cinquième, « Jeux de lumière et de couleurs dans le ciel et sur la Terre », mais aussi la couleur et la lumière dans l'art, dans la société, dans la vie même. Chaque sous-chapitre en précise le contenu. On découvre ainsi les contributions de Michel Pastoureau (dont on connaît les livres sur la symbolique des couleurs, comme le dernier paru sur le « rouge »), de Dominique Cardon, la première à avoir été reconnue comme chercheuse par le CNRS pour ses travaux sur les teintures, notamment naturelles, etc.

La chimie et la physique ne sont pas oubliées, qui sont à la base de la photographie et du cinématographe (quelle épopée !), non plus que les cycles circadiens et leur importance en biologie humaine, animale comme végétale. Livre de sagesse, avec le mimétisme, le camouflage, avec la santé et la chirurgie (un peu trop optimiste probablement, sur la vision et la rétine en général). Une approche intéressante, en partie avec le physicien Serge Berthier, confronte la couleur basée sur les pigments et les couleurs liées à des structures photoniques. La nature, comme l'homme, a su jouer sur tous les tableaux pour produire de l'art...

En résumé, chaque chapitre, chaque page apporte son lot de surprises et d'émerveillement. À ne pas oublier comme livre cadeau, à toutes les occasions.

Rose Agnès Jacquesy



Le power-to-gas Stockage de l'électricité d'origine renouvelable

M. Boudellal

192 p., 39 €

Dunod, 2016

C'est du « franglais », ou plutôt de « l'européen », mais comment contourner le terme titre qui s'est imposé en quelques années dans l'hyperespace médiatique ? Le sous-titre établit un début de claire définition, quoique « stockage chimique de l'électricité

d'origine renouvelable » eût été plus juste.

L'auteur est un physico-chimiste qui nous fait bénéficier de son expérience diversifiée et internationale en recherche technologique. Le sujet est fort d'actualité, car indissociable d'un développement harmonieux de la part des énergies renouvelables et décarbonées, mais hélas intermittentes, dans la production d'énergie primaire. Il est développé de manière très pragmatique dans ce livre, en tablant non pas sur les promesses « ciel bleu » de la recherche, mais sur l'état réel des technologies, pour faire demain mais pas après-demain. De ce fait, on parle surtout ici de conversion de l'électricité excédentaire en hydrogène par électrolyse de l'eau, et de stockage et utilisation de cet hydrogène.

Une première partie présente les cadres technico-économiques généraux : croissance de la demande en énergie, production et marchés de l'électricité, caractéristiques de la production d'électricité d'origine renouvelable, nécessité du stockage et comparaison des solutions. La deuxième partie expose les principes chimiques et physico-chimiques du « power-to-gas », donc ici des techniques d'électrolyse, et des options de stockage et d'utilisation de l'hydrogène produit. La troisième partie fait l'inventaire des expérimentations de démonstration menées à ce jour, et tente d'en tirer les leçons pour un schéma d'affaire viable : vous et moi y investissons-nous nos économies ? Pas sûr, quoiqu'en ait dit l'Ademe.

Des annexes abordent des voies alternatives (« power-to-heat », « power-to-liquid ») et le thème de la délocalisation de la production. La bibliographie et la liste de ressources Internet sont brèves mais sélectives, et un index facilite l'exploitation de l'ensemble. Le lecteur de *L'Actualité Chimique* retrouve son alphabet sans erreur, surtout en deuxième partie, de manière claire mais parfois trop succincte. Par exemple, le principe des batteries à flux, schématisé p. 46, méritait quelques lignes supplémentaires. De même celui de la compression ionique, évoqué p. 97. Page 40, c'est l'absence d'explication physique sur la relation entre fréquence de réseau et équilibre production-consommation qui m'a laissé sur ma faim de savoir. Une erreur typographique malencontreuse p. 177 introduit le cobalt, Co, comme réactif Fischer-Tropsch, mais on est pointilleux à *L'Actualité Chimique* !

Plus sérieusement peut-être, je me demande toujours quelles sont les

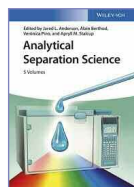
bases objectives des chiffres de subventions annuelles globales aux énergies non renouvelables repris dans l'encadré p. 19 : 160-200 G\$ selon l'OCDE ? 548 G\$ en 2013 selon l'AIE ? Il aurait fallu citer explicitement les références, du fait de la forte résonance politique de ces chiffres astronomiques. Il aurait aussi fallu faire la part du charbon, et ses bassins d'emplois subventionnés, et celle du pétrole et du gaz bien moins demandeurs de main d'œuvre et manne de tous les états producteurs. Le tableau comparatif des prix de l'électricité selon la source donné p. 33 me laisse également sceptique, faute de référence citée et de plus de commentaires, situant par exemple le nucléaire à 8,9 (unités ?) en comparaison d'une fourchette 7,9-15,7 pour le solaire photovoltaïque : quels biais régionaux ? Quels biais des subventions ?

Je terminerai mes quelques critiques en réfutant une contre-vérité émise p. 56 : l'hydrogène naturel existe sur notre planète, je l'ai rencontré, et il faut laisser ouverte l'éventualité que ce

puissant gaz ne soit promu un jour du rang subalterne de vecteur au premier rôle de source. Auquel cas, c'est l'inversion « gas-to-power » qui prendrait le pas...

Hervé Toulhoat

À signaler



Analytical separation science (5 vol.)

J. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A.M. Stalcup (ed.)
2220 p., 899 €
Wiley, 2016

Vol. 1 : Liquid chromatography
Vol. 2 : Special liquid chromatography modes and capillary electromigration techniques
Vol. 3 : Gas chromatography, sub- and supercritical fluid chromatography
Vol. 4 : Special chromatographic techniques
Vol. 5 : Sample preparation, method validation, and analytical applications



Café et santé Tout sur les multiples vertus de ce breuvage

A. Nehlig
256 p., 29 €
EDP Sciences, 2016

Sur la base de nombreux travaux scientifiques, ce livre fait le bilan de nos connaissances actuelles sur les effets du café sur la santé. Un livre à ne pas manquer si vous êtes « accros » du café !

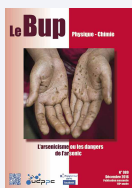


Le sel, saveur de la Terre

P. De Wever, J.-M. Rouchy
96 p., 12 €
EDP Sciences, 2016

Le sel, issu des marais salants mais surtout des couches géologiques profondes, est principalement associé à l'alimentation et au traitement du verglas, mais l'un de ses principaux utilisateurs est l'industrie chimique, pour fabriquer notamment tous les plastiques en PVC.

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



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

N° 989 (décembre 2016)

- Allocution prononcée lors du 64^e congrès national de l'UdPPC, par V. Parbelle.
- L'arsenicisme ou les dangers de l'arsenic, par M. Ansart.
- Diversité et unité (partie 1) : autour de la matière en cycle 3, par D. Ducourant.

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

vient de paraître



Chimie, dermo-cosmétique et beauté

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny (coord.)
264 p., 25 €
EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, 2017

Cosmétiques et chimie sont rarement associés dans notre esprit ; pourtant, on réclame depuis toujours des produits plus performants et plus sûrs, qui font appel à la recherche et à l'innovation... en chimie.

La peau est un organe d'une grande complexité et les produits qu'on lui applique peuvent réagir avec ses composants, l'abîmer comme la protéger, l'embellir, voire la guérir. Les mécanismes d'interaction entre la peau et les produits sont de mieux en mieux connus et permettent de favoriser les effets positifs en évitant les dommages : on sait ainsi lutter contre le vieillissement normal ou pathologique de la peau, garantir la sécurité de l'emploi des produits en améliorant leurs performances cosmétiques, et s'adapter à la diversité des peaux.

On saisira que derrière la magie de la dermo-cosmétique se cachent une biochimie et une chimie mûres, garantissant l'efficacité, la sécurité et les progrès.

25-27 janvier 2017

JSI 2017

Journées Surfaces et interfaces

Rennes

• <https://jsi2017.sciencesconf.org>

26-27 janvier 2017

JCC 2017

Journées de chimie de coordination

Grenoble

• <http://jcc2017.sciencesconf.org>

9 février 2017

Forum Horizon Chimie

Paris

• www.forumhorizonchimie.fr

22 février 2017

La chimie et les sens

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

Voir le programme p. 7.

• <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-34.html>

22-23 février 2017

Identiplast 2017

Vienne (Autriche)

Thème : Économie circulaire et valorisation des déchets plastiques.

• www.identiplast.eu

24-25 février 2017

Village de la chimie 2017

Paris

• www.villagedelachimie.org

2-3 mars 2017

2nd European organic chemistry congress

Amsterdam (Pays-Bas)

• <http://organicchemistry.conferenceseries.com/europe>

20-22 mars 2017

FemtoMat 2017

7th European conference

on applications of femtosecond lasers in materials science

Mauterndorf (Autriche)

• www.esg-nano.ac.at/?p=femtomat

22-24 mars 2017

Directing biosynthesis V

Warwick (Royaume-Uni)

• www.rsc.org/events/detail/22912

28-30 mars 2017

SEP 2017

12^e Congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages

Paris

• www.sep2017.com

27 avril 2017

Journée de la chimie PACA

Marseille

• www.journee-chimie-paca.fr

4-5 mai 2017

Instrumenter et innover en chimie physique pour préparer l'avenir

Paris

• <https://instrumenteretinnover.lise.upmc.fr/doku.php>

11-12 mai 2017

Grand-Est 8

Mulhouse

Voir p. 51.

• angelique.simon-masseron@uha.fr

14-17 mai 2017

2nd Green and sustainable chemistry conference

Berlin (Allemagne)

• www.greensuschemconf.com

14-19 mai 2017

GERM 2017

28^e Congrès du Groupe Magnétisme et résonance magnétique

Aussois

• <http://germ.asso.fr>

16-19 mai 2017

ISGC 2017

International symposium on green chemistry

La Rochelle

• www.isgc-symposium.com

29 mai-1^{er} juin 2017

GECat 2017

Congrès du Groupe d'étude en catalyse

Ile d'Oléron

• www.gecat.fr

31 mai-1^{er} juin 2017

Matériaux polymères et industrie des transports

Douai

• www.sfip-plastic.org

6-7 juin 2017

COMET 2017

Cosmetic measurement & testing symposium

Cergy-Pontoise

• <https://www.cometsymposium.com>

6-9 juin 2017

XII ECHEMS

Electrochemistry in ingenious molecules, surfaces and devices

Milan (Italie)

• <http://echems2017.unimi.it>

7-10 juin 2017

ISABC 14

14th International symposium on applied bioinorganic chemistry

Toulouse

• <https://isabc2017.sciencesconf.org>

11-15 juin 2017

ISMEC 2017

International symposium on metal complexes

Dijon

• <https://ismec2017.sciencesconf.org>

18-21 juin 2017

Dynamique des systèmes macromoléculaires École thématique Magnétisme et résonances magnétiques

Carry-le-Rouet

• belle@imm.cnrs.fr

19-21 juin 2017

Bioresources: Feeding a sustainable chemical industry Faraday Discussion

Londres (Royaume-Uni)

• www.rsc.org/events/detail/21228

26-29 juin 2017

JE 2017

Journées d'électrochimie

Bordeaux

• <http://societechimiquedefrance.us1.list-manage.com/track/click?u=14a11848e0c2bac1583ac67a5&id=a01c84bf9c&e=b36f6782df>

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

En direct du septième séminaire SCF



En haut : les participants du 7^e séminaire.

En bas, à gauche : l'équipe salariée de la SCF presque au complet ; de gauche à droite : R. Messal, H. Hadi, M.-T. Dinh-Audouin, M. Maman, S. Bléneau-Serdel et D. Roig. Absente de la photo : C. Carret.

À droite : journée de travail.

Le septième séminaire annuel de la SCF a réuni les 28 et 29 novembre à Magny-le-Hongre près de 60 participants représentant les sections régionales, leurs clubs de jeunes et le Réseau des Jeunes chimistes (RJ-SCF), les divisions et leurs subdivisions et des membres du Conseil d'administration (CA). Cette année, l'invitée d'honneur était Hélène Chalopin-Méjean, directrice de la communication de l'Union des Industries Chimiques (UIC).

La **place des jeunes au sein de la SCF** est désormais unanimement reconnue. Les larges campagnes de communication menées ces dernières années ont conduit à une augmentation globale de leurs adhésions dans toutes les catégories (étudiants, doctorants et jeunes professionnels), ce qui les porte à plus de 40 % des adhérents de la SCF. Leur représentation dans les Bureaux des sections régionales, au plus près du terrain, est actée, même si les situations peuvent être sensiblement différentes selon les régions. Leur présence est également effective dans les Bureaux de plusieurs divisions. Le RJ-SCF a été moteur de nombreuses actions telles que la rubrique « Le grain de sel du réseau » dans *L'Actualité Chimique*, ou encore le concours photo Twitter « #MaChimieSCF ». Il a participé au jury d'attribution de bourses jeunes pour le Congrès ECC6 de l'EuCheMS à Séville. En remerciement de leur engagement, il a été décidé d'offrir à tous les membres des Bureaux des clubs de jeunes un abonnement annuel électronique à *L'Actualité Chimique*.

De l'**enquête menée auprès des entités opérationnelles**, il ressort une assez large diversité dans les structures et dans les modes d'actions. Des réunions communes des chargés de communication ou encore celle organisée entre les trésoriers devraient permettre d'harmoniser davantage les relations, notamment avec la gestion nationale. Des expériences d'actions innovantes pourraient aussi être partagées de façon plus large.

Un point a été fait sur l'**évolution de la division Chimie physique (DCP)** dans sa nouvelle structure fédérative. Fin 2016, elle comptait 892 adhérents dont 814 à la SCF, 78 à la SFP (Société Française de Physique) et 42 adhérents à la fois à la SCF et à la SFP. Au cours de cette année 2016, la DCP a renouvelé son Conseil et a élu les Bureaux de ses six subdivisions : Chimie analytique, Electrochimie, Magnétisme et résonance magnétique, Nanosciences, Spectroscopie optique et neutronique, Théorie et modélisation. La **création d'une nouvelle subdivision**, « **Chimie sous rayonnement et radiochimie** », soutenue par le Conseil de la division a été validée par le Conseil d'administration de la SCF du 29 novembre dernier. Le dynamisme de cette nouvelle DCP se traduit par un autre projet de subdivision qui devrait voir le jour en 2017. Par ailleurs, il faut saluer l'initiative de la DCP qui va organiser son congrès annuel 2017 en collaboration avec la représentation chimie physique de l'EuCheMS. De tels rapprochements entre la SCF et l'EuCheMS sont à favoriser.

Le **site Internet de la SCF**, en profonde modernisation durant toute l'année 2016, devient opérationnel après de multiples étapes et certains désagréments. Des progrès significatifs en sont attendus. La campagne d'adhésion 2017 avec des formulaires et des adhésions en ligne simplifiées devrait en bénéficier. Les adhérents peuvent dès à présent renouveler leurs adhésions et en recevoir rapidement la confirmation. Un effort important est fait afin que les listes de diffusion à jour puissent être transmises rapidement aux responsables des entités opérationnelles. Un gros programme de communication a été lancé pour cette campagne 2017, notamment pour mieux accueillir les nouveaux adhérents. Plusieurs projets ont été engagés, le passage à l'adhésion en année glissante a été bien perçu et devrait être opérationnel en cours d'année 2017. Il a aussi été proposé d'étudier la mise en place d'adhésions pluriannuelles, notamment pour les doctorants.

L'intervention d'Hélène Chalopin-Méjean a montré qu'il existe tout un **champ de complémentarités entre le réseau national des industries chimiques** qui compte près de 900 adhérents (dont une large part de PME) et notre réseau de chimistes. Il est apparu que les relations sur le terrain entre les sections régionales de la SCF et les UIC régionales existent déjà mais pourraient être renforcées pour mener des actions communes (Olympiades nationales de la chimie, Village de la chimie, bourses à l'emploi...). *L'Actualité Chimique* devrait prochainement remettre en place les pages de l'UIC dans ses colonnes et accueillir un représentant de l'UIC dans son Comité de rédaction.

Sur le plan international, notre **accord avec l'American Chemical Society (ACS)** vient d'être signé et la proposition a été faite d'élargir notre cercle de partenaires européens vers le Portugal ; la section régionale Midi-Pyrénées se charge de préparer le dossier pour le CA du printemps prochain.

Comme les années précédentes, cet espace de rencontre, de discussions et de convivialité a été l'occasion d'échanges très fructueux entre les membres de tous âges fortement engagés dans les actions de notre société.

Signature de l'accord ACS/SCF



Le 1^{er} décembre 2016, un « Memorandum of Understanding » (MOU) a été signé simultanément à Paris et à Washington, entre Donna Nelson, présidente de l'American Chemical Society (ACS), assistée de Thomas Connely, executive director de l'ACS, d'une part, et Gilberte Chambaud, présidente de la SCF, et François Garin, secrétaire général de la SCF, d'autre part. Cet accord s'inscrit dans la démarche de renforcement des collaborations entre chimistes des États-Unis et d'Europe, comme cela avait été conclu dans l'accord plus général signé lors du Congrès ECC6 en septembre 2016 à Séville entre l'ACS et l'EuCheMS.

Parmi les premières actions communes, il a été décidé de lancer un prix binational ACS/SCF biennal qui pourra démarrer dès 2017, et qui viendra donc compléter notre ensemble de prix binationaux.

Promotion 2016 des Membres distingués

Comme annoncé dans notre précédent numéro, voici la liste des membres distingués (19 membres senior et 9 membres junior) :

• Membres distingués senior

Jacqueline Belloni, Élisabeth Bordes-Richard, Hélène Budzinski, Bruno Chaudret, Michel Che, Henri Cramail, Agnès Delmas, Alain Deronzier, Jean-Luc Dubois, Marc Fontecave, Jean-René Hamon, Éric Jost, Max Malacria, Andrée Marquet, Bernard Montfort, Joël Moreau, Jean-Luc Parrain, Jean-Claude Rayez, Michel Rohmer.

• Membres distingués junior

Abderrahmane Amgoune, Sabine Choppin, Cédric Desplanches, Sébastien Floquet, Alan Le Goff, Aurélien Moncomble, Arnaud Travert, Raphaël Tripier, Arnaud Voituriez.

Notons que Jacqueline Belloni et Élisabeth Bordes-Richard sont engagées dans le Comité de rédaction de L'Actualité Chimique depuis de nombreuses années.

Pour rappel, le titre de « Membre distingué » (senior ou junior) est attribué lors de la réunion de fin d'année du Conseil d'administration après propositions des entités de la SCF (divisions scientifiques, sections régionales) et validation par le Bureau, en reconnaissance de sa contribution dans le domaine de la chimie et pour ses engagements personnels envers la communauté des chimistes.

Comme pour les promotions précédentes, les diplômes seront remis aux lauréats dans le cadre de la cérémonie officielle de remise des Prix nationaux et binationaux de la SCF qui se tiendra au printemps prochain.

Le Bureau de la SCF

Sections régionales

Aquitaine

Prix de thèse 2016

• Maelle Vallade

Maelle Vallade a obtenu une licence de chimie à l'Université de Poitiers et un master en chimie fine et thérapeutique à Nantes. Elle a poursuivi ses études doctorales à l'Institut Européen de Chimie et Biologie de Bordeaux, sous la direction d'Ivan Huc. Lors de son travail de thèse, elle a étudié des foldamères, à base d'oligoamides aromatiques, qui présentent une structure bien définie, prévisible, stable en solution et à l'état solide. Leur taille moyenne en fait de bons candidats pour la reconnaissance de surfaces de protéines, grâce à leurs chaînes latérales protéinogènes. Ce

travail de thèse présente les différentes étapes de leur conception, de la synthèse de la brique constitutive à l'obtention d'un foldamère fonctionnalisé grâce à la synthèse en phase supportée. La stratégie d'investigation des interactions entre un foldamère et une protéine est détaillée. L'originalité réside dans le fait que le foldamère est ancré directement à la protéine et le dichroïsme circulaire sert de méthode de criblage. L'analyse structurale des « touches » permet de générer de nouveaux foldamères dans le but d'améliorer les interactions avec la protéine : c'est une stratégie itérative. Cette approche a été d'abord appliquée à l'anhydrase carbonique humaine II, protéine modèle qui sert de preuve de principe pour cette approche, puis à des protéines d'intérêt thérapeutique plus important : l'interleukine 4 et la cyclophiline A.

11-12 mai 2017

Grand-Est 8

Mulhouse

Après Strasbourg (1999), Nancy (2001 et 2008), Reims (2003), Mulhouse (2005), Illkirch (2010) et Reims (2012), le congrès Grand-Est 8, organisé par la section régionale « Alsace », se tiendra à la Faculté des Sciences et Techniques de Mulhouse. Ouvert à toutes les disciplines de la chimie, il rassemblera les chimistes des sections régionales d'Alsace, Bourgogne Franche-Comté, Champagne-Ardenne et Lorraine.

Les organisateurs auront l'honneur d'accueillir le **Professeur Jean-Pierre Sauvage (prix Nobel de chimie 2016)** qui donnera une conférence.

Les participants pourront présenter leurs travaux les plus récents sous forme de communications orales et de posters. L'objectif de ces journées est d'encourager les doctorants et jeunes docteurs à présenter des communications orales.

• Contact : angelique.simon-masseron@uha.fr

En marge du 6^e congrès EuCheMS de Séville : signature de deux déclarations

- Engagement des Sociétés chimiques contre l'utilisation du chlore dans les conflits

Trente-six présidents des Sociétés chimiques en Europe et au-delà (ou leurs représentants) ont signé une déclaration déplorant l'utilisation d'armes chimiques en Syrie : « *Nous, Sociétés membres de l'Association européenne pour la Chimie et les Sciences moléculaires (EuCheMS), déplorons l'emploi du chlore dans le conflit syrien ou tout autre et nous appelons la communauté internationale à traduire en justice ceux qui sont responsables de son utilisation.* »

• Pour en savoir plus :
www.euchems.eu/seville-declaration-use-chlorine-warfare

- Appel à signer la Déclaration internationale de la Chimie de Séville

Promue par le Foro Química y Sociedad (Forum Chimie et Société), *The Seville International Chemistry Declaration 2016* a été lancée le 13 septembre dernier. En réponse aux défis actuels (urbanisation, eau, énergie, réchauffement climatique, santé...), cette déclaration définit le rôle et les efforts de toute la communauté et préconise un certain nombre de mesures, en collaboration avec tous ses acteurs et avec le soutien de la société, parmi lesquelles : l'amélioration de l'éducation et de la connaissance scientifique, le soutien à la recherche et à l'innovation technologique, la reconnaissance et le soutien des scientifiques, le développement de l'industrie, la mise en avant de la chimie et de l'économie circulaire, la protection de la planète et de ses ressources..., dans l'objectif d'un développement durable promu par les Nations unies.

Les premiers signataires sont : Carlos Negro, président de Foro Química y Sociedad et co-président du 6^e Congrès EuCheMS de chimie (Université Complutense, Madrid) ; Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987 (Université de Strasbourg) ; Antón Valero, président de la Fédération espagnole des industries chimiques ; Ehud Keinan, président de la Société chimique d'Israël (Technion, Haïfa) ; Robert Parker, directeur exécutif de la Royal Society of Chemistry (Londres) ; Harmut Frank, professeur de chimie environnementale et écotoxicologie (Université de Bayreuth).

• Pour en savoir plus, et signer la déclaration :
www.euchems.eu/seville-international-chemistry-declaration-2016

Recensement et mise en valeur du patrimoine culturel de la chimie en France

Dans la perspective de l'Année européenne du patrimoine culturel en 2018⁽¹⁾, le patrimoine de la chimie ne doit pas être oublié. La Société Chimique de France propose de recenser les lieux patrimoniaux français de la chimie, qu'il s'agisse de sites académiques ou industriels, de bâtiments où vécurent les chimistes français, les rues, les stèles ou les plaques commémorant leurs découvertes ou inventions, de dépôts d'archives les concernant, ou des sites qui autrefois mis en valeur sont aujourd'hui en danger. Des entreprises locales ont souvent fait un très gros travail de protection et de mise en valeur, et parfois ont réalisé un site Internet pour le faire connaître. Il s'agit donc ici d'un appel à propositions. Envoyez-nous toute trace de ce patrimoine. Nous publierons la liste de ces patrimoines repérés, en donnant leur référence électronique (sites Internet, organismes qui en ont la charge, etc.).

Deux propositions ont déjà été signalées à la suite du premier appel lancé par le Club d'histoire de la chimie (groupe thématique de la SCF) dans sa dernière lettre d'information (n° 69, nov. 2016), l'une montrant la richesse d'une recherche de terrain par le repérage des lieux de résidence très proches d'un groupe de chimistes et de pharmaciens à Mennecy – la carte obtenue devient un véritable outil d'analyse sociale de la chimie –, le second est un appel à sauvetage des lieux fréquentés par Paul Sabatier, prix Nobel de chimie 1912, en voie de destruction ou de disparition. Avertie, la région, l'Occitanie, prend le problème en main.

Cet appel pour la France n'est pas isolé. Déjà depuis 1999, la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, la société chimique allemande) développe un tel programme, et aide à la mise en valeur par l'apposition d'une plaque commémorative et la publication de plaquettes d'information⁽²⁾ et par son journal dédié⁽³⁾.

L'American Chemical Society (ACS), avec laquelle la SCF vient de signer un accord de collaboration, a également développé un programme de « Landmarks », sous la responsabilité de son office des affaires publiques, qui n'est pas limité aux États-Unis⁽⁴⁾. Elle honore aussi des publications qui, dans l'histoire de la chimie, ont marqué une étape importante de son développement. Ainsi l'ACS a célébré le 11 octobre 2014, à l'ENS, le premier mémoire de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire (1848), et le 13 décembre dernier, à l'Académie des sciences, la publication de la *Méthode de nomenclature chimique* de Guyton de Morveau, Lavoisier et Fourcroy (1787)⁽⁵⁾.

En Grande-Bretagne, les « Blue Plaques », sous l'autorité de l'English Heritage, n'ignorent pas non plus la chimie⁽⁶⁾.

Merci d'avance de nous signaler toute action en faveur du patrimoine de la chimie en France*.

* Contact : Danielle Fauque, secrétaire du Club d'histoire de la chimie (danielle.fauque@u-psud.fr).

¹ European Year of Cultural Heritage 2018/Année européenne du patrimoine culturel :
http://ec.europa.eu/culture/news/2016/0830-commission-proposal-cultural-heritage-2018_en.htm
http://europa.eu/rapid/press-release_IP-16-2905_fr.htm

² <https://www.gdch.de/gdch/historische-staetten-der-chemie.html>

³ https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/GDCh/Preise_und_Auszeichnungen/PDF/hisstaeet.pdf

⁴ www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks.html

⁵ www.academie-sciences.fr/fr/Seances-publiques/les-multiples-facettes-de-lavoisier.html

⁶ www.english-heritage.org.uk/visit/blue-plaques/about-blue-plaques

le dossier



Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir

par A. Stanovych, P.-A. Deyris et C. Grison



publié avec le n° 414 de L'Actualité Chimique, janvier 2017

Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte

Une symbiose d'avenir

Andrii Stanovych, Pierre-Alexandre Deyris et Claude Grison

Résumé Nature, écologie et chimie : ce rapprochement inhabituel est aujourd'hui le point de départ d'une nouvelle filière verte, qui s'appuie sur une innovation de rupture en chimie durable. Son originalité repose sur la combinaison inhabituelle des domaines de l'environnement, de l'écologie scientifique et de la chimie de synthèse. Cette filière associe restauration écologique de milieux dégradés par des éléments traces métalliques (ETM) et procédé innovant de valorisation chimique des phytotechnologies associées. S'il est innovant, ce concept repose sur des acquis solides développés dans des programmes de recherche avancés, qui prouvent sa validité. Il s'attache à démontrer et à mettre en place les outils scientifiques qui contribueront à favoriser la transition d'un passé minier et industriel vers une économie verte et durable, et à proposer aux pouvoirs publics des pistes de réflexion et d'action, afin de faciliter le développement de nouvelles technologies durables, responsables et capables de soutenir restauration écologique, chimie verte et (re)construction sociale.

Mots-clés **Écologie de la restauration, valorisation de la biomasse, écocatalyse, chimie verte, développement durable.**

Abstract **Phytotechnology recovery and green chemistry: a symbiosis for the future**

Nature, ecology and chemistry: this unusual rapprochement deals with the development of a new green field which breaks up with sustainable chemistry. The originality is supported by an unusual combination of environmental fields, from scientific ecology to catalytic chemical synthesis. It combines ecological restoration of degraded or polluted sites and innovative chemical method of phytotechnology recovery. The innovative research project is based on solid achievements and developed advanced programs that show the validity of the concept. Thus, the presented program strives to demonstrate and develop the scientific tools that facilitate the transition from industrial past to a green and sustainable economy. It proposes some options to the government in order to amplify the development of new sustainable and responsible technologies, which are able to support ecological restoration and social (re)construction.

Keywords **Ecological restoration, biomass valorisation, ecocatalysis, green chemistry, sustainable development.**

Certaines activités industrielles sont à l'origine d'une pollution des sols et des systèmes aquatiques par des éléments traces métalliques (ETM). Il s'agit d'un problème très préoccupant car le sol exerce des fonctions essentielles qui déterminent en grande partie la production des produits alimentaires et la qualité de l'eau. De plus, les ETM font partie des composés les plus nocifs. Ils ne sont pas biodégradables, mais persistent dans les organismes et les écosystèmes qu'ils pénètrent.

De fortes teneurs en ETM diminuent la biodiversité, la densité et l'activité de la flore et de la faune, y compris à l'échelle la plus petite. La fertilité du sol est altérée ; les animaux sont contaminés par contact, inhalation de poussières métalliques, ingestion d'eau et d'aliments... Les polluants métalliques se propagent à travers la chaîne alimentaire.

Préserver la qualité de l'eau, des sols et de l'air est devenue une priorité. Il y a donc une réelle nécessité à développer des technologies inventives et efficaces de restauration des sites, zones et écosystèmes pollués et dégradés.

La phytoremédiation est une technologie destinée à la résolution de problèmes environnementaux générés par les

ETM. Compte tenu de leur phytotoxicité, les sols métallifères exercent une forte pression de sélection et génèrent des habitats particuliers pour les espèces végétales et les micro-organismes associés. Il en résulte une ressource biologique unique : les métalrophytes [1]. Ces métalrophytes sont définis comme étant capables de tolérer des concentrations en ETM, de survivre et de se reproduire sur de tels sites [2].

Les procédés de phytoremédiation les plus connus sont :

- la *phytoextraction* : les polluants sont extraits par les plantes et stockés dans leurs tissus (feuilles ou racines) ;
- la *phytostabilisation* : elle consiste à recouvrir les sols par des espèces végétales capables d'immobiliser la pollution ;
- la *rhizofiltration* : le procédé de phytoextraction s'effectue en milieu aquatique au niveau de la rhizosphère.

La phytoremédiation est une des rares solutions intéressantes de réhabilitation durable des sols dégradés ou contaminés par les ETM. Les phytotechnologies les plus étudiées sont la phytostabilisation et la phytoextraction [3-4].

Les expériences antérieures ont montré que la phytostabilisation permettait d'immobiliser les contaminants et contribuait à la croissance de la végétation sur des zones hostiles.

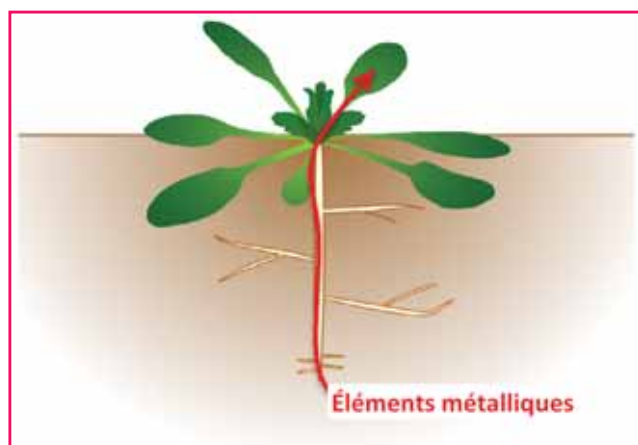


Figure 1 - Représentation de la phytoextraction.

En revanche, elle favorise l'apparition spontanée de végétaux qui deviennent parfois capables d'accumuler les ETM. Ainsi, l'évolution dans le temps des parcelles revégétalisées pose le délicat problème de la maîtrise des risques dans la durée.

La phytoextraction (figure 1) est une écotechnologie de dépollution partielle des sols et des sédiments par accumulation des ETM dans les parties aériennes des végétaux hyperaccumulateurs (par exemple *A. murale*, *N. caerulea* ou *G. pruinosa*). Des études récentes d'évaluation des performances adaptatives de ces végétaux, ont mis en évidence la présence d'espèces hyperaccumulatrices de type légumineuses renforçant l'intérêt de la phytoextraction dans les programmes de restauration écologique [5-6].

Cependant, son développement reste limité par absence de valorisation de la biomasse contaminée. Sans débouché crédible, les parties aériennes des plantes hyperaccumulatrices sont considérées comme des déchets contaminés. L'essor de la phytoextraction est entièrement lié à la valorisation de la biomasse générée.

Le Laboratoire de chimie bio-inspirée et d'innovations écologiques (ChimEco) a récemment proposé l'écocatalyse comme une valorisation inédite de la phytoextraction et de la rhizofiltration. Les déchets végétaux générés sont valorisés à travers un concept innovant de recyclage écologique. L'écocatalyse consiste à transformer les espèces métalliques d'origine végétale en réactifs et catalyseurs de réactions chimiques (figure 2) [7-12].

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : la biomasse issue de la phytoextraction n'est plus un déchet contaminé mais un système naturel de restauration qui possède une haute valeur ajoutée. Cette biomasse constitue un réservoir naturel de métaux de transition précieux en synthèse organique. En d'autres termes, des déchets sont devenus des objets chimiques utiles, innovants et motivants. Cette combinaison inhabituelle et indissociable de l'environnement, de l'écologie et de la chimie a fait émerger un nouvel axe de recherche à l'interface de la chimie verte et de l'ingénierie écologique [13-21]. Cette approche globale de l'écologie scientifique débouche aujourd'hui sur l'élaboration d'une nouvelle filière verte à économie circulaire (figure 3).

Ainsi, la restauration de sites miniers impactés par la pollution métallique et la valorisation chimique des phytotechnologies développées par écocatalyse permettent de concilier écologie, technologie et économie. Les activités économiques ne se traduisent pas en coûts environnementaux, mais en bénéfices, capables de soutenir les efforts de remédiation.

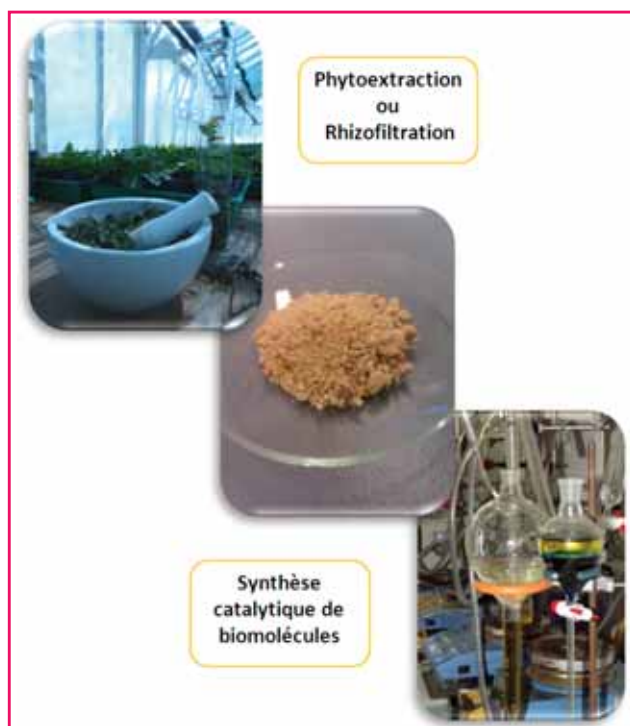


Figure 2 - Écologie et chimie bio-inspirées : un gage de durabilité.

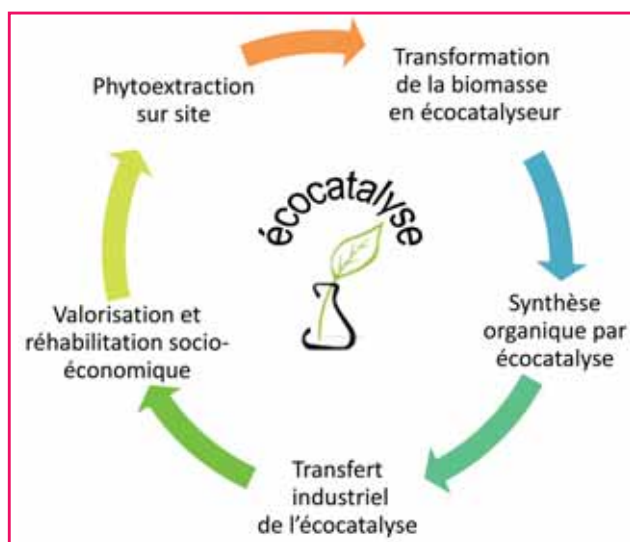


Figure 3 - Une filière verte à économie circulaire.

Les recherches développées par le laboratoire consistent à démontrer comment une innovation de rupture en chimie écologique, l'écocatalyse, a réussi à stimuler et faire progresser le domaine de la phytoextraction (et de la rhizofiltration) des sites dégradés par les activités industrielles et à mieux cerner les conditions sociales, environnementales et économiques du développement durable.

Une nouvelle approche de réhabilitation multi-site et multi-échelle par phytoextraction

L'innovation écologique étudiée est une approche intégrée et interdisciplinaire de la phytoremédiation qui s'appuie sur des connaissances fondamentales en écologie végétale et microbienne, mais aussi en chimie écologique et environnementale. Les fils conducteurs sont l'amélioration de la

qualité environnementale et écologique des sites et une gestion réfléchie des risques associés en apportant les moyens de les maîtriser dans la durée.

Les recherches développées sont le fruit de la collaboration de laboratoires de recherche publique (Laboratoire de chimie bio-inspirée et innovations écologiques, FRE CNRS/ Université de Montpellier 3673), semi-publique (Institut agronomique néo-calédonien) et de sociétés privées (Société Le Nickel, KNS, Belgarena) qui ont choisi de conjuguer leurs compétences propres, afin de développer un programme inédit de valorisation chimique des déchets contaminés adaptable à la variabilité et à la multiplicité des conditions édaphiques (propriétés physico-chimiques du sol) et climatiques des sites industriels dégradés (métropole, Nouvelle-Calédonie, Belgique...).

Les travaux réalisés se décomposent en différents sites d'étude où l'origine des déchets métalliques et les attentes des populations concernées en matière environnementale et économique sont très différentes, mais où les phénomènes d'adaptation naturelle de certains végétaux et micro-organismes associés sont communs.

Les résultats de ces recherches ont permis d'atteindre deux grands objectifs :

- Lever les verrous de la phytoextraction à grande échelle, à l'aide de plantes hyperaccumulatrices de zinc, manganèse et nickel endémiques, dans un esprit de restauration écologique durable, sur sites miniers et avec la collaboration des opérateurs miniers (exemple : Société Le Nickel du groupe ERAMET) ;
- Prouver la très bonne convergence entre réhabilitation des sites miniers et valorisation chimique [22-24] ; l'exemple de la réhabilitation des sites miniers néo-calédoniens est typique. Pour la première fois, il a été possible de développer conjointement la phytoextraction du nickel et du manganèse sur un même site. Les suivis réguliers des différents sites réhabilités montrent une très bonne dynamique de croissance des différents plants installés (figure 4). La phytoextraction du manganèse est une démarche nouvelle et prometteuse ; elle permet de conjuguer deux paramètres importants : l'introduction

d'espèces pionnières et durables compatibles avec les objectifs de l'écocatalyse. Les récoltes destinées à l'écocatalyse ne sont pas destructives et ne concernent que les vieilles feuilles (*Grevillea meisneri*), voire même les litières (*Grevillea exul* et *Geissois pruinosa*). Il s'agit d'une opportunité unique de valorisation des efforts de phytoextraction par l'introduction d'espèces pionnières largement utilisées en première étape de réhabilitation, quelle que soit la technique retenue.

Les objectifs de remédiation des sites dégradés ou contaminés par les activités minières sont à déployer sur le long terme. L'état des sites, la planification raisonnée et durable des opérations, la croissance des plants sur des sols meurtris, le respect de la biodiversité locale, le suivi des transplantations, la vitesse d'accumulation en témoignent. Dans un tel contexte, il est évident qu'une valorisation économique de la remédiation est indispensable pour soutenir de tels efforts dans la durée. Il s'agit d'un « **gage de durabilité** » et donc de réussite.

De la phytoextraction à la chimie verte et vice versa via l'écocatalyse

Les objectifs de valorisation de la phytoextraction par écocatalyse se démarquent clairement des rares essais de valorisation précédemment décrits dans la littérature. Le procédé de chimie verte proposé repose sur des bases chimiques particulièrement adaptées aux nouvelles orientations de l'industrie chimique, celles de la catalyse métallique (figure 5). Cette démarche est inédite.

La catalyse en chimie organique est un exemple démonstratif de chimie durable en ce sens où elle peut devenir le moteur d'une industrie chimique nouvelle. Peu consommatrice en matière première métallique, elle est adaptée au procédé proposé, car elle ne nécessite pas de gros rendements de phytoextraction ; 1 à 5 % en espèces métalliques MX_n sont généralement suffisants pour catalyser une réaction de synthèse. Si le catalyseur est supporté sur un solide, les espèces métalliques deviennent recyclables et utilisables en continu.



Figure 4 - Des résultats encourageants à étendre sur le territoire calédonien.

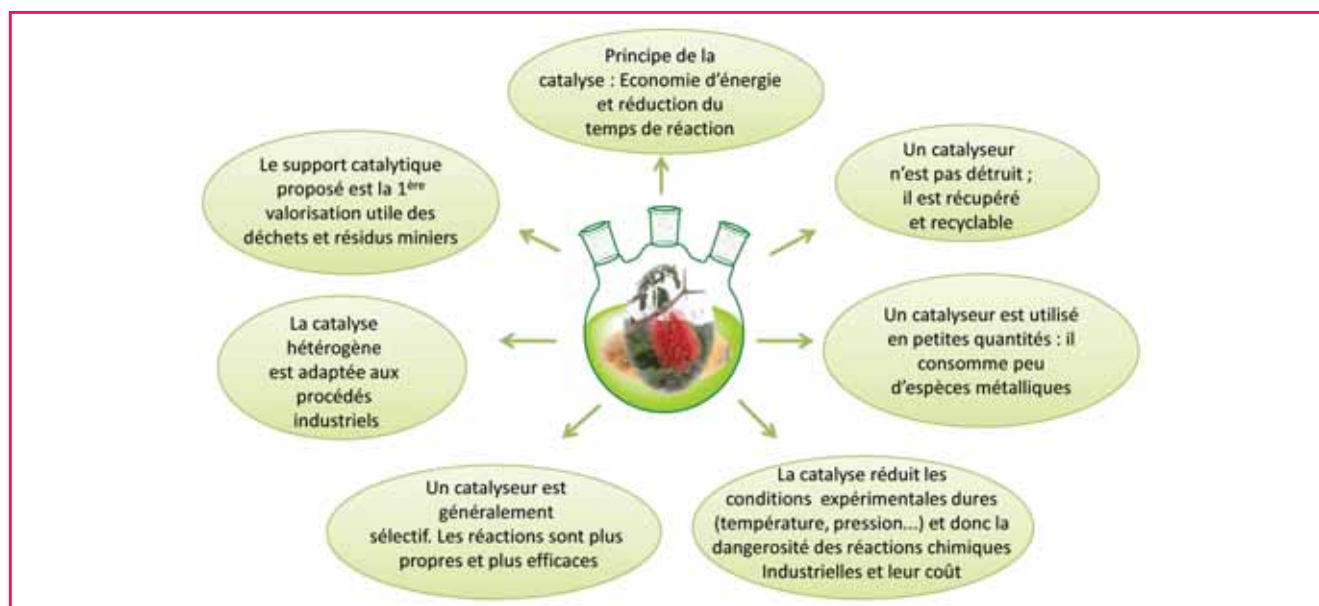


Figure 5 - Les avantages de la catalyse.

Les espèces métallobytophytes possèdent nécessairement une composition polymétallique. En effet, la phytoextraction concentre un type d'ETM qui se trouve en mélange avec d'autres cations métalliques présents, d'origine physiologique. L'étude de la catalyse polymétallique à partir des métallobytophytes a montré que la présence de plusieurs cations métalliques ne remettait pas en cause l'activité du catalyseur. Au contraire, ils conduisent à un gain de stabilité et d'activité catalytique ; ces résultats sont en accord avec des essais décrits dans la littérature où des mélanges reconstitués en espèces métalliques classiques conduisent aux mêmes observations. Dans notre cas, le mélange est naturel et unique. La purification des systèmes catalytiques proposés est ainsi inutile pour un grand nombre d'applications.

Enfin, de légères variations de composition ne nuisent pas au bon déroulement des réactions de chimie. Il s'agit d'un système souple et relativement peu exigeant.

Les conditions d'utilisation des ETM extraits des plantes métallobytophytes dans un procédé de type écocatalyse respectent donc les contraintes de la compétitivité économique.

Enfin, la stratégie de valorisation proposée s'inscrit dans les ambitions stratégiques définies par la Commission Innovation 2030 et pouvant constituer des piliers du développement futur de la France :

- le recyclage des métaux : projets permettant de rendre viable et efficace le recyclage des métaux ;
- la chimie du végétal : projets de chimie du végétal visant à développer de nouveaux matériaux.

Un projet qui s'inscrit dans une chimie durable et nouvelle

Le concept de chimie verte (exprimé à travers le réseau international GSCN), une vision plus globale et élargie à la chimie durable, la réglementation chimique européenne REACH, le rapport du MEDDEM paru le 23 mars 2010 et plaçant la chimie verte comme une des filières vertes d'avenir, l'élaboration d'un grand scénario de chimie écologique et durable par le ministère de l'Industrie nipponne (le METI), sont les témoins d'une discipline en pleine mutation. Au cours de l'année 2011, déclarée « Année internationale de la chimie », la communauté scientifique a démontré qu'elle possédait les

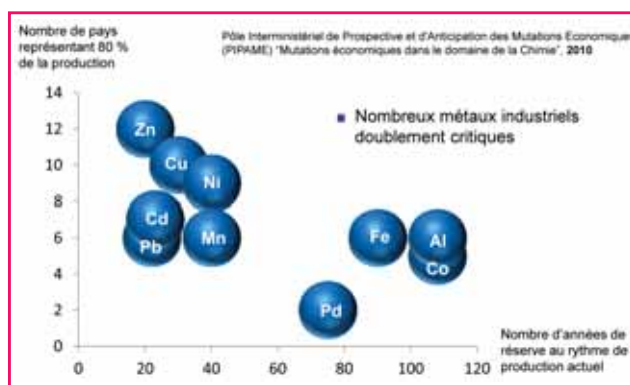


Figure 6 - Quelques données illustratives de l'épuisement mondial des ressources minérales.

outils et la volonté de contribuer efficacement aux grands problèmes axés sur l'environnement, l'énergie, l'épuisement des ressources et la qualité de vie. Elle se propose notamment de contribuer efficacement à la réduction des déchets en développant des technologies vertes innovantes de réutilisation durable, réduction des quantités, remplacement et diversification des matières premières de la discipline. Un des piliers du concept de chimie verte est l'utilisation de systèmes catalytiques en remplacement de réactifs stœchiométriques. Un catalyseur de type non enzymatique est souvent un métal de transition noble ou primaire, une terre rare, un oxyde (simple ou mixte comme les zéolites). En février 2010, le Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques a publié un rapport inquiétant sur la criticité de nombreuses ressources minérales (figure 6) ; de nombreux métaux de transition et terres rares en font partie.

Ces écrits ont été confirmés par le COMES (Comité pour les minéraux stratégiques), la FEDERATION Minerals, les conférences « Matières premières critiques pour l'Union européenne », « Recyclage des matières premières et matériaux » qui se sont tenues successivement à Berlin en 2010 et 2012. À l'automne 2011, la revue *Géoeconomie* a fait paraître un ouvrage encore plus alarmant concernant la « ruée sur les minerais stratégiques » qui pose une réalité périlleuse pour les nations occidentales, celle de l'approvisionnement des

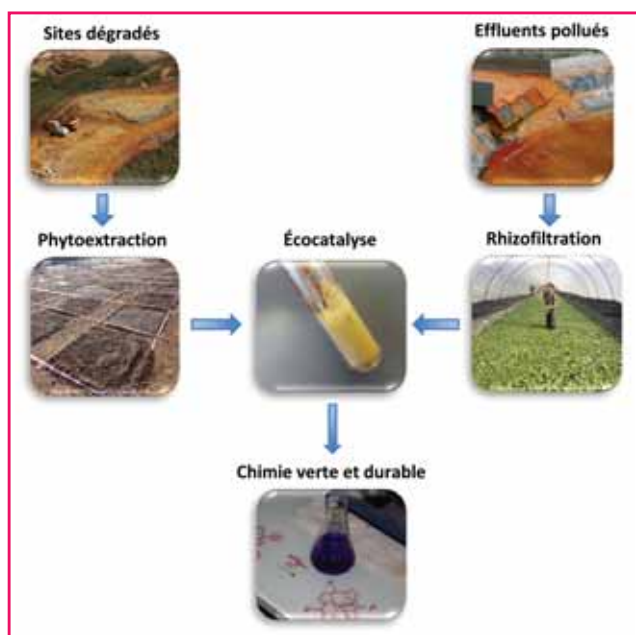


Figure 7 - Principe de l'écocatalyse.

minéraux. L'accès aux minéraux stratégiques et primaires est devenu crucial au point de vue de l'épuisement des ressources, mais aussi parce qu'ils sont détenus par un faible nombre de pays, par ailleurs politiquement instables. Situés en amont des valeurs industrielles, les éléments métalliques tels que Rh, Pd, Pt, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Co, etc., sont essentiels à de nombreuses transformations chimiques. Les domaines de la chimie organique industrielle, de la pétrochimie, de l'agrochimie, des polymères, des plastiques, des textiles, des colorants, des peintures, des cosmétiques et parfums et des médicaments sont concernés.

Face à l'encerclement par certains pays et leurs politiques de contrôle et de manipulation des prix des matières premières industrielles, la France doit relever un défi majeur basé sur le développement de la compétence et de l'innovation.

Qu'est-ce que l'écocatalyse ?

L'écocatalyse est le point de départ d'une nouvelle technologie de recyclage de ressources minérales, où les déchets végétaux générés sont considérés comme des réservoirs naturels de métaux de transition. Tirant parti de la capacité adaptative remarquable de certaines espèces végétales à hyperaccumuler les cations tels que Zn^{2+} , Ni^{2+} ,

Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} ..., le concept de l'écocatalyse repose sur l'utilisation inédite des espèces métalliques d'origine végétale comme réactifs et catalyseurs de réactions chimiques organiques (figure 7), qui permet la préparation de biomolécules selon une approche bio-inspirée.

La réactivité inhabituelle des écocatalyseurs est créée par des interactions métal-anion générées lors de l'attaque acide directe (acide minéral ou organique) des espèces métalliques brutes (oxydes/phosphates/sulfates) obtenues après un traitement thermique des plantes métallobytes sous atmosphère contrôlée (figure 8).

L'écocatalyse s'inscrit dans une démarche écoresponsable [13-21] :

- chaque expérience de phytoextraction utilise exclusivement des plantes indigènes et respecte scrupuleusement la biodiversité locale ;
- le procédé de valorisation s'inscrit dans une démarche réfléchie et écoresponsable ;
- il n'y a pas de réduction du degré d'oxydation du cation métallique ni de purification du catalyseur polymétallique généré. Au contraire, la présence de toutes les espèces cationiques est utile et apporte des effets de synergie inédits entre espèces. Le procédé de valorisation est ainsi peu coûteux et bénéfique d'un point environnemental ;
- la méthodologie ne requiert pas de grandes quantités de « métallobytes », puisqu'elle est basée sur les principes de la catalyse ;
- les marchés ciblés ne sont pas ceux d'une production de masse et ne prétendent pas rentrer en concurrence avec la métallurgie ou les catalyseurs qui en dérivent. L'écocatalyse est basée sur un nouveau marché important de la « chimie verte », qui utilise les catalyseurs « acides de Lewis de nouvelle génération », « oxydants verts », « réducteurs verts », « agents de couplage » en synthèse organique. Les objectifs sont ceux de la résolution de problèmes de synthèse délicats, de la recherche de substituts aux oxydants interdits par REACH et des synthèses bio-inspirées innovantes capables de réduire l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

La première génération de catalyseurs chimiques dérive des parties aériennes des plantes terrestres et hyperaccumulatrices de zinc, nickel, manganèse et cuivre. Ils sont appelés écocatalyseurs, afin de rappeler leur origine écologique. Une particularité cruciale de ces catalyseurs écologiques est leur composition plurimétallique résultant de la combinaison d'éléments de transition à des concentrations élevées (e.g. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Cu^{2+}) avec des éléments classiques généralement nécessaires au développement des plantes (e.g. Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) (figure 9).



Figure 8 - Principe général de préparation d'un écocatalyseur Eco-M.

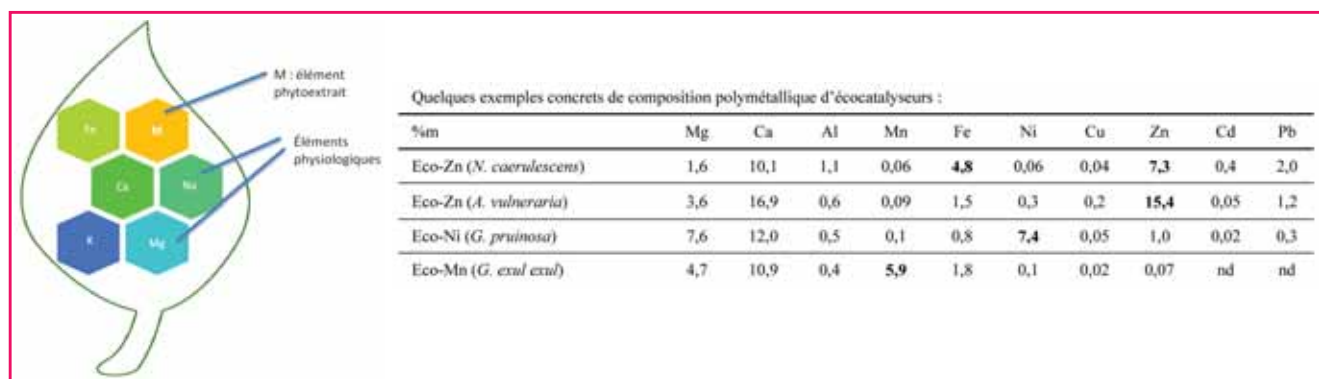


Figure 9 - Caractère polymétallique d'un écocatalyseur.

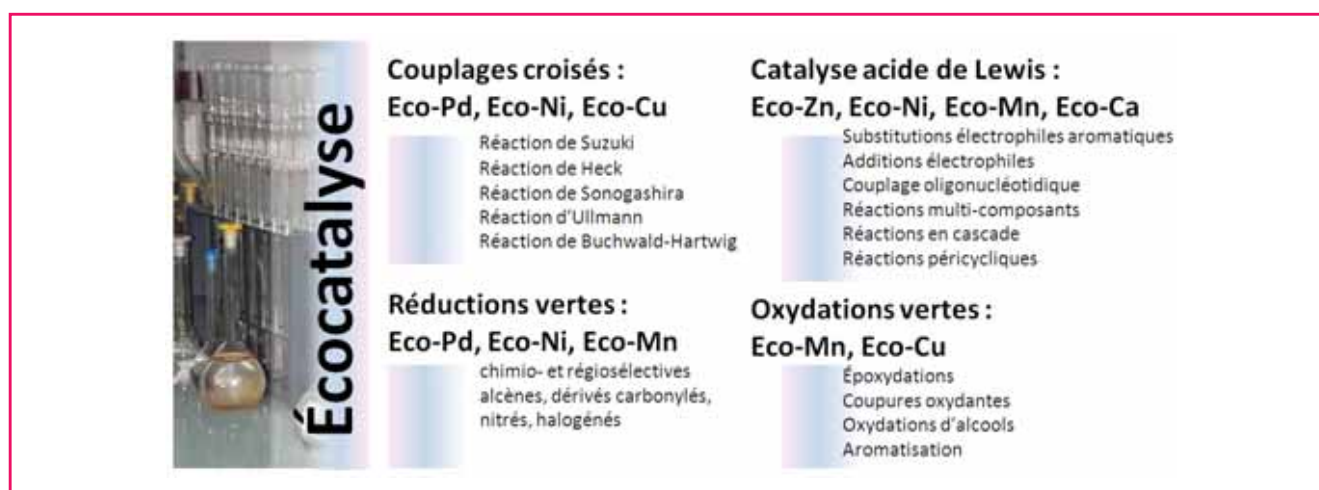


Figure 10 - Réactions revisitées avec les écocatalyseurs.

La présence simultanée d'une combinaison de sites actifs bien-définis résulte de cette variété d'espèces métalliques. Dès lors, des séquences d'étapes réactionnelles originales permettent d'aboutir à des sélectivités uniques. En effet, un catalyseur classique pourrait se limiter à influencer seulement certaines des étapes du processus réactionnel, limitant ainsi les opportunités en synthèse organique. Ici, la richesse des différentes interactions entre les espèces présentes conduit à des interactions métal/substrats inhabituelles en solution, grâce à la présence de différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions multicomposants et en cascade conduisent à d'excellents résultats.

D'une façon plus générale, les résultats ont montré que les écocatalyseurs pouvaient présenter des performances très supérieures aux catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques en termes d'activité et de sélectivité. Les systèmes polymétalliques obtenus à partir de la biomasse produite par phytoextraction sont originaux : degrés d'oxydation originaux tels que Ni(III) [19], nouvelles espèces chimiques associées (CaMgCl₆, MgP₄O₁₁), effets de synergie, architecture et morphologie intéressantes (nanoparticules stables de 10-20 nm, stabilisées sur la matrice minérale d'origine végétale) et performants (activité, chimio- et stéréosélectivité supérieures aux catalyseurs classiques dans un certain nombre de réactions présentées dans la figure 10 et à travers les exemples qui suivent.

Aujourd'hui, ce programme de chimie écologique n'est plus une simple valorisation des technologies de remédiation.

Les extraits multimétalliques obtenus offrent une opportunité unique d'exploitation de la catalyse coopérative dans laquelle la synergie et la sélectivité sont prometteuses.

Ce travail original a été validé par une série de brevets et articles scientifiques pertinents des domaines précités [13-21]. Les possibilités synthétiques des écocatalyseurs dépassent largement le cadre de ce qui avait été prévu initialement. De nombreux mécanismes de la synthèse organique ont été revisités selon le principe de l'écocatalyse. Plus de 3 500 biomolécules ont pu être préparées avec succès.

Les écocatalyseurs peuvent servir de catalyseurs hétérogènes dans des transformations synthétiques permettant l'accès à des molécules ayant une haute valeur ajoutée pour la chimie fine et industrielle. Elles peuvent être mises à profit dans la synthèse de molécules complexes à l'impact industriel et sociétal important : médicaments à bas coût (agents antimétaboliques, antiviraux, antipaludiques) et oligomères d'intérêt biologique (ADN et ARN coiffés), hétérocycles aromatiques hautement fonctionnalisés (2H-chromènes, benzodiazépines, cannabinoïdes, pyrazoles, thiopyrimidones, oligothiophènes), structures chirales (mimes glucidiques, acides aminés glucidiques, furanes et pyrroles multifonctionnels), valorisation des déchets végétaux (cellulose, lignine, plate-forme phénolique), intermédiaires-clés de procédés chimiques industriels variés dans le domaine agroalimentaire et phytosanitaire, matériaux optoélectroniques, arômes, cosmétiques et ingrédients ayant le label « naturel » (figure 11).

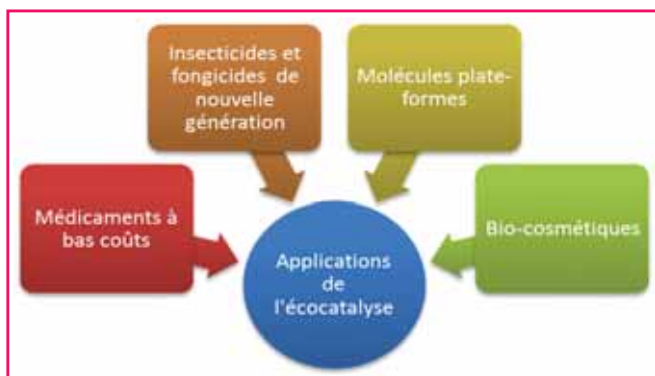


Figure 11 - Des cibles et applications motivantes pour l'écocatalyse.

Quelques exemples concrets des performances de l'écocatalyse

Une nouvelle approche de la chimie pharmaceutique : de *Psychotria douarrei* au monastrol

La supériorité de l'écocatalyse pour la synthèse organique semble découler de la possibilité de sélectionner précisément l'interaction métal-substrat grâce à la présence de

différents sites métalliques aux propriétés complémentaires. Dans ce contexte, les réactions domino ou multicomposants, telles que la réaction de Biginelli, sont d'excellents modèles d'études.

L'exemple choisi est la synthèse du monastrol, un hétérocycle intéressant pour ses propriétés antimitotiques. Il est en effet capable de bloquer la migration des chromosomes vers les pôles cellulaires lors de la mitose.

La préparation du monastrol nécessite l'activation successive de sites basiques durs et mous pour construire l'hétérocycle final. Une modélisation de la réactivité globale des différents écocatalyseurs préparés a été réalisée en fonction du degré moyen de dureté selon la théorie HSAB de Pearson, de la composition minérale globale et de l'acidité de Lewis par IR-ATR, à l'aide de réactions modèles et d'études théoriques. Les résultats montrent que les Eco-Ni(II) ont une structure particulièrement bien adaptée au mécanisme de construction du monastrol, alliée à une réactivité exceptionnelle et supérieure à NiCl_2 (figure 12).

Cette combinaison d'acidité de Lewis dure et molle a été mise à profit dans diverses réactions multi-centres telles que le couplage oligonucléotidique d'ADN et ARN coiffés. En collaboration avec une équipe de l'IBMM de Montpellier (J.-J. Vasseur et F. Debart), il a été montré l'intérêt des Eco-Ni et Eco-Zn dans ce type de réactions complexes. Quelques exemples sont illustrés dans le tableau I.

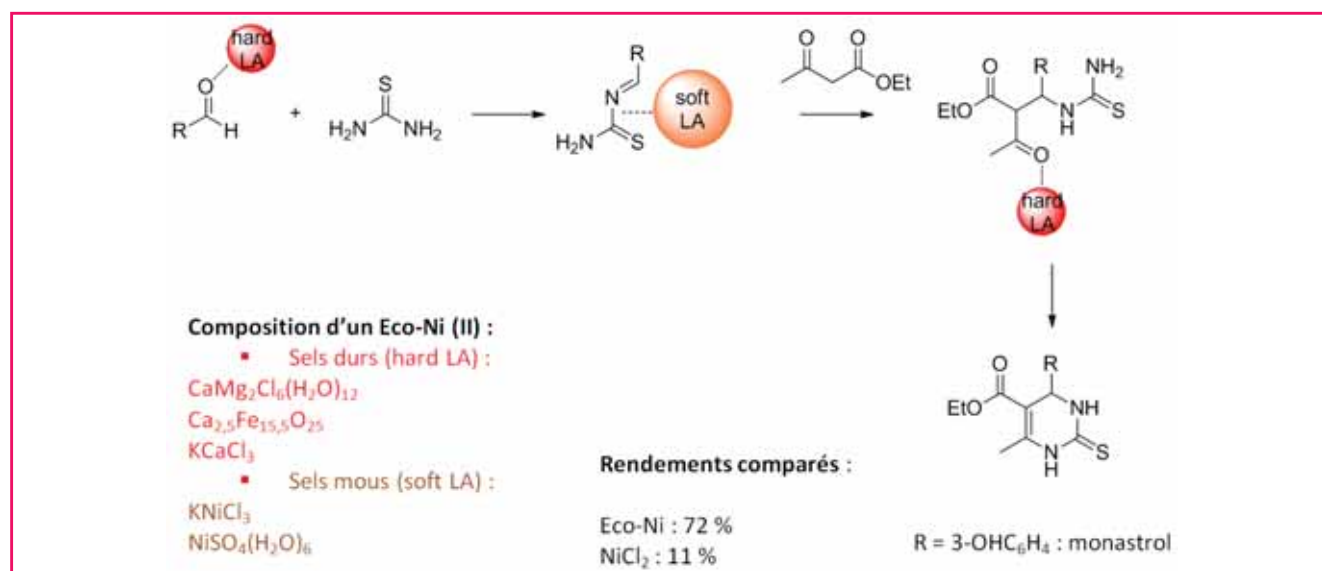


Figure 12 - L'ambivalence d'un Eco-Ni selon la théorie HSAB est utile dans une réaction multicomposants.

Tableau I.

Hypothèse mécanistique multi-centres favorable à l'écocatalyse	5'-séquence-3' synthétisée	Rendements comparés du couplage (%)	
	GpppT ₆	ZnCl ₂ : 55	Eco-Zn : 66
		NiCl ₂ : 26	Eco-Ni : 56
	GpppA _{OMe} GUUGUUAGUCUUACUGGA	ZnCl ₂ : 43	Eco-Zn : 46
		NiCl ₂ : 0	Eco-Ni : 34

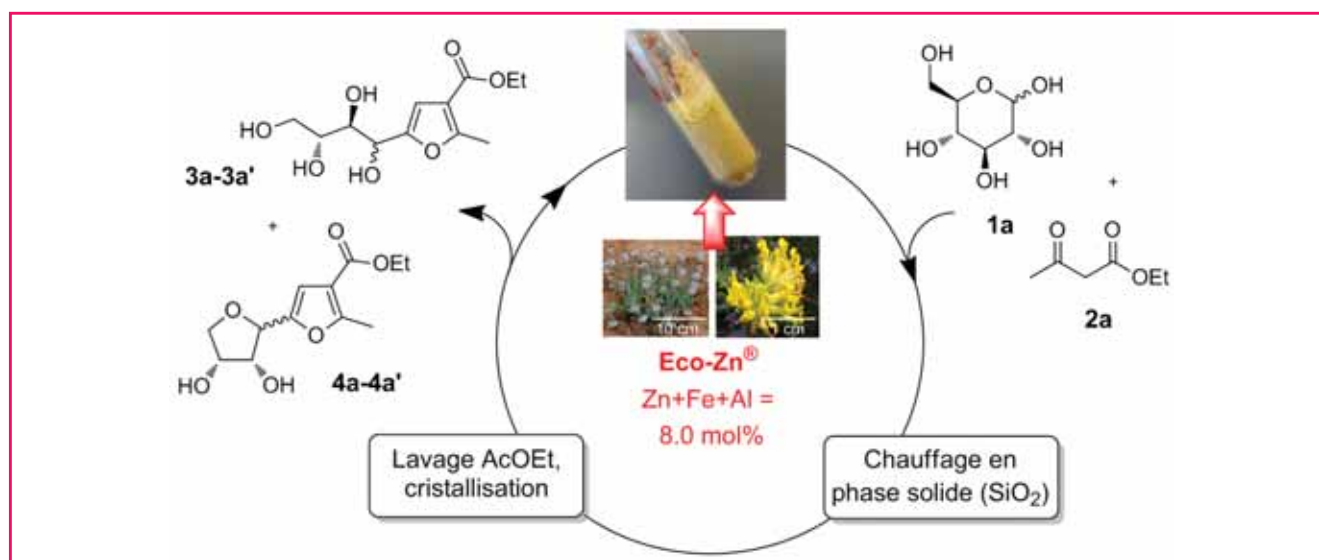


Figure 13 - La réaction de Garcia Gonzalez revisitée par les Eco-Zn.

Une valorisation inédite des déchets celluloseux

L'industrie agroalimentaire produit des centaines de millions de tonnes de déchets celluloseux dans le monde chaque année. En tant que polymères de glucides simples, la cellulose et les hémicelluloses sont déjà valorisées par des procédés de transformation en furfural ou 5-hydroxyméthylfurfural, utilisés comme molécules plates-formes par l'industrie chimique. Une littérature très abondante existe sur ce sujet et des procédés industriels sont déjà effectifs.

À l'inverse, une autre réaction de valorisation du glucose pouvant dériver de la cellulose semble avoir fait l'objet de peu d'études depuis sa découverte par Garcia Gonzalez dans les années 1950. Celle-ci consiste en une réaction domino impliquant un aldose et un composé β -dicarboxylé, pour aboutir à la formation d'un furane hautement fonctionnalisé (figure 13).

Il s'agit d'une réaction particulièrement verte, puisque le produit est formé avec une économie d'atomes quasi totale, avec pour seuls sous-produits la formation de molécules d'eau. Par ailleurs, selon les conditions originales, la réaction a lieu dans un solvant particulièrement écoresponsable, un mélange éthanol/eau ou sans solvant [16].

Des solutions de substitution pour les réductions vertes

Le domaine des réductions fait partie des secteurs de la chimie qui exige une innovation rapide et concrète pour répondre aux principes de la chimie verte et aux exigences de REACH. L'industrie chimique doit développer de nouvelles méthodologies dans les réactions de réductions, afin de :

- supprimer les risques industriels (inflammabilité, toxicité, pression élevée, explosion, sous-produits polluants) des réducteurs classiques tels que LiAlH₄/THF, NaBH₄/H₂O-ROH, Na/ROH, H₂/Pd – H₂/Ru..., boranes/THF, Bu₃SnH/ROH... ;
- remplacer les méthodes stœchiométriques par des processus catalytiques ;
- minimiser les déchets ;
- contourner le problème des métaux stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir...).

Dans ce contexte, des recherches sont nécessaires pour développer des systèmes réducteurs performants, sans

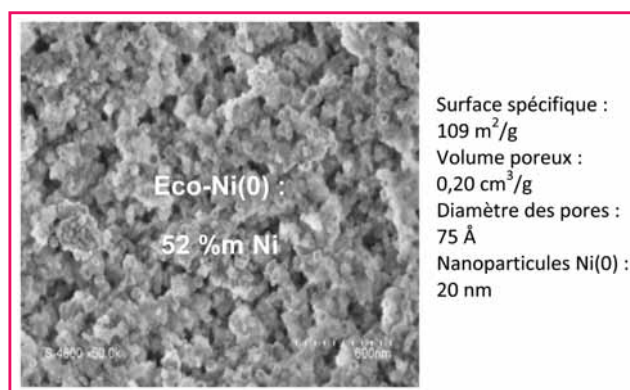


Figure 14 - Morphologie d'un Eco-Ni(0).

danger et disponibles. Divers écocatalyseurs à base de manganèse et nickel se sont montrés performants dans ces réactions.

Les Eco-Ni(0) constituent des réducteurs efficaces, totalement biosourcés et dont la morphologie est avantageuse (figure 14). Utilisés dans l'isopropanol comme donneur d'hydrogène, ils sont parfaitement sélectifs de la fonction carbonyle. La réduction contrôlée du citral en géraniol illustre l'intérêt de ce réducteur, qui peut avantageusement être comparée aux hydrogénations catalysées par les métaux nobles (figure 15).

Une approche biomimétique basée sur l'utilisation d'esters de Hantzsch (HEH), comme analogues du NADPH, permet l'aminoréduction de dérivés carbonyles catalysée par les Eco-Mn (figure 16). Il est à remarquer que la réaction est efficace avec des cétones. Elle constitue une bonne méthode d'accès à des dérivés antifongiques.

L'action successive de deux écocatalyseurs illustre le potentiel synthétique des écocatalyseurs. Ainsi par exemple, il est possible d'allonger le squelette carboné d'un aldéhyde naturel par la séquence aldolisation/crotonisation, puis d'induire la formation de la β -ionone par un Eco-Zn avec de très bons rendements. Cette stratégie est le point de départ de nombreuses synthèses de la vitamine A (figure 17).

Le caractère polymétallique des écocatalyseurs est également un atout pour les réactions en cascade. Ainsi par exemple, la construction d'insecticides de type 2H-chromènes est

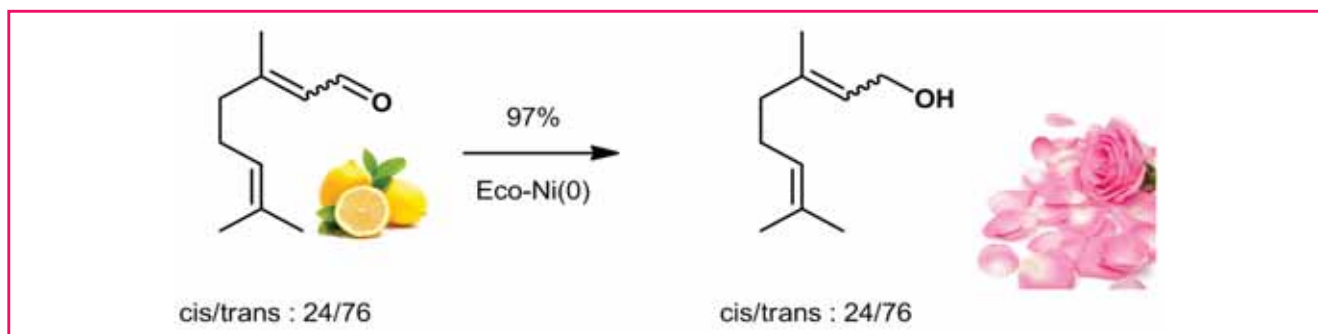
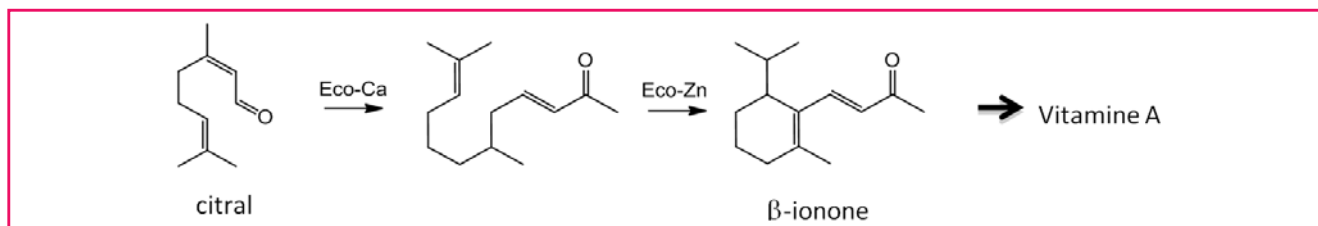


Figure 15 - Réduction contrôlée du citral en géranol.



Figure 16 - Aminoréduction de dérivés carbonyles bio-inspirée.

Figure 17 - Synthèse écocatalysée de la β -ionone.

possible par écocatalyse. L'enchaînement addition/déshydratation/oxo 6π électrocyclisation est efficacement catalysé par les Eco-Zn. Il s'agit d'une synthèse verte d'insecticides bio-inspirés qui possèdent la structure des molécules de défense émises par les végétaux pour se protéger des insectes (figure 18).

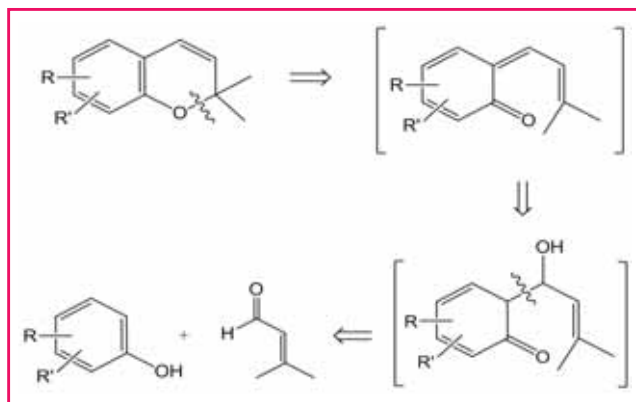


Figure 18 - Rétrosynthèse d'insecticides bio-inspirés construits selon une cascade réactionnelle écocatalysée.

Ces résultats pionniers ont révélé le potentiel extraordinaire des catalyseurs dérivés des plantes hyperaccumulatrices d'ETM développées en phytoextraction. Les matériaux catalytiques dérivés de ressources minérales primaires (Zn, Ni, Mn, Cu) ont fait la preuve de leur intérêt. Aujourd'hui, le laboratoire ChimEco étend le concept aux éléments métalliques stratégiques (Pd, Ru, Rh, Pt). Les premiers résultats obtenus avec le palladium illustrent l'intérêt de la démarche.

Le palladium biosourcé, une solution stratégique au carrefour de l'innovation et de la performance

Dans le domaine de la chimie catalytique, le palladium présente un intérêt croissant et majeur. Capable de catalyser de multiples transformations réactionnelles (réductions, oxydations, isomérisations, formations de liaisons C-C et C-hétéroatomes, etc.), le palladium est devenu un outil de synthèse extrêmement puissant [25]. Les applications industrielles augmentent rapidement. Cependant, la concentration géologique de la ressource minérale sur deux seuls pays ainsi qu'un contexte géopolitique fragile et complexe confèrent au palladium (et plus généralement aux platinoïdes) un intérêt stratégique pour l'industrie chimique occidentale.

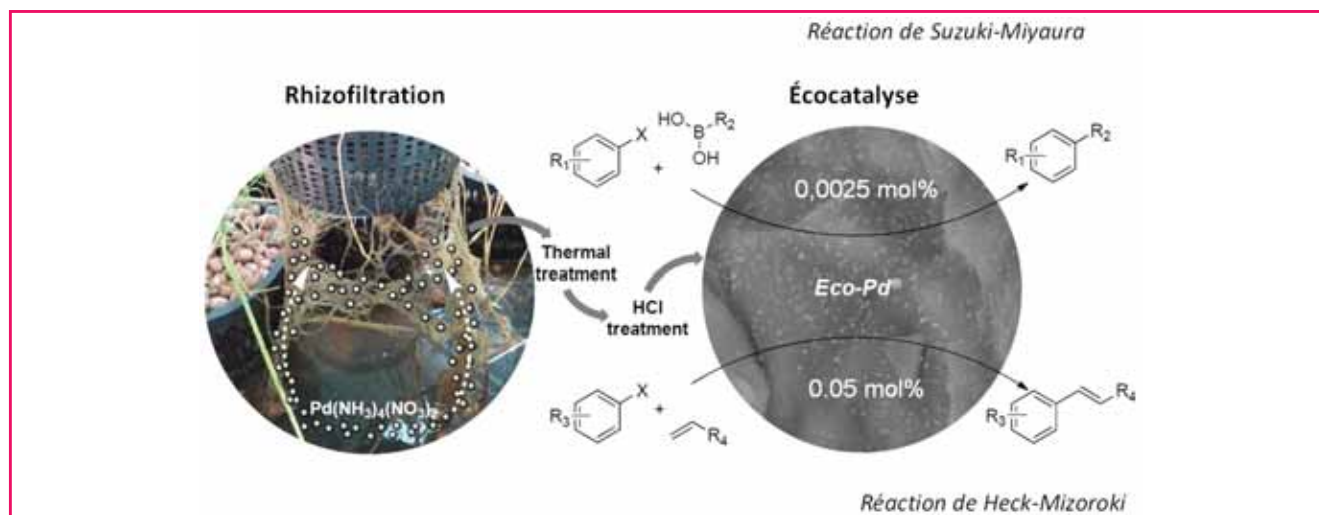


Figure 19 - Les Eco-Pd : des catalyseurs biosourcés et performants en réaction de couplage.

Ce problème explique la nécessité de mettre en place des stratégies innovantes de recyclage, attractives d'un point de vue économique et environnemental.

Dans un tel contexte, le laboratoire ChimEco a récemment développé l'accès à de nouveaux matériaux palladiés issus de la rhizofiltration d'effluents aqueux contaminés par des sels de palladium. Le principe général repose sur le recyclage écologique du palladium : les racines des plantes aquatiques se gorgent du palladium solubilisé sous une forme biodisponible en quelques heures [26] (figure 19). Les racines sont traitées selon un procédé breveté et transformées en Eco-Pd.

Utilisés dans des réactions de couplage de type Heck, Suzuki et Buchwald-Hartwig, les écocatalyseurs montrent une réactivité exceptionnelle avec des quantités très faibles de palladium. Leur caractérisation minérale et morphologique (surface spécifique, texture, taille des particules, distribution de taille de particules, homogénéité ou ségrégation de phases) révèle la formation de petites nanoparticules de palladium (2-4 nm), stables, non agrégées et parfaitement dispersées sur la matrice minérale d'origine végétale [27]. Aucun ligand ni additif ne sont requis.

L'éco-efficacité de ces écocatalyseurs est remarquable et constitue une solution efficace à l'épuisement des platinoïdes, avec un bénéfice environnemental motivant. Les Eco-Pd sont facilement recyclables. Les N- et O-arylations sont également très efficaces.

Conclusion

Aucune approche de cette nature n'avait été développée jusqu'en 2009, très probablement à cause de l'absence de rapprochement des disciplines concernées : la chimie organique et la phytoremédiation.

L'écocatalyse a créé un changement de paradigme : la biomasse issue de la phytoextraction ou de la rhizofiltration n'est plus un déchet contaminé mais un système naturel de restauration qui possède une haute valeur ajoutée. Cette biomasse constitue un réservoir naturel de métaux de transition précieux en synthèse organique. En d'autres termes, des déchets sont devenus des objets chimiques utiles, innovants et motivants : les écocatalyseurs. Ces derniers ne sont donc pas de simples substituts à des catalyseurs issus de la métallurgie, mais de nouveaux outils qui intègrent une triple vision : chimie, écologie, environnement.

Cette combinaison inhabituelle et indissociable des trois domaines précités a fait émerger un nouvel axe de recherche à l'interface de la chimie verte et de l'ingénierie écologique ; elle repose sur des résultats expérimentaux nombreux et rationalisés par des analyses théoriques solides, qui conduisent à l'émergence d'un nouveau type de catalyse. Cette approche globale de l'écologie scientifique débouche aujourd'hui sur l'élaboration d'une nouvelle filière verte à économie circulaire qui associe différents partenaires publics et privés aux domaines d'applications complémentaires (écologie de la restauration, industries minières et chimiques).

Références

- [1] Baker A.J., Ernst W.H., Van der Ent A. *et al.*, Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America, in *Ecology of Industrial Pollution*, Cambridge University Press, **2010**, p. 7-40.
- [2] Van der Ent A., Baker A.J.M., Reeves R.D. *et al.*, Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction, *Plant Soil*, **2013**, 362, p. 319.
- [3] Mench M., Lepp N., Bert V. *et al.*, Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859, *J. Soil. Sediment.*, **2010**, 10, p. 1039.
- [4] Bert V., Tack K., Vialletelle F. *et al.*, Prospects in biomass valorization from phytoextraction of Cd, Pb and Zn with hyperaccumulators, *Recents Progrès en Génie des Procédés*, **2009**, 98, p. 297.
- [5] Vidal C., Chantreuil C., Berge O. *et al.*, *Mesorhizobium metallidurans* sp nov., a metal-resistant symbiont of *Anthyllis vulneraria* growing on metalliferous soil in Languedoc, France, *Int. J. Syst. Evol. Micr.*, **2009**, 59, p. 850.
- [6] Grison C., Mazel M., Sellini A. *et al.*, The leguminous species *Anthyllis vulneraria* as a Zn-hyperaccumulator and eco-Zn catalyst resources, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, p. 5667.
- [7] Grison C., Biton J., Escande V., *Ecocatalysis: A new integrated approach to scientific ecology*, ISTE Elsevier Editions Ltd, London, **2015**.
- [8] Losfeld G., Escande V., Mathieu T. *et al.*, Phytoextraction et biodégradation dynamisée : une approche interdisciplinaire inventive au service de l'environnement, *Techniques de l'ingénieur*, **2011**, IN135.
- [9] Grison C., Escande V., Olszewski K., *Ecocatalysis: A New Approach Towards Bioeconomy*, Elsevier Editions, **2015**.
- [10] Grison C., Chimie éco-inspirée : la nature, des hommes, des solutions vertes, Actes du colloque MNHN, Commissariat général du développement durable, Direction de la recherche et de l'Innovation, **2013**.
- [11] Grison C., Rebuffat S., Al-Mourabit A., *Chimie du vivant éco-inspirée, les cahiers de prospective en écologie chimique*, CNRS Éditions, **2012**.
- [12] Grison C., Rebuffat S., *Comprendre pour agir et gérer durablement*, Éditions du Cherche-Midi, **2012**.
- [13] Clavé G., Garel C., Poullain C., Renard B.L., Lange B., Shutcha M., Faucon M.P., Grison C., Ulmann reaction through ecocatalysis: insights from bioresource and synthetic potential, *RCS Advances*, **2016**, 6, p. 59550.
- [14] Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., Switchable alkene epoxidation/oxidative cleavage with H₂O₂-NaHCO₃: efficient heterogeneous catalysis derived from biosourced Eco-Mn, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3, p. 2704.

- [15] Escande V., Garoux L., Grison C.M., Thillier Y., Debart F., Vasseur J.J., Boulanger C., Grison C.M., Ecological catalysis and phytoextraction: symbiosis for future, *Appl. Catal. B*, **2014**, *146*, p. 279.
- [16] Escande V., Olszewski T.K., Petit E., Grison C., Biosourced polymetallic catalysts: an efficient means to synthesize underexploited platform molecules from carbohydrates, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, p. 1915.
- [17] Escande V., Velati A., Garel C., Renard B.L., Petit E., Grison C., Phytoextracted mining wastes for ecocatalysis: Eco-Mn®, an efficient and eco-friendly plant-based catalyst for reductive amination of ketones, *Green Chemistry*, **2015**, *17*, p. 2188.
- [18] Grison C., Special issue in environmental science and pollution research (ed. invite C. Grison): combining phytoextraction and ecocatalysis: an environmental, ecological, ethic and economic opportunity, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5589.
- [19] Grison C.M., Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C., *Psychotria douarrei* and *Geissois pruinosa*, novel resources for the plant-based catalytic chemistry, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 22340.
- [20] Losfeld G., Vidal de la Blache P., Escande V., L'huillier L., Jaffre T., Grison C., The chemical exploitation of nickel phytoextraction: an environmental, ecologic and economic opportunity for New-Caledonia, *Chemosphere*, **2012**, *89*, p. 907.
- [21] Thillier Y., Losfeld G., Escande V., Dupouy C., Vasseur J.-J., Debart F., Grison C., Solid-phase synthesis of 5'-capped RNA with polymetallic catalysts prepared from metallophytes species, *RCS Advances*, **2013**, *3*, p. 5204.
- [22] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5592.
- [23] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Jaffre T., Grison C., Phytoextraction from mine-spoils: insights from New Caledonia, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5608.
- [24] Losfeld G., Fogliani B., L'Huillier L., Grison C., Leaf-age effect: a key factor to report trace-elements hyperaccumulation by plants and design applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 5620.
- [25] Campagne J.-M., Prim D., *Les complexes de palladium en synthèse organique initiation et guide pratique - Préface de Jean-Pierre Genêt*, CNRS Éditions, **2001**.
- [26] Euzen A., Eymard L., Gaill F., *Le développement durable à découvert*, CNRS Éditions, **2013**.
- [27] Garel C., Renard B.-L., Escande V. et al., C-C bond formation strategy through ecocatalysis: insights from structural studies and synthetic potential, *Appl. Catal. A*, **2016**, *504*, p. 272.



C. Grison



A. Stanovych



P.-A. Deyris

Claude Grison (auteur correspondant) est professeur à l'Université de Montpellier et directrice du laboratoire de Chimie Bio-inspirée et Innovations écologiques (ChimEco)*. Elle est à l'origine du concept et du développement de l'écocatalyse et a notamment reçu la **Médaille de l'innovation du CNRS en 2014** pour ses travaux.

Andrii Stanovych et **Pierre-Alexandre Deyris** sont chercheurs post-doctoraux à ChimEco* et spécialistes de chimie verte.

* ChimEco, FRE 3673 CNRS/Université de Montpellier, Cap Delta, 1682 rue de la Valsière, F-34790 Grabels.
Courriel : claud.grison@cnrs.fr



L'Actualité Chimique

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

Tél. : 01 40 46 71 64

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Abonnement 2017 (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	☐ 105 €	☐ 110 €	☐ 55 €	(pour les lycées et les institutions)
Lycées	☐ 120 €	☐ 140 €	☐ 70 €	☐ 420 €
Institutions	☐ 205 €	☐ 220 €	☐ 155 €	☐ 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

- ☐ La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- ☐ Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- ☐ 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 €

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

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2015 ; 20 € à partir de 2015
(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, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- 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 €

**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**



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857 par des chimistes pour les chimistes !

INFORMER



Revue mensuelle et réseaux de publication



Les actualités de la chimie sur le site et les réseaux sociaux



METTRE EN RESEAU



Une communauté de chimistes ouverte sur le monde



© Aldo Soares -
Nicolas Guérbe

SOUTENIR



Réseau Jeunes
Aide à l'emploi
Manifestations scientifiques



VALORISER



Prix et distinctions
régionaux, nationaux
et binationaux

