



المملكة المغربية

أكاديمية الحسن الثاني للعلوم والتقنيات

أشغال الدورة العامة الرسمية  
لسنة 2011

الرباط : 16 - 18 مارس 2011



ROYAUME DU MAROC

Académie Hassan II des Sciences et Techniques

ACTES  
DE LA SESSION PLÉNIÈRE SOLENNELLE

Année 2011

Rabat : 16 - 18 mars 2011

أكاديمية الحسن الثاني للعلوم والتقنيات  
أشغال الدورة العامة الرسمية (سنة 2011)

Académie Hassan II des Sciences et Techniques  
ACTES DE LA SESSION PLÉNIÈRE SOLENNELLE (Année 2011)



**Sa Majesté le Roi Mohammed VI, que Dieu Le garde,  
Protecteur de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques**





**ROYAUME DU MAROC**

**Académie Hassan II des Sciences et Techniques**

**ACTES  
DE LA SESSION PLÉNIÈRE SOLENNELLE**

**Année 2011**

**Rabat : 16 - 18 mars 2011**

© Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat  
Km 4, Avenue Mohammed VI (ex Route des Zaers)  
Rabat, Royaume du Maroc

Dépôt légal : 2011 MO 2493  
ISBN : 978-9954-520-05-5

Réalisation : **AGRI-BYS S.A.R.L. (A.U)**

Achevé d'imprimer : décembre 2011  
Imprimerie Lawne : 11, rue Dakar, Océan, 10040 - Rabat, Maroc

# SOMMAIRE

Avant-propos .....	9
<b>CÉRÉMONIE D'OUVERTURE.....</b>	<b>11</b>
<b>Mot du directeur des séances</b> Driss Aboutajeddine.....	13
<b>Discours d'ouverture du Secrétaire Perpétuel</b> Omar Fassi-Fehri .....	15
<b>La chimie face aux enjeux du développement durable : présentation du thème principal de la session</b> Jean-Jacques Bonnet.....	19
<b>Allocution du Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies</b> Ahmed Réda Chami.....	23
<b>From sun and water to hydrogen : new (photo) catalysts for fuel cells and electrolyzers</b> Marc Fontecave.....	27
<b>SEANCE SUR LE THEME GENERAL DE LA SESSION.....</b>	<b>29</b>
<b>L'évolution, les récentes avancées et les défis futurs de la chimie</b> Mostapha Bousmina.....	33
<b>Potentialités et défis de la catalyse hétérogène dans le domaine de l'énergie</b> Mahfoud Ziyad.....	51
<b>Discussion.....</b>	<b>70</b>
<b>PANEL I : CHIMIE VERTE ET DEVELOPPEMENT DURABLE .....</b>	<b>71</b>
<b>Apport de la chimie et du génie des procédés au développement durable</b> Jean Pierre Dal Pont.....	75
<b>Enjeux environnementaux de l'agrochimie au Maroc</b> Omar Assobhei.....	77
<b>Le phosphate marocain : un catalyseur propre pour le développement durable</b> Said Sebti .....	91
<b>Discussion.....</b>	<b>111</b>
<b>PANEL II : CHIMIE ET SANTÉ.....</b>	<b>115</b>
<b>Les dendrimères phosphorés et leurs applications : illustration de l'apport de la chimie en biomédecine et science des matériaux</b> Jean Pierre Majoral .....	121
<b>Chimiothèques et criblage moléculaire : éléments clés de la découverte de nouveaux médicaments</b> El Mokhtar Essassi.....	133

<b>Nouvelle approche thérapeutique dans le traitement de la maladie d'Alzheimer</b>	
Bernard Meunier .....	143
<b>Discussion</b> .....	149
<b>PANEL III : CHIMIE ET INDUSTRIE - Exemples de la France, de l'Allemagne et du Maroc .....</b>	
<b>153</b>	
<b>La chimie, une science au coeur des énergies d'avenir</b>	
Hervé Bernard.....	157
<b>De l'intéressant à l'utile : l'apport des solides poreux à la société</b>	
Gerard Férey .....	159
<b>Chemistry in Germany - facts and challenges</b>	
Michael Dröscher.....	161
<b>Discussion</b> .....	166
<b>Chimie et parachimie au Maroc : Filières économiques et potentiel scientifique et technologique</b>	
Mohamed Smani.....	173
<b>Le rôle de la R&amp;D dans le développement futur de l'industrie des phosphates</b>	
Abdelaali Kossir.....	191
<b>Le rôle de l'industrie des phosphates dans le développement du secteur de la chimie au Maroc</b>	
El Moutaouikil El Baraka .....	195
<b>Discussion</b> .....	201
<b>SEANCE SUR : MODELISATION ET SYNTHÈSE EN CHIMIE..... 205</b>	
<b>Computational materials discovery</b>	
Berend Smit .....	207
<b>Mathematical modelling in drug development</b>	
Taib Ziad .....	209
<b>Modélisation et simulation quantiques en chimie : une expérience marocaine</b>	
Najja Komlha.....	217
<b>Modélisation des nanostructures carbonées</b>	
Abdelali Rahmani .....	229
<b>Discussion</b> .....	237
<b>Étude physico-chimique de mortiers de ciments à ajouts de colorants minéraux et de poudres de caoutchouc</b>	
Ali Boukhari.....	239
<b>How to improve properties of a biobased polymer for high tech applications: polylactic acid (PLA)</b>	
Abderrahim Maazouz.....	251
<b>Discussion</b> .....	269

<b>Rapport d'activité 2010-2011</b> .....	271
<b>Compte rendu de la session plénière 2011</b> .....	297
<b>Note de synthèse &amp; conclusions</b> .....	305
<b>Liste des participants à la séance d'ouverture</b> .....	325
<b>Allocution du Secrétaire Perpétuel (en arabe)</b> .....	
<b>Message adressé à Sa Majesté le Roi Mohammed VI (en arabe)</b> .....	
<b>Compte rendu de la session plénière 2011 (en arabe)</b> .....	
<b>Avant-propos (en arabe)</b> .....	



## AVANT-PROPOS

La chimie est par excellence la science de la transformation de la matière; elle modifie, transforme et crée des molécules pour doter le matériau final de propriétés plus ou moins contrôlées pour des applications ciblées. Les nouveaux concepts de la chimie, alliés aux nouveaux développements dans les autres branches de la science, ont rendu celle-ci inter et multidisciplinaire, combinant la synthèse, la caractérisation et la modélisation et un aller-retour entre ces différentes composantes avec des applications en physique, en biologie (biochimie), en médecine, en pharmacie, en sciences de la terre et de la mer, en génétique, en sciences des matériaux, en électronique, en agriculture, etc.

Avec la physique, la biologie et l'informatique, la chimie est au cœur des avancées majeures de la société et du développement industriel du monde moderne: production de médicaments, de biomatériaux, des produits agrochimiques, des matériaux pour l'électronique, l'optique-photonique, l'aérospatial, l'automobile, les carburants et les produits pour l'énergie, les détergents, les solvants, les matériaux de construction et de confection, etc. Il n'existe pratiquement pas de domaine où la chimie est complètement absente.

Jadis, l'homme avait à sa disposition un certain nombre de matériaux comme le bois, le verre, les fibres naturelles et les métaux et un certain nombre de liquides et l'exercice consistait pour le scientifique à caractériser leurs propriétés et pour l'ingénieur à chercher les niches d'application compatibles avec ces propriétés. Maintenant, la stratégie est inversée; on part d'une application donnée nécessitant un certain nombre de propriétés souvent évaluées par la modélisation et la simulation et on structure la matière à différentes échelles en combinant nature (des éléments chimiques), taille et forme pour répondre au cahier de charges imposé par l'application visée. La modélisation et la simulation jouent ici un rôle important pour chercher la meilleure structure et architecture moléculaires ou combinaison de structures pouvant répondre aux propriétés prédéfinies. Le chimiste devient l'architecte qui imagine des structures et architectures moléculaires bio-inspirées ou complètement nouvelles.

On constate également aujourd'hui une forte tendance à réaliser des synthèses en respectant les principes dictés par la chimie verte en s'affranchissant des solvants organiques ou en remplaçant les solvants organiques par l'eau ou encore en se servant de molécules d'origine naturelle, tout en minimisant la consommation d'énergie et des produits toxiques.

Ce développement important de la chimie a fortement bénéficié des avancées spectaculaires en techniques d'analyses et de caractérisations physico-chimiques, telles que la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X, la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie, l'analyse élémentaire et autres techniques spectroscopiques et de microscopie.

Si l'industrie chimique s'est considérablement développée depuis la fin de la 2ème guerre mondiale, son image auprès du grand public s'est malheureusement progressivement dégradée, à cause des catastrophes aux conséquences humaines et écologiques lourdes intervenues. De plus, la chimie est grande consommatrice d'eau et les rejets de son industrie polluent l'atmosphère, les nappes phréatiques, la faune et la flore. Une chimie moderne, respectueuse de la santé et de l'environnement est alors un impératif pour assurer le développement de la société de façon durable pour des milliards d'êtres humains aujourd'hui et demain. Il s'agit

de concevoir une chimie avec des enjeux importants de développement durable, en créant des produits plus performants et plus intelligents, moins polluants et moins énergivores, pour répondre aux besoins actuels en matière de santé, d'approvisionnement alimentaire ou en eau potable. La valorisation et la préservation des ressources naturelles, la protection de l'environnement et la recherche d'autres alternatives pour remplacer les énergies fossiles par des énergies renouvelables et plus durables sont les défis actuels auxquels l'humanité fait face. C'est dans cet esprit de développement durable et de protection de l'environnement que la 63ème Assemblée générale des Nations Unies a proclamé l'année 2011 -année internationale de la Chimie-, associant l'UNESCO et l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) pour célébrer cet événement.

Le Maroc a une industrie chimique importante qui génère des emplois importants de façon directe ou indirecte pour valoriser ses ressources naturelles comme le phosphate, les minerais, les produits agricoles et halieutiques, pour fabriquer des dispositifs et pour assurer le bien être de sa population et consolider et renforcer sa compétitivité économique à l'échelle régionale et internationale.

Cette industrie chimique regroupe une multitude de grandes entreprises et un réseau de petites et moyennes entreprises dynamiques positionnées le plus souvent sur des niches spécifiques, contribuant de façon importante au PIB national.

Le plan Emergence, lancé en 2005 et étalé sur une période de 10 années, est un programme gouvernemental pour le développement de l'industrie nationale, notamment dans le secteur des industries chimiques et parachimiques. Ce plan, qui vise la mise à niveau du secteur industriel et sa modernisation, a permis à plusieurs entreprises marocaines d'intégrer dans leur stratégie le concept de développement durable en réconciliant développement économique et social, protection de l'environnement et conservation des ressources naturelles.

Dans cet objectif, plusieurs organismes marocains ont engagé des réflexions sur la stratégie de développement des industries chimiques et parachimiques marocaines, sans toutefois une réelle implication du monde académique. Les enjeux nationaux, régionaux et internationaux urgents liés à l'énergie, au changement climatique, à l'eau, à l'alimentation et à la santé devraient dorénavant être pris en considération en associant tous les acteurs du milieu productif impliquant en premier lieu les scientifiques et le monde de la recherche scientifique et technique pour assurer un développement éclairé basé sur la science et l'innovation technologique, dans le respect de l'environnement comme corollaire de base.

La session plénière solennelle 2011 de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques fut une extraordinaire opportunité pour débattre de la chimie, de ses enjeux et ses problématiques ainsi que de ses applications pour un développement viable et durable. Elle a rassemblé des experts nationaux et internationaux et des chercheurs scientifiques universitaires, des ingénieurs chimistes et des acteurs du monde économique, notamment des industriels de la chimie, de la parachimie et des mines. La session a abouti à une analyse de l'état actuel de la chimie mondiale et marocaine avec des conclusions et recommandations pour le secteur pour mieux exploiter nos ressources naturelles et développer d'autres niches permettant d'accroître et de diversifier la productivité nationale via la science, l'innovation et la technologie.

Cette session fut aussi l'occasion d'encourager l'intérêt des jeunes pour les sciences et la chimie en particulier; il est important que le grand public soit conscient des nombreuses contributions de la chimie s'agissant de répondre aux besoins fondamentaux de l'être humain, de réduire la pauvreté, de protéger l'environnement et d'améliorer la qualité de vie.

## **CÉRÉMONIE D'OUVERTURE**



## MOT DU DIRECTEUR DES SEANCES

*Pr. Driss ABOUTAJEDDINE*

*Directeur des séances*



**Messieurs les Ministres,  
Mesdames & Messieurs,**

Nous allons commencer nos travaux de la session plénière 2011 dont le thème est : «La chimie face aux enjeux du développement durable». Le choix du thème correspond à la proclamation par l'assemblée générale des Nations Unies 2011 comme année internationale de la chimie. Cette année va offrir la possibilité de souligner la nécessité de collaboration scientifique internationale à l'occasion du centenaire de la création de l'Association Internationale des Sociétés de Chimie. Elle marque aussi le centenaire de l'attribution du Prix Nobel de chimie à Marie Curie. En adoptant ce texte, l'assemblée générale des Nations Unies désigne l'Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture (UNESCO) comme étant l'organisme chef de file et le centre de coordination de la célébration de cette année internationale. Ce rôle sera partagé avec l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée. L'Académie Hassan II des Sciences et Techniques contribue donc dans ce sens en choisissant comme thème de sa session plénière : «La chimie face aux enjeux du développement durable».

Je voudrais donc donner la parole, en premier, à monsieur le secrétaire perpétuel, le Pr. Omar Fassi-Fehri.



## DISCOURS D'OUVERTURE DU SECRÉTAIRE PERPÉTUEL

*Pr. Omar FASSI-FEHRI*

*Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques*



**Monsieur le Président du Conseil Economique et Social,  
Messieurs les Ministres,  
Excellences,  
Honorables invités,  
Mesdames & Messieurs les Académiciens,  
Mesdames, Messieurs,**

C'est toujours avec un sentiment de joie fébrile que les membres de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, se rencontrent à l'occasion des sessions plénières solennelles annuelles, pour s'acquitter d'une des plus importantes tâches de leur prestigieuse institution, celle de se réunir de façon régulière avec pour objectif de développer la concertation et l'échange entre la communauté scientifique nationale et des personnalités scientifiques étrangères, sur des questions majeures qui préoccupent nos sociétés, et d'apporter un nouvel éclairage sur l'état et les avancées de la science, et aussi de discuter des moyens appropriés permettant de mettre les résultats de la science au service du développement du pays.

**Excellences,  
Mesdames, Messieurs,**

Notre session plénière solennelle se tient exactement une semaine après le Discours historique prononcé, mercredi dernier, par Sa Majesté Le Roi Mohammed VI, que Dieu L'assiste, annonçant une réforme constitutionnelle de grande envergure, résolument tournée vers l'avenir, et confortant davantage encore le Maroc, dans sa volonté d'assurer le bien être de ses citoyens dans un pays de liberté, de démocratie et d'Etat de droit.

Les hommes et femmes de science que nous sommes, tant attachés par éthique aux principes des Libertés académiques, rendent un hommage appuyé aux décisions Royales et aux orientations fixées par Sa Majesté assurant toujours plus de Liberté pour le peuple marocain.

**Excellences,  
Mesdames, Messieurs,**

Avec la Haute Approbation de Sa Majesté Le Roi, le thème choisi pour cette session plénière solennelle est "**la chimie face aux enjeux du développement durable**". Nous voulons à cette occasion exprimer notre profonde gratitude et nos remerciements déferents à Sa Majesté Le Roi, pour l'intérêt qu'Il porte aux activités de notre Compagnie et pour Sa bienveillante sollicitude qui nous est si chère et dont nous espérons être dignes.

Le choix "**la chimie face aux enjeux du développement durable**" comme thème de notre session s'explique certes par la décision prise par l'Assemblée Générale des Nations Unies lors de sa 63<sup>ème</sup> session en Décembre 2008 de faire de 2011 «l'année internationale de la chimie», année qui commémore aussi le centenaire du prix Nobel de chimie attribué en 1911 à la femme de sciences exceptionnelle que fut Marie Curie (Sklodowska) pour ses travaux sur le polonium et le radium; notre choix s'explique aussi, et je dirai pour une grande part, par l'importance de la chimie dans le développement de notre pays, en particulier par l'importance de toutes les industries qui gravitent autour des phosphates marocains.

La chimie est par excellence la science de la transformation de la matière: elle modifie, transforme et crée des molécules pour doter le matériau final de propriétés plus ou moins contrôlées, pour des applications ciblées.

Les nouveaux concepts de la chimie, alliés aux nouveaux développements dans les autres branches de la science, ont rendu celle-ci inter et multidisciplinaire, combinant la synthèse, la caractérisation et la modélisation, et un va-et-vient entre ces différentes opérations avec des applications en physique, en biologie (biochimie), en médecine, en pharmacie, en sciences de la terre, en sciences de la mer, en génétique, en sciences des matériaux, en électronique, en agriculture, etc... Nous devons à la chimie moderne la plupart des avancées thérapeutiques, et des progrès incontestables sur les plans alimentaire et technologique. Cette science a révolutionné la fabrication des médicaments, des vêtements, des cosmétiques, mais aussi la diffusion de l'énergie et la fabrication des appareils technologiques. Et comme l'a si bien souligné Jean-Marie Lehn, lauréat français du prix Nobel de chimie en 1987, dans un de ses articles récents «un monde privé de chimie serait un monde sans matériaux de synthèse, donc sans téléphone, sans ordinateur, sans aspirine, sans savon, sans shampooing, sans dentifrice, sans cosmétiques, sans papier donc sans journaux ni livres...». La chimie est au cœur du progrès social, économique et environnemental.

La chimie est donc omniprésente dans notre vie quotidienne, il est essentiel de mieux la connaître pour mieux l'utiliser. Développer la recherche scientifique en chimie et diffuser ses apports en termes de développement durable constituent aujourd'hui des enjeux de première importance.

Pour en débattre au cours de cette session, l'Académie a décidé de faire appel à des experts nationaux et internationaux et à des chercheurs scientifiques universitaires, à des ingénieurs chimistes et à des acteurs du monde économique, notamment des industriels de la chimie, de la parachimie et des mines; au cours de cette session, nous aurons le plaisir de les écouter et l'occasion de débattre avec eux de ces questions.

**Excellences,  
Mesdames, Messieurs,**

Depuis la dernière session plénière solennelle, nous avons poursuivi la mise en place du plan d'action adopté par l'Académie lui permettant de mener à bien les différentes missions fixées par le Dahir de sa création, et de contribuer, dans la limite de ses moyens, au développement scientifique et technologique du pays.

Ainsi, au niveau de la promotion de la recherche scientifique et technique, l'Académie a procédé au suivi et à l'évaluation des projets de recherche qu'elle finance depuis 2008. L'appel d'offres lancé en 2007-2008, dans le cadre duquel une quinzaine de projets ont été élus, a déjà conduit à des résultats plus que probants avec 46 articles publiés dans des revues indexées, 29 doctorats soutenus, 88 masters obtenus et 1 brevet enregistré. Les résultats de l'appel d'offres lancé en 2010 seront proclamés dans quelques semaines, leur évaluation venant d'être achevée.

Au cours de l'année écoulée, l'Académie a organisé une session plénière sur «les maladies émergentes et ré-émergentes et menaces pandémiques», et deux sessions ordinaires, l'une sur «l'enseignement des sciences», l'autre sur «l'ingénierie marocaine : enjeux et stratégies de développement».

La session sur l'enseignement des sciences a conduit l'Académie à apporter tout son appui à la stratégie mise en place par le Ministère de l'Éducation, et visant à améliorer et développer l'enseignement des sciences et des technologies dans nos écoles.

Pour encourager la culture scientifique et sensibiliser les jeunes à l'esprit scientifique et aux métiers scientifiques, l'Académie a organisé en novembre la 5ème édition des journées «les jeunes et la science au service du développement» sur le thème central de la biodiversité, en collaboration avec les Académies Régionales de l'Éducation et de la Formation. Cette édition a permis, dans différentes villes du Royaume, d'associer à ces journées quelques 10 000 élèves et 200 enseignants. Nous comptons élargir encore davantage cette activité à travers les villes et villages du Royaume.

Dans le cadre de la convention de partenariat signée avec le Ministère de l'Éducation Nationale, l'Académie a développé, à partir de septembre 2010, une politique d'encouragement de l'excellence en accordant des allocations d'excellence à huit lauréats du concours général en sciences et techniques, organisé pour les meilleurs bacheliers dans les filières scientifiques et techniques, espérant par là qu'à l'issue de leur cursus universitaire, au moins certains de ces élèves, qui sont parmi les meilleurs lauréats bacheliers, viennent renforcer le système éducatif marocain et la recherche scientifique nationale, en s'engageant dans ce métier si noble et si passionnant.

Un des engagements que nous avons pris lors de notre précédente session (2010), celui de créer un journal scientifique, comportant des articles originaux du meilleur niveau, est depuis cette semaine chose faite - son nom est «Frontiers in Science and Engineering»; il sera semestriel; il vient s'ajouter aux autres publications déjà assurées par notre Académie, la Lettre de l'Académie (trimestrielle), le Bulletin d'information de l'Académie (semestriel) et les Actes des sessions plénières solennelles ou ordinaires.

Sur le plan international, l'Académie a poursuivi son action en développant ses liens de coopération bilatérale et multilatérale et en renforçant la présence de la recherche marocaine à l'échelle internationale. Elle vient ainsi d'être élue à la vice présidence

du NASAC africain (Réseau Africain des Académies des Sciences); elle a également participé aux grandes réunions internationales scientifiques tenues en 2010, celle de l'IAP à Londres, celle de la TWAS à Hyderabad (Inde), ainsi qu'aux activités initiées par le GID: elle vient de participer en janvier dernier à l'UNESCO (Paris), sur invitation spéciale de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), au lancement de l'année internationale de la chimie.

Ce sont là quelques unes des actions menées par notre Institution durant l'année 2010; l'ensemble et le détail des actions menées durant l'année écoulée seront présentés et discutés lors de la séance prévue à cet effet le Vendredi 18 mars au matin.

**Excellences,  
Mesdames, Messieurs,**

Je voudrais présenter mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur le Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies pour sa participation active avec nous à cette cérémonie d'ouverture, à toutes les personnalités qui nous ont honorés de leur présence à l'ouverture de nos travaux. Je remercie également les éminentes personnalités scientifiques, venues de l'extérieur et de l'intérieur du Royaume, qui ont accepté notre invitation et qui vont présenter des conférences ou des communications scientifiques au cours de cette session. Je leur souhaite la bienvenue parmi nous. Mes vifs remerciements s'adressent également à nos collègues africains, membres du NASAC qui nous honorent de leur présence. Mes remerciements vont également au Secrétaire Perpétuel de l'Académie du Royaume, mon collègue et ami Professeur A. Berbich, et à tout le personnel de cette Institution pour l'aide permanente qu'ils apportent à notre Académie.

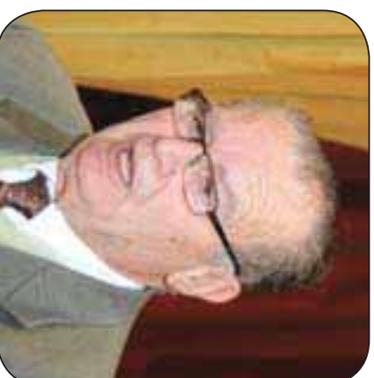
Je voudrais aux termes de cette allocution saluer toutes les instances de notre Académie et tout son personnel administratif et technique pour leur mobilisation permanente au service de notre Académie, et notamment pour les efforts qu'ils ont consentis dans la préparation de cette session. Souhaitons sa réussite, et à notre Académie souhaitons-lui d'agir en vue de se rapprocher toujours plus de l'objectif qui lui a été fixé par son Protecteur, Sa Majesté Le Roi, «*servir le pays et contribuer au développement de la science mondiale*».

Je vous remercie pour votre attention.

## LA CHIMIE FACE AUX ENJEUX DU DEVELOPPEMENT DURABLE

*Pr. Jean-Jacques BONNET*

*Membre Associé de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques*



### **Pourquoi un événement sur la chimie en 2011?**

- C'est une décision des Nations Unies, de décembre 2008
- Chaque grand pôle scientifique peut profiter d'un événement de ce type :  
2005 = Physique ; 2009 = Astronomie...
- L'Ethiopie a présenté la résolution suivante :

*«La chimie est essentielle à notre compréhension du monde et du cosmos. De plus, les transformations moléculaires sont au cœur de la production de nourriture, de médicaments, de carburant, et d'innombrables produits manufacturés et d'extraction. Tout au long de l'année internationale de la chimie, le monde entier célèbrera cette science et ses apports essentiels à la connaissance, à la protection de l'environnement et au développement économique».*

### **Les grands objectifs fixés pour l'année 2011 sont de :**

- Valoriser la prise de conscience et la compréhension par le grand public de la façon dont la chimie peut répondre aux besoins mondiaux
- Encourager l'intérêt des jeunes pour la science
- Générer de l'enthousiasme face à l'avenir prometteur de la chimie
- Célébrer la contribution des femmes à la science à l'occasion du 100<sup>ème</sup> anniversaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Sklodowska-Curie.

## La session plénière solennelle de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques :

- Saisit cette opportunité pour débattre de la chimie, de ses apports, de ses problématiques de son rapport avec le grand public,
- Informera sur cette science, qui plus que toute autre, suscite des réactions par nombre de personnes qui ne la voient que d'un point de vue biaisé par des préjugés,
- Ne poussera pas sous le tapis les questions sensibles de manière à gagner la confiance de tous pour établir une saine relation entre science et société,
- Expliquera comment la Chimie (recherche et industrie) œuvre actuellement pour le respect de l'environnement, de la santé et du bien-être.

## La Chimie :

Est qualifiée de «science centrale» en raison des puissants liens qu'elle possède avec la biologie, la physique ainsi qu'avec la médecine, la pharmacie, l'informatique, la science des matériaux et le génie des procédés,

Trois étymologies sont fréquemment citées qui peuvent d'ailleurs être reliées :

- l'une égyptienne, *kemi*, viendrait de l'ancien égyptien *Khmet*, la terre (noire dans la vallée du Nil),
- la racine grecque se lie à *cumēia*, *khumeia* qui signifie «magie noire»,
- enfin certains étymologistes assurent que chimie provient de l'arabe *الكيمياء*, venant du grecque *cumēia*, *khumeia*, mot venant de l'égyptien ancien *kem* qui désigne la terre noire.

La Chimie est omniprésente dans notre mode de vie (*photo*, *automobile*, *pharmacie*, *peintures*, *hygiène*, *communication*...) et dans tous les secteurs industriels.

Elle est cependant montrée du doigt avec insistance au point que «produits chimiques» et «procédés chimiques» sont synonymes de «péril». Une image «surexposée» par :

- les catastrophes : Bhopal, Seveso, Toulouse...
- des usages contestés : pesticides, plus globalement biocides...
- les nuisances : odeurs, rejets...
- les doutes : les produits «CMR»...
- mais aussi : armes, intermédiaires pour stupéfiants...

Les Chimistes en tirent les enseignements, agissent et sont les plus réglementés.

## La Chimie et le développement durable :

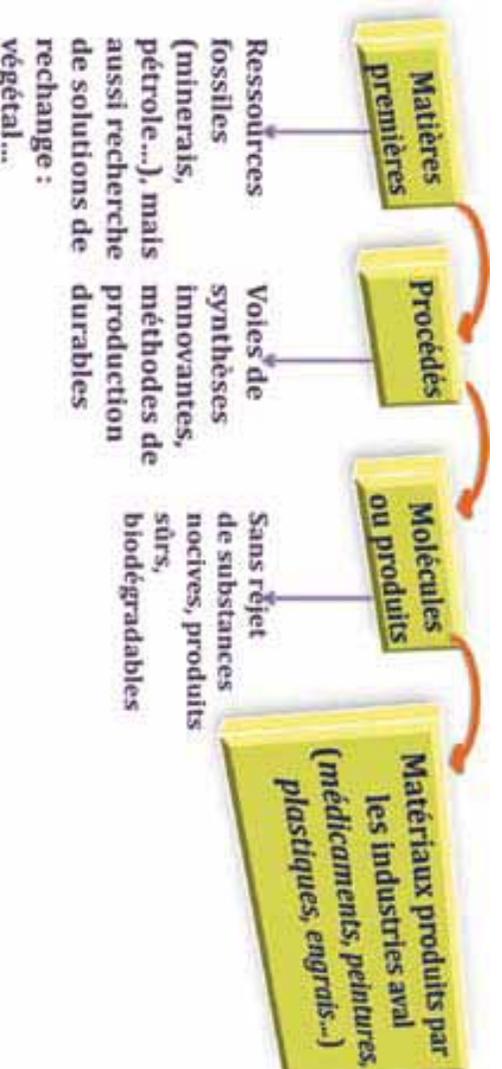
«C'est un mode de développement qui vise à répondre aux besoins actuels sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs» (rapport de 1987 de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement des Nations Unies dit rapport Brundtland). Développement durable ou soutenable?

Le développement des Sciences de la Chimie (*Catalyse, Chimie organique, Chimie analytique, Polymères, Matériaux, Cinétique, Biochimie, Microbiologie, Fermentations, Génie des procédés, Chimiométrie, Modélisation moléculaire...*) est un impératif pour faire face aux grands défis planétaires. Ce sont des Sciences clés pour l'avènement d'un «Développement Durable».

Nombreux sont les acteurs de la Chimie qui œuvrent dans ce sens. Les chercheurs ainsi que de nombreuses organisations/entreprises, nationales et internationales, ont intégré ce concept dans leurs réflexions et actions stratégiques.

## La Chimie durable

Fait référence à un processus qui prend en compte l'ensemble du cycle de vie du produit.



## La Chimie verte :

L'Agence pour la protection de l'environnement lance le mouvement pour la chimie verte en 1990 : «Développer des technologies chimiques innovantes pour réduire ou éliminer l'emploi et la formation de substances dangereuses dans la conception, la fabrication, l'utilisation des substances chimiques».

La chimie verte est en plein essor. Encouragée par la rarefaction prévue à plus ou moins long terme des ressources fossiles, elle est devenue un axe prioritaire de la recherche et de l'industrie.

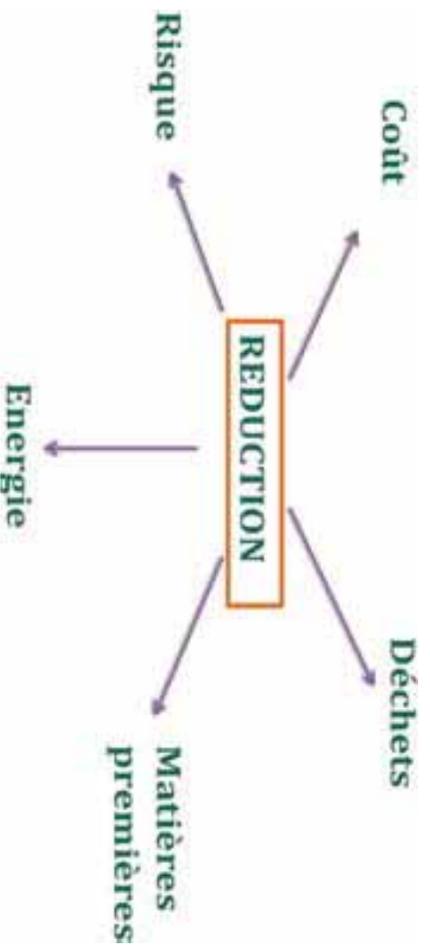
Mais que recouvrent les termes de chimie verte, chimie durable ou encore chimie du végétal?

## Les 12 commandements de la «Chimie Verte» :

1. Éviter les rejets plutôt que d'avoir à les traiter
2. Utiliser le maximum des atomes mis en jeu dans la réaction
3. N'utiliser et ne produire que des produits non toxiques pour l'homme et l'environnement

4. Le produit recherché doit être efficace avec la toxicité la plus réduite
5. Limiter les auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation) -
6. Limiter les dépenses énergétiques pour réaliser les réactions
7. Rechercher les matières premières renouvelables
8. Éviter les schémas de synthèse avec protection - déprotection
9. Rechercher les réactions catalytiques
10. Les produits de synthèses doivent être conçus pour ne pas persister dans l'environnement et ne pas donner de produit de dégradation instable
11. Rechercher les techniques d'analyses et de contrôles en ligne
12. Rechercher des produits et procédés minimisant les risques d'accidents

Résultats attendus pour l'industrie et la société :



### Durant sa session plénière solennelle 2011

L'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, communiquera, au travers de divers exposés, sur «La Chimie Face aux Enjeux du Développement Durable».

Mais communiquer, ce n'est pas s'imposer à coup de techniques promotionnelles; c'est au contraire échanger entre points de vue différents et accepter les controverses.

Place donc aux communications et aux échanges !

## ALLOCUTION DU MINISTRE DE L'INDUSTRIE, DU COMMERCE ET DES NOUVELLES TECHNOLOGIES

*Ahmed Réda CHAMI*

*Ministre de l'Industrie, du Commerce et des  
Nouvelles Technologies*



**Monsieur le Président du Conseil Economique et Social,  
Monsieur le Ministre,  
Monsieur le Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,  
Mesdames et Messieurs les académiciens,  
Mesdames et Messieurs,**

C'est vraiment un plaisir et un honneur que d'être ici aujourd'hui et de m'adresser à une audience d'académiciens. Je me sens humble. J'ai toujours eu beaucoup de respect pour ce qu'on appelle les «beautiful minds» et j'espère que je pourrai contribuer un tant soit peu à la réflexion et au débat d'aujourd'hui.

Monsieur le Secrétaire Perpétuel, vous avez parlé effectivement des applications diverses et variées de la chimie et vous avez dit en fait que la chimie est vraiment au cœur du monde d'aujourd'hui. Vous avez raison, c'est ce que je me suis dit ce matin en m'habillant, j'ai dit «vive la chimie», parce que grâce aux vêtements que j'allais porter j'allais pouvoir me présenter devant ce parterre d'académiciens.

En ce qui concerne la chimie et le Maroc, la production s'élève aujourd'hui à 30,3 MDH et ça correspond à :

- 12% de l'industrie nationale,
- 33% des ICPC (Industries chimiques et para-chimiques),
- 44 MDH de chiffre d'affaires,
- 26.500 emplois dans toutes les filières, ce qui est à peu près 5% de l'emploi industriel,
- 251 entreprises dont une majeure (l'OCP et ses filiales),
- 11,5% de valeur ajoutée de l'industrie nationale,
- 21% en termes d'investissements à l'échelle nationale.

La chimie regroupe des activités très variées comme la chimie de base, des produits agro-chimiques, les peintures, les savons et les détergents, les cosmétiques, les produits d'entretien et la fabrication d'autres produits chimiques. Mais, en fait, quand on regarde un peu mieux cette chimie, la production se répartit en :

- activités des phosphates et des engrais (c'est à peu près la part du lion) : 52%,
- l'activité pharmaceutique et parapharmaceutique : 20,4%
- peintures et vernis : 10%,
- cosmétiques et détergents : 14%,
- autres activités chimiques : 3,4%.

Clairement, l'activité chimique est dominée au Maroc par les activités de l'OCP, donc autour de tout ce qui est activités des phosphates et engrais. De plus en plus, vu les projets importants de développement de l'OCP, cette part devrait grandir, mais notre défi à nous c'est de nous assurer que les autres activités de la chimie continuent à progresser aussi. On pense qu'il y a aujourd'hui beaucoup de choses intéressantes à faire et je parlerai de cela dans quelques minutes.

Quand on regarde les exportations, on constate qu'elles ont bien progressé jusqu'en 2008 puis elles ont régressé en 2009 pour une raison bien évidente c'est que l'année 2008 a été une année exceptionnelle pour l'OCP en matière d'exportations. Ce qui fait que cette année 2008 est un chiffre qui est hors statistiques correspondant à une envolée des prix au niveau mondial que ce soit de la roche ou des engrais et bien sûr une demande extrêmement forte induite par ce qu'on appelle la révolution verte, et qui continue bien sûr à être d'actualité aujourd'hui, c'est-à-dire que de par le monde – en Afrique notamment – on va voir de plus en plus d'utilisation d'engrais et donc un marché qui devient de plus en plus important.

En ce qui concerne la valeur ajoutée, elle aussi a connu une forte augmentation en 2008 et régression en 2009 pour un peu les mêmes raisons.

Si je m'intéresse à l'emploi, c'est un emploi qui varie, qui augmente, nous sommes à plus de 26.000 emplois dans ce secteur. On pense qu'il y a encore beaucoup de potentiel et j'en parlerai aussi dans quelques instants. Quand on compare cet emploi à d'autres industries, on trouve que l'industrie chimique représente 5% du total des emplois en comparaison avec l'industrie agro-alimentaire (21%) ou à l'industrie du textile et du cuir (37%). Clairement, il y a une forte contribution à la valeur ajoutée et une faible contribution à l'emploi, c'est spécifique un peu à cette industrie.

Quelle a été la vision des pouvoirs publics pour développer les industries chimiques et para-chimiques. D'abord, nous sommes partis du même constat que celui de monsieur le secrétaire perpétuel de l'Académie, c'est-à-dire que :

aujourd'hui la chimie est au cœur de tout ce qu'on fait, deuxième chose, le Maroc a lancé des programmes très importants de développement économique et des stratégies sectorielles. Quand le ministre de l'agriculture dit qu'il veut développer le «Plan Maroc Vert» et donc développer l'agriculture de demain, beaucoup de chimie va être associée à ce développement que ce soit au niveau des engrais ou des serres par exemple. C'est la même chose au niveau de l'industrie, quand on dit qu'on veut développer l'industrie automobile, là-dedans on va trouver beaucoup de matériaux et donc beaucoup de chimie associée à cette industrie. Il nous a apparuu clair qu'il fallait accompagner ces stratégies sectorielles par un développement des industries chimiques et para-chimiques au Maroc.

Nous avons lancé une étude stratégique qui consistait à faire un diagnostic et un benchmark de l'ensemble des industries chimiques et para-chimiques sachant qu'on a pris 15 filières porteuses, les activités sont assez disparates, on va trouver des acteurs qui sont des mastodontes mondiaux et donc il fallait une logique à même d'intégrer l'ensemble de ces acteurs. Et pour être sûr de ne pas louper le coche, on s'est dit construisons une grande partie de la stratégie autour de l'OCP. Donc dans cette étude stratégique qui a été lancée, M. Terrab qui est le Président de l'OCP et moi-même nous supervisons le comité de pilotage pour assurer que cette vision intégrée apparaisse dans l'étude elle-même. Nous avons pratiquement fini toute la phase diagnostic (benchmark et stratégie) et nous sommes dans une phase de finaliser le master plan et donc concrètement que faire pour développer les 15 filières qui ont été identifiées par cette étude?

Voilà ce qu'a révélé l'étude et voilà pourquoi cette réflexion de départ s'est absolument avérée correcte et prouvée par les faits :

en 2007, le chiffre d'affaires était de 44,24 MMDH, on pense qu'en 2020 le chiffre doit atteindre jusqu'à 120 MMDH. En termes de contribution au PIB, on passera de 14 à 38 MMDH et en termes d'emploi on peut passer de 39.600 à 90.500.

En ce qui concerne les grands leviers identifiés, les actions sont spécifiques à cette industrie: tout d'abord la dynamisation de la recherche-développement que ce soit pour les ICP au Maroc (collaboration entre la fondation Mascir et l'OCP pour trouver des sujets de recherche communs). Il y a des leviers attraction de compétences et investissements, la structuration des filières avec un focus sur les filières de recyclage, la compétitivité des facteurs (énergie, accès aux matières premières...) qui devient critique, et enfin la dynamisation de la demande que ce soit au niveau consommation locale ou au niveau exportations avec des mesures bien précises sur ces différents leviers qui ont été identifiés.

Parlons maintenant de ce qu'on fait au Maroc pour inscrire le développement de la chimie dans le développement durable. Clairement que l'industrie, et l'industrie chimique en particulier, ne peut se développer aujourd'hui sans cette donnée de protection de l'environnement et du développement durable. Sa Majesté Mohammed VI a été très moteur dans cette logique là puisqu'il a impulsé différents chantiers que ce soit au niveau de la protection de l'environnement (charte de l'environnement, différentes lois), les énergies renouvelables et j'en oublie sûrement...

Au Maroc, on dit que :

Il faut prévenir la pollution à l'amont plutôt que le contrôle en fin de chaîne de production, donc je vais revenir sur les lois qui nous permettent de faire ça.

Deuxième des choses : il faut absolument utiliser les matières premières et les ressources naturelles.

Troisième des choses : comment encourager l'utilisation des techniques et des technologies qui sont des technologies dites propres, et

Quatrièmement, encourager la promotion des activités industrielles qui contribuent à la préservation de l'environnement.

Pour implémenter cette stratégie de développement industriel durable, on a lancé plusieurs projets de vulgarisation de ce concept depuis 1995 :

D'abord la promotion du concept de développement durable au sein de l'industrie nationale. Pour nous, et c'est important en tant que Maroc, on est un pays qui est en

train de construire son industrie mais aussi son agriculture, je dirais toutes les activités économiques, il faut qu'on le fasse et il faut qu'on arrive à inscrire cette notion de développement durable dans tout ce qu'on fait. Voilà un peu, si vous voulez, l'idée de base; ensuite qu'est-ce qu'on fait. En amont, on va contrôler, on fait sortir des lois qui réglementent les rejets industriels. Est-ce que les standards que nous avons retenus sont au même niveau que les standards européens? La réponse est non. Est-ce qu'on va arriver dans le temps? La réponse est oui, parce que nous sommes dans une phase où nous avons des industries qui sont là et il faut les accompagner progressivement à rejoindre ces standards qui semblent être de bons standards au niveau des rejets industriels. Si on devait aujourd'hui appliquer les standards européens aux entreprises marocaines, on en fermerait un grand nombre. Donc, cette logique de développement qui prene en compte l'environnement est inscrite et elle va être progressive dans le temps.

Nous avons signé aussi une loi sur les rejets atmosphériques.

Nous travaillons sur la gestion de la consommation de l'eau dans le secteur industriel.

L'amélioration de l'efficacité énergétique est absolument un point important pour nous et pour le Ministère de l'Energie avec lequel nous sommes liés par une convention de partenariat. L'idée est d'accompagner les entreprises industrielles à faire un audit énergétique et ensuite à mettre en place les outils qu'il faut pour réduire leur consommation énergétique. Nous avons des mécanismes publics pour payer une partie de la facture aussi bien au niveau de l'audit qu'au niveau des équipements pour la mise en place de ces bonnes pratiques.

Dernier volet, comment développer la chimie verte, éliminer l'utilisation et la synthèse de produits dangereux. Quand on regarde les progrès qui ont été réalisés de par le monde en matière de «chemical leasing and responsible care», on se rend compte qu'on peut aller jusqu'à des réductions de 70% de l'utilisation de la matière chimique.

Ces actions viennent vraiment assister les opérateurs économiques à intégrer cette stratégie de développement durable. Il y a tout un travail (information, formation, audit, promotion de l'utilisation de l'énergie propre et d'autocontrôle) à faire avec eux pour les amener à intégrer ces différentes mesures. C'est pour cela que nous avons mis en place le «Centre marocain de production propre». Ce centre a été mis en place par le ministère et par la CGEM (Confédération Générale des Entreprises Marocaines) comme outil de sensibilisation, d'information, de formation et d'assistance technique. C'est vraiment l'outil qui est à la disposition des industriels et qui sert d'interface entre les pouvoirs publics et les opérateurs, permettant ainsi la mise à niveau environnementale des entreprises sachant qu'aujourd'hui le Maroc s'est doté d'un arsenal juridique extrêmement étoffé (loi sur l'eau, loi sur la gestion des déchets, loi sur le littoral, lutte contre la pollution de l'air, loi sur les études d'impact sur l'environnement). Sachez qu'aujourd'hui lorsqu'il y a un grand projet d'investissement, nous exigeons des études d'impact sur l'environnement et cela fait partie de la construction de cette industrie et du développement durable dans le respect de l'environnement.

Enfin, nous contribuons à renforcer la politique environnementale du pays puisqu'on peut proposer aussi certaines améliorations ou de nouveaux outils pour aider les entreprises à complètement intégrer ce développement durable.

Je vous remercie pour votre attention.

## **FROM SUN AND WATER TO HYDROGEN : NEW (PHOTO) CATALYSTS FOR FUEL CELLS AND ELECTROLYSERS**

*Pr. Marc FONTECAVE*

*Membre de l'Académie des Sciences,*

*Professeur au Collège de France*

*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux,*

*UMR CEA-CNRS*

*Université J. Fourier n° 5249, Grenoble*



Catalysis occupies a central position in the synthetic «green chemistry» strategy of the future, because it is energy-saving, more economical, more environmentally friendly (reduced wastes). As a matter of fact, a large proportion of produced materials from the chemical and pharmaceutical industry is made by using catalytic processes currently.

The most impressive catalysts are in Nature: enzymes are fascinating proteins which are responsible for the extraordinary rates and selectivities of biological reactions. This explains why an increasing impact of biocatalysis is expected to change the production of chemical compounds, drugs and materials. This is already the case today through the increasing development of biotechnological synthetic processes based on purified recombinant enzymes or over-expressing bacterial strains. However new strategies, which aim at understanding and thus exploiting life and nature by rebuilding it, are emerging. For example, bioinspired (rather than biomimetic) chemistry uses the potential of synthetic chemistry to generate a great diversity of “analogues” of enzyme active sites, with comparable activities and selectivities.

One of the grand challenges of twenty-first century chemistry is to convert abundant energy-poor molecules to energy rich molecules using sunlight as the energy source. Hydrogen from water is such a solar fuel. However its production and use currently depend on noble metals such as Platinum which are expensive and not abundant enough. Viable renewable energy systems will require new catalysts made from earth-abundant materials, cheap and robust. We will describe our bioinspired strategy, aiming at reproducing the active sites of hydrogenases, fascinating metalloenzymes found in living microorganisms. This has led to remarkable Cobalt-based and Nickel-based (photo) catalysts for hydrogen production and oxidation to be exploited in electrolyzers and fuel cells.



**PREMIÈRE SÉANCE SUR  
LE THÈME GÉNÉRAL DE LA SESSION**



## DÉSIGNATION DU NOUVEAU DIRECTEUR DES SÉANCES

**Pr. Omar Fassi-Fehri** (Secrétaire Perpétuel)

Mesdames et Messieurs,

Avant de passer à la phase suivante de nos travaux à savoir l'élection d'un nouveau Directeur des Séances pour l'année qui commence, je voudrais vous faire part des excuses d'un certain nombre de collègues parmi nous qui n'ont pas pu assister avec nous à cette session. Pour certains, malheureusement à cause du report qu'on a dû décider par rapport à la première date fixée, d'autres pour des engagements qui les rendent indisponibles toute l'année. Il s'agit de nos collègues :



- Malik Ghellab qui est actuellement aux Etats-Unis pour toute l'année,
- Philippe Taquet à qui nous souhaitons un prompt rétablissement,
- John O'Reilly et Marcello Vasconcellos, excusés,
- Mohamed Besri qui se trouve en ce moment en Turquie,
- Le Prix Nobel Suzumo Tonegawa qui devait passer cette période au Japon, et à cette occasion nous ne pouvons que nous incliner à la mémoire de toutes les victimes du malheur qui vient de frapper le Japon, suite au Tsunami et à la catastrophe de Fukushima
- Mohamed Berriane qui est en mission au Portugal,
- Rajae El Aouad fatiguée et à qui nous souhaitons un prompt rétablissement.

Comme je l'ai annoncé, nous devons procéder d'après le Dahir, et les statuts de notre Académie à la nomination du nouveau Directeur des Séances. Alors si vous le permettez, je propose notre collègue membre résident le Pr. Ahmed El Hassani pour présider nos sessions durant l'année qui commence.

La proposition est acceptée.

**Pr. Driss Aboutajedine** (Directeur des Séances sortant)

Ma mission étant terminée, j'ai eu l'honneur et le plaisir de diriger les séances pendant une année et succéder à d'éminents académiciens, je cède donc la place à mon ami et néanmoins éminent collègue Pr. Ahmed El Hassani.



**Pr. Ahmed El Hassani** (Nouveau Directeur des Séances)

Je voudrais tout d'abord remercier l'ensemble des académiciens d'avoir bien voulu m'accorder cette confiance de diriger les débats pendant l'année en cours, et sans trop tarder je vais tout de suite donner la parole au premier orateur le Pr. Mostapha Bousmina qui va nous parler des «récents développements de la chimie et des défis futurs».





## L'EVOLUTION, LES RECENTTES AVANCEES ET LES DEFIS FUTURS DE LA CHIMIE

*Pr. Mostapha BOUSMINA*

*Chancelier de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques*



Monsieur le Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,  
Monsieur le Secrétaire Perpétuel de l'Académie du Royaume,  
Monsieur le Directeur des Séances,  
Chers Collègues,  
Honorables invités,

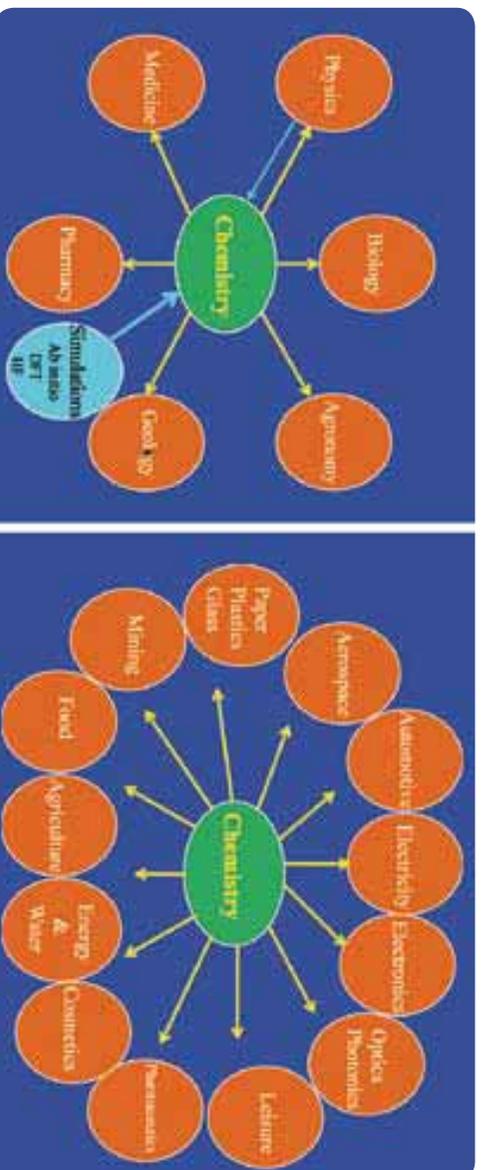
Il me fait grand plaisir de vous parler aujourd'hui de cette merveilleuse science qu'est la chimie. Demain, nous aurons des présentations sur l'aspect économique de la chimie, aussi bien au Maroc qu'à l'étranger, et aussi des présentations sur le volet sécurité, et pour ne pas faire redondance, je ne vais pas aborder ces deux thèmes importants et je vais plutôt me consacrer à l'aspect scientifique de la chose en relatant de façon non exhaustive l'évolution de cette chimie, les récentes avancées dans le domaine et finalement quelques défis majeurs pour la chimie et le chimiste de demain.

La chimie est une science de la nature qui a su développer au cours des siècles son propre mode de raisonnement et de fonctionnement, son propre langage et elle s'intéresse aux briques élémentaires et les réactions et interactions entre ces briques qui constituent toute matière vivante et inanimée composant l'univers. Elle est par excellence multidisciplinaire et un des socles importants du savoir scientifique en fournissant matériaux et outils d'analyses aux autres branches de ce savoir: A la physique, elle fournit les matériaux fonctionnels pour étudier leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et magnétiques. Elle aide la biologie à comprendre ce qui se passe à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule et des organismes; elle met à la disposition de l'agriculture des pesticides, des engrais et des fertilisants qui la rendent de plus en plus performante; elle prépare pour la géologie les produits chimiques et les techniques d'analyses pour sonder le sol et identifier ses composantes; pour la médecine des outils de diagnostic et de traitement et

pour la pharmacie des molécules de plus en plus efficaces et de plus en plus spécifiques; somme toute, la pharmacie est par essence presque entièrement chimique.

Elle est de ce fait au cœur du développement scientifique et elle se nourrit de plus en plus d'une modélisation qui permet de comprendre les structures moléculaires, les réactions chimiques, et dans certains cas, de prévoir même à l'avance les structures d'intérêt avant de les synthétiser.

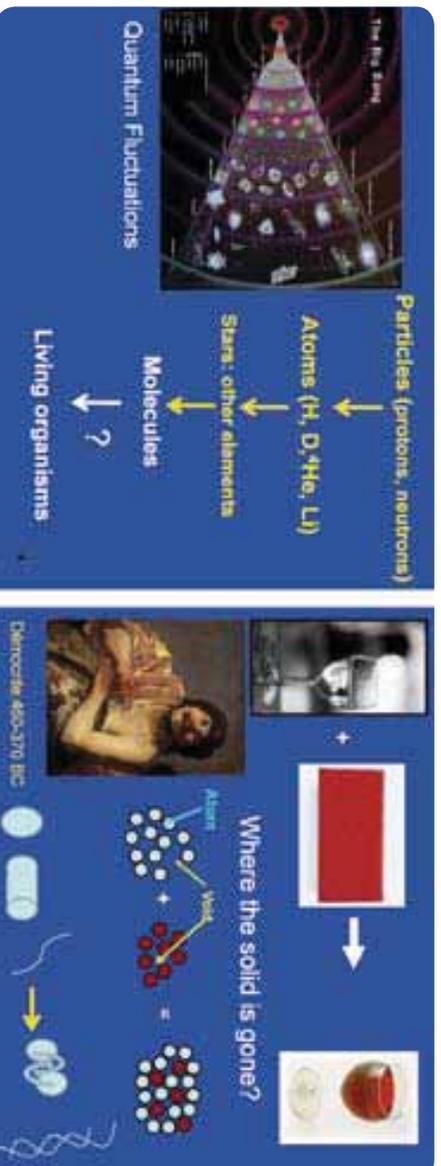
La chimie est aussi au cœur du développement technologique, et sans elle bon nombre de secteurs industriels n'auraient pu atteindre le développement qu'ils connaissent actuellement ou n'auraient simplement pas pu voir le jour, car elle leur fournit les matériaux de base à partir desquels on fabrique des puces électroniques, des structures de plus en plus robustes tout en étant légères pour l'aérospatial et l'automobile; des médicaments; des détergents; des produits de conservation et d'emballage; des produits pour le traitement, la filtration et le dessalement de l'eau; des matériaux pour l'énergie, pour l'agroalimentaire, pour la médecine et la pharmacie; pour le secteur de la construction et des loisirs et j'en passe. A vrai dire, on peut affirmer sans vraiment se tromper, qu'il n'y a pas un seul foyer au monde, et même dans les coins les plus reculés où il n'y a pas au moins un seul produit issu de la chimie et du travail du chimiste qui combine atomes et molécules pour obtenir une myriade de structures et de fonctionnalités.



**Figure 1 :** Liens entre la chimie et les autres branches scientifiques.

**Figure 2 :** Apport de la chimie aux différents secteurs industriels.

Le début de cette chimie remonte à loin et je dirais même très loin : tout au début de l'apparition du premier grain de l'univers. Dans les tous premiers instants suivant le Big Bang, c'était plutôt de la physique; on dirait aujourd'hui de la physique des hautes énergies. Le grumeau de l'univers était extrêmement dense et chaud, puis suite à son expansion, il y a eu refroidissement et les quatre forces fondamentales (électromagnétique, gravitationnelle, forte et faible) se sont séparées. La force gravitationnelle et la force forte ont fait par la suite leur travail en agglutinant les particules élémentaires pour former d'abord un noyau puis par la suite de l'hydrogène, du deutérium et de l'hélium suivi par la formation d'étoiles qui à leur tour ont pu générer d'autres atomes plus lourds. Les atomes se sont assemblés grâce à la force électromagnétique engendrant l'apparition de molécules avant l'apparition de la vie ! Tout cela a suivi en quelques sortes un chemin évolutif et il est un peu régi par un mécanisme Darwinien à l'échelle de l'Univers.



**Figure 3 :** Évolution des briques élémentaires de la matière\*.

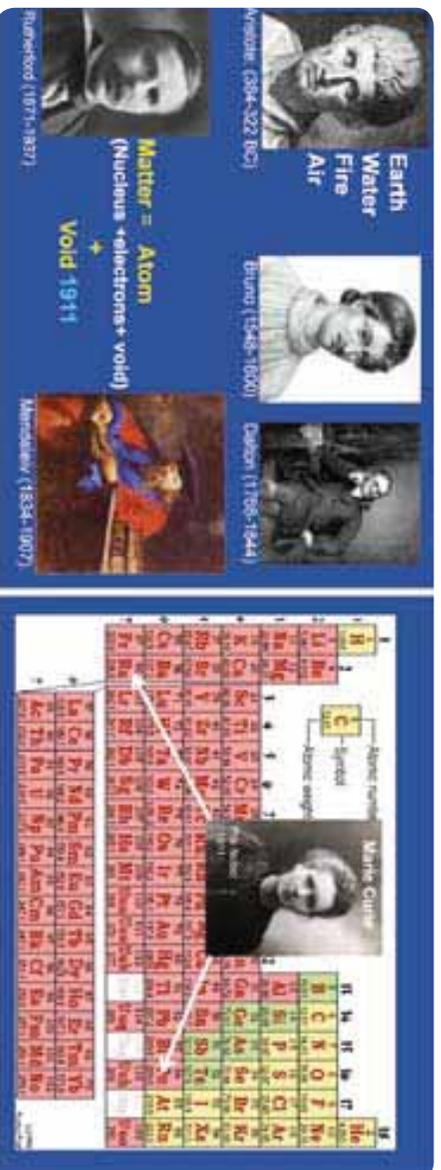
**Figure 4 :** Théorie atomique de Démocrite.

L'homme n'a pu concevoir l'atome que tout récemment, soit environ 400 ans avant JC dans le bassin de notre chère méditerranée, sur les bords de la mer Égée, entre la Grèce et la Turquie: à l'échelle du temps de l'univers, ceci représente environ 10 millièmes de fractions de seconde. L'origine de cette découverte remonte à l'époque d'Empédocle (490-435 avant J.-C.) et de Démocrite (460-370 avant J.-C.) qui adorait boire du vin, d'où son allure euphorique sur la photo. Pour obtenir le vin à cette époque, on mélangeait la pâte de raisin fermenté et macéré avec de l'eau et on obtenait ainsi une mixture liquide de couleur plus ou moins rougeâtre. Démocrite se posa alors la question suivante : j'ai mélangé un solide avec un liquide et du coup le solide a disparu : où est passée donc la pâte solide?

Le chimiste moderne dirait que le solide s'est dissout dans le liquide. Mais la dissolution est un mot, vidé de sens s'il n'est pas relié à un concept, à un mécanisme à l'échelle microscopique. Pour expliquer cette disparition, Démocrite imagina que la matière est formée par des entités élémentaires indivisibles et insécables qu'il appela "Atomes". Mise dans l'eau, la pâte s'effrite et se subdivise en ses atomes qui infiltrent l'espace interstitiel "le vide" entre les atomes de l'eau, et ainsi ils deviennent imperceptibles à l'œil. Démocrite annonça qu'en changeant la quantité "la concentration" de la pâte dans l'eau, on change le nombre d'atomes et par conséquent on change la couleur et la saveur du vin ainsi obtenu. Pour que cette intrusion puisse avoir lieu, Démocrite stipula que les atomes sont en perpétuelle agitation, animés d'un mouvement aléatoire qui provoque le mélange. Pour lui, les atomes sont les constituants élémentaires et éternels de toute matière et ont diverses formes : ils peuvent être sphériques, allongés et même filamenteux, et certains atomes possèdent des crochets qui leur permettent de se combiner et de s'agglomérer pour donner des entités plus macroscopiques. Quant aux structures filamenteuses, elles peuvent s'enrouler les unes sur les autres pour engendrer des hélices et ainsi de suite, et qu'à chaque atome correspond une matière différente avec des propriétés bien distinctes. Voilà chers collègues et chers invités la vision et l'extraordinaire imaginaire de Démocrite, 400 ans avant J.-C.

\* Certaines images des figures 3 et 4 et d'autres figures dans la suite du document ont été prises du domaine public d'internet.

Cette idée, pourtant bien féconde, fut rejetée par Aristote (384-322 avant J.-C.) qui ne croyait pas à la notion du vide et décrit la matière plutôt par quatre éléments : eau, air, terre et feu qui assurent le continuum de l'espace et de "l'être". Le vide pour lui est le "non être" qui par conséquent ne peut pas être et donc il n'existe pas. Vu le charisme et la notoriété du personnage (la grande autorité philosophique de l'époque, élève de Platon, maître d'Alexandre le Grand et inventeur de la métaphysique, du syllogisme, de la logique et de la méthode scientifique qui pour lui repose sur l'observation et l'abstraction), les idées d'Aristote ont prévalu pendant presque deux mille ans sans que personne n'osa les mettre en doute, malgré les quelques tentatives pour faire revivre la notion d'atomes et qui se sont soldées par l'échec. Même Descartes rejetait la notion d'atomes et du vide et avait élaboré une théorie du "plein" basée sur la géométrie des tourbillons. La négation des atomes et du vide a persisté jusqu'à l'arrivée de Pierre Gassendi (1592-1655), de Giordano Bruno (1548-1600) et de Galileo Galilei dit Galilée (1564-1642) qui contestèrent la pertinence et la prédominance du concept des quatre éléments et clamèrent haut et fort, avec arguments philosophiques à l'appui, l'existence des atomes. Le premier était un homme d'égglise et fut ignoré et écarté, Giordano Bruno en plus de son rejet du géocentrisme et de sa contestation de la virginité de Marie fut brûlé vif et Galilée qui clamait aussi l'héliocentrisme et qui montra que d'autres planètes peuvent constituer aussi un centre de rotation (Jupiter avec ses quatre satellites qui gravitent autour) fut condamné à perpétuité.



**Figure 5 :** Évolution de l'histoire des atomes.

**Figure 6 :** Tableau périodique et découvertes de Marie Curie.

Malgré ses nombreux détracteurs, la notion d'atome va toutefois s'installer peu à peu grâce au travail de nombreux scientifiques : Francis Bacon (1561-1626), Robert Boyle (1627-1691), John Locke (1632-1704), Isaac Newton (1642-1727), Antoine Lavoisier (1743-1794), Amadeo Avogadro (1776-1856), Michael Faraday (1791-1867), Friedrich Kekulé (1829-1896), James Clerk Maxwell (1831-1879) et bien sûr le Grand John Dalton (1766-1844) qui précise et affine la théorie atomique. Celle-ci va finalement s'imposer au congrès mondial de Chimie, à Karlsruhe en Allemagne, en 1860.

Cette année 2011, nous célébrons l'Année Mondiale de la Chimie et aussi le centenaire de l'attribution du prix Nobel à une femme (Marie Curie 1911) et qui avait découvert le Radium et le Polonium. Même si elle n'a pas été remarquée officiellement, nous fêtons à vrai dire également le centenaire de la découverte de la structure de la matière de façon scientifique grâce au travail d'Ernest Rutherford (1871-1937) : ce jeune Néo-Zélandais de 27 ans (Prix Nobel de Chimie en 1908) qui est parti au Canada à l'université McGill à

Montréal pour étudier la radioactivité et il y découvrit les rayonnements alpha et béta qui sont émis par des éléments radioactifs avec des vitesses et énergies énormes. Il constata qu'en bombardant une fine feuille de mica puis d'or avec des rayons alpha (particules chargées positivement), presque la totalité de ces particules traversaient l'échantillon pour scintiller sur un écran placé à l'arrière et que seule une très infime portion rebondissait en arrière avec une certaine déflexion (en accord avec d'autres expériences de Geiger et Marsden en 1909 sur une feuille d'or). L'atome étant neutre, Rutherford déduisit (en 1911) qu'il est constitué d'un noyau renfermant presque la totalité de la masse et de la charge positive et des électrons chargés négativement. Ces électrons ont une taille extrêmement faible devant celle du noyau autour duquel ils gravitent dans le vide avec des vitesses vertigineuses (un tour est complété en un un temps avoisinant l'attoseconde  $= 10^{-18}$  s) et sont maintenus à des distances gigantesques par rapport aux dimensions du noyau et ainsi ils déterminent la taille finale de l'atome.

Pour se rendre compte de ces échelles folles et du vertige que nous procure la structure de l'atome et par ricochet de la matière, imaginons que le noyau de l'atome est représenté par une balle de tennis (environ 6 cm de diamètre); le diamètre de l'atome serait alors de 6 km (cent mille fois plus grand). Le noyau étant si petit et les électrons sont si loin, cela voudrait dire que l'atome est rempli à 99,9999...% de vide! Ce vide est le berceau d'un extraordinaire champ de forces qui lie les électrons au noyau et qui maintient la stabilité de la structure atomique.

S'il était possible de rompre ce champ et de vaincre les forces internucléaires et les forces électromagnétiques au point de comprimer tous les atomes qui constituent notre corps (rapprocher tous les électrons de leur noyau et tous les noyaux ensemble de manière à ne plus avoir de vide), alors la matière constituant les 7 milliards d'êtres humains actuels tiendrait dans un espace encore plus petit que le volume de la balle de tennis de notre exemple.

Voilà l'extraordinaire découverte de Rutherford! À l'inverse de l'aphorisme d'Aristote qui disait que "la matière a horreur du vide" (assertion qui continue à être faussement utilisée, même de nos jours), la matière est le siège par excellence du vide; elle est foncièrement lacunaire avec peu de choses "*peu d'être*" et beaucoup de vide abritant une toile de champ de forces! La notion de continuité de la matière dans l'espace n'est qu'apparente. Un morceau de bois paraît plein et continu, mais à l'échelle microscopique, on n'y verrait que des atomes vibrants dans un immense espace vide.

La création du vide partiel au laboratoire a été effectuée par Evangelista Torricelli (1608-1647) et par la suite par Blaise Pascal qui reprit les expériences de Torricelli (1623-1662) et en confirma le résultat. La physique moderne dote même le vide de propriétés comme la permittivité, la perméation magnétique, l'impédance et la conductance et d'autres propriétés optiques et magnéto-optiques. Quant à la physique quantique, elle lui attribue une énergie (conséquence de l'incertitude de Heisenberg) et des forces dues à ses fluctuations (forces de Casimir : force d'attraction entre deux plaques parallèles conductrices et non chargées).

Le calcul exact de la taille de l'atome fut donné par Niels Bohr (1885-1962) qui reprit la représentation géométrique de Rutherford et calcula la taille de l'atome et trouva une valeur de l'ordre de l'Angström Å ( $10^{-10}$  m).

Puisqu'il est dans l'air du temps de fêter les anniversaires, voilà un autre anniversaire oublié; celui d'Amadeo Avogadro qui introduisit la notion de molécules en 1811 (il y a exactement 200 ans) en annonçant une loi un peu curieuse : tous les gaz ayant le même volume et pris dans les mêmes conditions de température et de pression renferment le même nombre de molécules. Avogadro faisait aussi la distinction claire entre atome et molécule (deux concepts confondus à l'époque). Ce nombre gigantesque (environ  $6.02 \cdot 10^{23}$ ) fut déterminé presque un siècle plus tard en 1908 par Jean Perrin (1870–1942).

On ne peut pas parler des atomes sans parler de Dimitri Mendeleïev (1834–1907) qui comprit que ceux-ci obéissaient à une certaine organisation et il les disposa sur un tableau de façon extrêmement ordonnée et périodique. Il comprit aussi qu'il y a une évolution des propriétés de haut en bas et de gauche à droite du tableau. Avec les tables astronomiques, voici le **Tableau le Plus Important**, le plus extraordinaire et le plus connu en science et par l'humanité. Tout ce que nous sentons, voyons, touchons et mangeons est formé par des briques qui sont dans ce tableau périodique. Tout ce qui est dans les cieux, dans les terres, dans les mers; tout ce qui est dans l'univers; toute matière vivante et inanimée est formée par des éléments qui sont dans ce tableau périodique qui contient actuellement 118 éléments. En combinant ces atomes, on obtient des molécules ayant diverses structures et propriétés avec une matière solide, liquide ou gazeuse et autres états intermédiaires (cristaux liquides, quasi-cristaux, etc.). Le nombre de combinaisons possibles entre les atomes est extrêmement élevé et nous n'en connaissons aujourd'hui qu'une infime partie. En outre, il n'y a qu'un pourcentage très faible parmi les molécules synthétisées actuellement par les chimistes qui est adéquatement caractérisé.

Dans cette épopée de développement de la chimie, la contribution des musulmans est importante. On dirait aujourd'hui que c'était de l'alchimie; mais deux personnes dans l'histoire de la chimie (Jaber Ibn Hayyan 721-815 connu sous le nom de Geber et Ibn Zakariya al-Razi 865-925 dit Rhazès) ont fait un travail extraordinaire sur des opérations telles que la distillation, la calcination, la sublimation, l'évaporation, la cristallisation et la dissolution. Ils ont inventé ou amélioré un certain nombre d'appareils qui permettent d'effectuer des opérations comme la distillation (exemple de l'Alambic) ou l'évaporation. On attribue à Geber la découverte de l'acide sulfurique; de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et de l'acide tartrique. Il a aussi amélioré plusieurs procédés de fabrication de nombreux composés comme les métaux, les oxydes métalliques et l'acier, et la protection de ceux-ci contre la rouille. Il a aussi développé plusieurs procédés pour la fabrication des verres, des alcools, et des pigments, et il a également proposé l'une des premières nomenclatures servant de base à la classification.

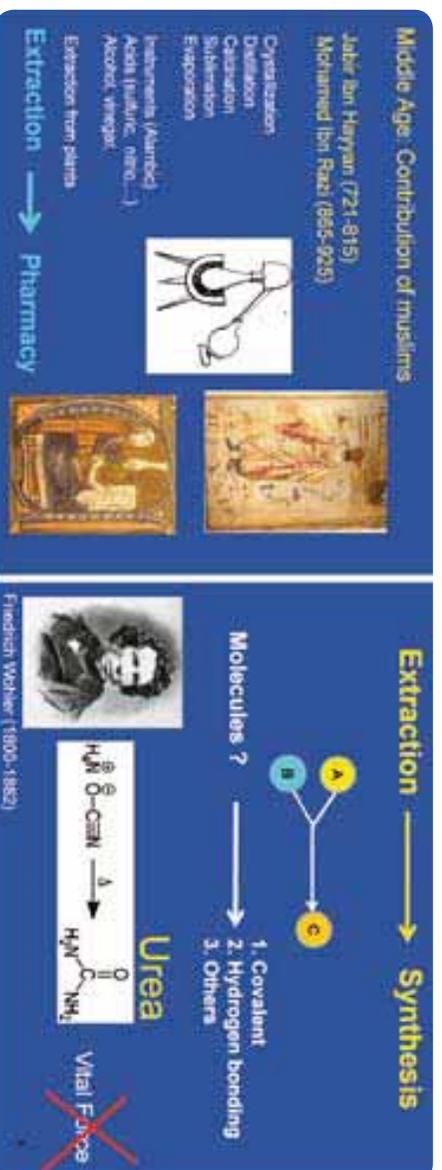


Figure 7 : Contribution des musulmans.

Figure 8 : Première synthèse chimique au laboratoire.

Ces deux personnes vont utiliser diverses techniques et procédés pour extraire, des plantes, des molécules à vertus thérapeutiques et sans doute, ils étaient les précurseurs de ce qu'on appelle aujourd'hui la pharmacie et le génie des procédés (certes de manière non quantitative).

Après les diverses opérations de transformation de la matière naturelle, l'expérimentation a permis de découvrir la synthèse en laboratoire. Le défi était de partir des briques élémentaires pour obtenir au laboratoire une molécule différente de ses composantes de base. Certes la fabrication de produits chimiques à partir de composés de base était connue dans l'Égypte antique, mais elle était réalisée de façon empirique sans connaissance d'atomes ou molécules. Il s'agit en l'occurrence de la fabrication de la laurionite  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  qui entre dans la composition des produits de maquillage pour le soin des yeux (Khol) et qui était obtenue en mélangeant par brassage le litharge (oxyde de plomb  $\text{PbO}$ ) avec du sel (chlorure de sodium) dans de l'eau tiède ( $\text{H}_2\text{O}$ ) :  $\text{PbO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaOH}$

La première synthèse de matière organique au laboratoire (l'urée  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ), à partir de briques élémentaires inorganiques (l'acide cyanique  $\text{HO}-\text{CN}$  et l'ammoniaque  $\text{NH}_3$ ) fut réalisée par l'Allemand Friedrich Wöhler (1800-1882). Cette découverte majeure est considérée comme le début de la chimie organique et aussi de la biochimie, et elle a permis de démontrer qu'on pouvait produire au laboratoire un composé dont on pensait qu'il ne pouvait être obtenu que par les organismes vivants. Ceci va, en conséquence, enterrer à tout jamais un concept qui prévalait à l'époque et qui stipulait qu'on ne pouvait créer un composé au laboratoire sans l'intervention d'une force magique qu'on appelait la "force vitale".

À partir de ce moment-là, la chimie va évoluer de façon extraordinaire et beaucoup de chemin a été parcouru jusqu'à aujourd'hui où le chimiste devient cet architecte, artiste et créateur qui imagine des structures, puis les crée au laboratoire et leur donne des formes bien déterminées sans l'intervention de cette "force vitale", simplement en codant les briques élémentaires et en leur donnant les formes requises pour qu'elles puissent interagir. Les molécules se reconnaissent entre elles et s'auto-assemblent spontanément pour générer une kyrielle de structures et de formes différentes. La chimie moderne est devenue ainsi la science, non seulement, de la synthèse (création), mais aussi du codage, de la reconnaissance et de la transmission d'informations.

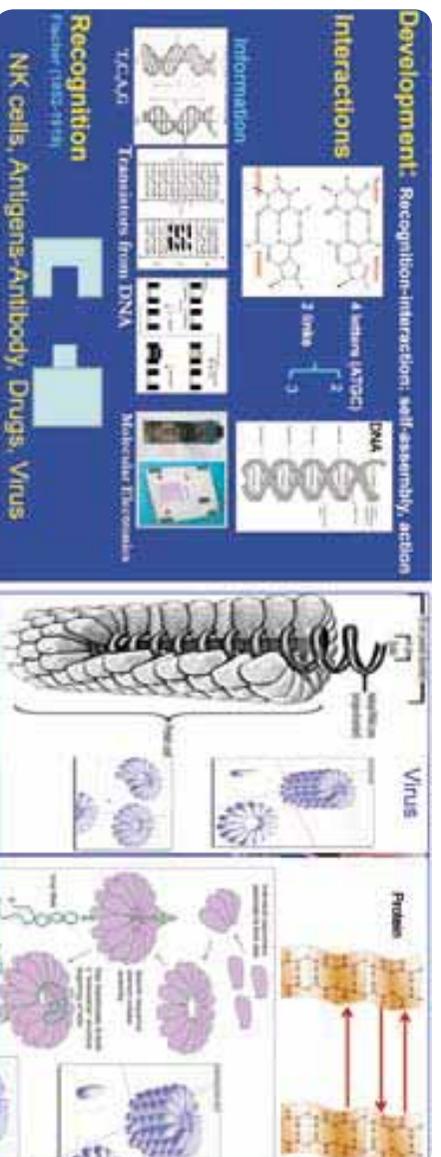
Comment cela se produit-il ? D'abord les atomes se lient entre eux par le truchement de différents types de liaisons (souvent des liaisons covalentes) pour donner des molécules; ensuite les molécules se lient entre elles suite à des réactions chimiques ou encore suite à des interactions impliquant des liaisons faibles (notamment des liaisons hydrogène) pour donner des structures macroscopiques caractérisées par des fonctions et des formes spécifiques.

Le premier exemple est celui de la molécule la plus connue dans la nature : l'ADN (acide désoxyribonucléique). C'est une double hélice semblable à une échelle qui subit une torsion avec des marches qui sont formées par les quatre bases azotées : i) Adénine : **A**, ii) Thyminine : **T**, iii) Cytosine : **C** et iv) Guanine : **G**. Entre **A** et **T**, il y a deux liaisons hydrogènes et entre **C** et **G** trois liaisons. Cette combinaison **A-T** et **C-G** se fait de façon naturelle par auto-assemblage. En effet, la molécule **T** possède un azote dans son cycle aromatique lié à un hydrogène et un oxygène lié au carbone. De l'autre côté, la molécule **A** possède un azote intra-cycle et un azote lié à un carbone. Grâce à leurs structures

électroniques, l'oxygène aime pomper un proton et l'azote est susceptible de céder un proton (le partager avec un autre voisin). Mis face-à-face, une liaison hydrogène se forme naturellement entre les deux atomes et c'est le même partage qui se produit entre l'azote intra-cycle lié par des liaisons simples des deux côtés dans **T** et l'azote lié par une liaison double et une liaison simple dans **A**.

Voilà l'extraordinaire jeu de solidarité et de don-réception entre le riche et le pauvre à l'échelle atomique; entre l'espèce ayant un excédent d'électrons ou susceptible de donner un proton et l'espèce souffrant d'un déficit d'électrons ou susceptible d'accepter un proton. Ceci engendre des liaisons fortes covalentes (mise en commun d'électrons) ou des liaisons faibles (mise en commun de protons) permettant la distribution équitable, mais non égalitaire, des électrons et des protons (richesse) assurant ainsi la cohésion et la stabilité de la société des molécules. Ces liaisons nous rappellent les crochets de Démocrite!

Ces liaisons et ces interactions se font naturellement et spontanément et il n'y a nul besoin d'intervention d'une quelconque "*force vitale*". Entre la thymine et la guanine, il y a deux liaisons hydrogène et entre la cytosine et la guanine, il y a trois liaisons et voilà le code génétique, le génome, qui est formé par ces briques : 4 lettres et 2 types de liaisons, et c'est cela qui fait qu'on est un grain de riz, un dinosaure ou un être humain. Devant chaque molécule **T**, il y a toujours une molécule **A** et devant **G** il y a toujours **C**. Ce jeu de transfert d'électrons et de protons permet, en fait, le transfert de l'information entre les briques mises face-à-face et on peut ainsi fabriquer des puces et des transistors en se servant de l'ADN et de molécules semblables.



**Figure 9** : Structuration de la matière : **Figure 10**: Auto-assemblage pour la formation de la structure du virus de la mosaïque du tabac.

On passe de la reconnaissance à la combinaison et ensuite à la transmission d'informations. En plus de la capacité d'interaction, la fonction de la reconnaissance nécessite l'adéquation entre des formes idoines (reconnaissance de forme). C'est une idée qui remonte à Herman Fischer (1852-1919, prix Nobel de chimie en 1902), un autre allemand qui introduisit le concept de "*la clef et la serrure*" pour décrire les interactions enzyme-substrat. Dès que la clef et la serrure possèdent les fonctions d'interactions et la bonne forme pour s'emboîter, elles s'emboîtent. Et c'est cela qui régit, entre autres, le métabolisme des organismes vivants et le mécanisme des traitements. Un médicament agit de la sorte en bloquant ou

en stimulant la synthèse ou la dégradation d'une substance endogène. C'est aussi la base du fonctionnement des agents pathogènes (bactéries, virus et parasites) et aussi du système immunitaire impliquant, notamment, l'adhésion spécifique des anticorps à des antigènes par le biais de la reconnaissance de forme et des interactions chimiques spécifiques.

L'autre exemple est celui des cellules tueuses connues sous le nom de «Natural killer ou NK cells», qui jouent un rôle crucial dans le système de défense humaine en lysant les cellules infectées par différents mécanismes, incluant le relargage de granules cytoplasmiques appelés perforine et granzyme qui, une fois les NK s'adsorbent en surface via des interactions chimiques spécifiques, atrophiaient la cellule qui meurt par apoptose (mécanisme cellulaire d'autodestruction). Prof. Majoral exposera demain à ce sujet un exemple concret d'expériences montrant l'attaque des cellules cancéreuses par les NK dont le nombre est grandement augmenté par l'utilisation des dendrimères (molécules arborescentes et branchées).

Tous ces processus ont pour vecteur des interactions spécifiques de nature essentiellement chimique : il y a une reconnaissance (souvent de forme) et des interactions chimiques qui permettent aux anticorps de se lier aux antigènes (souvent par des liaisons hydrogènes), aux bactéries et aux virus d'attaquer une cellule via une interaction avec la membrane et aux cellules NK de s'adsorber sur la cellule infectée et la lyser. C'est de la biologie vue de façon macroscopique et c'est de la chimie vue de façon microscopique et mécanistique. En vérité, cette chimie ne concerne pas uniquement les liaisons et les interactions qui se produisent intra et extracellulaire : elle est plus que cela, puisqu'elle est à la base de la constitution des organismes eux-mêmes.

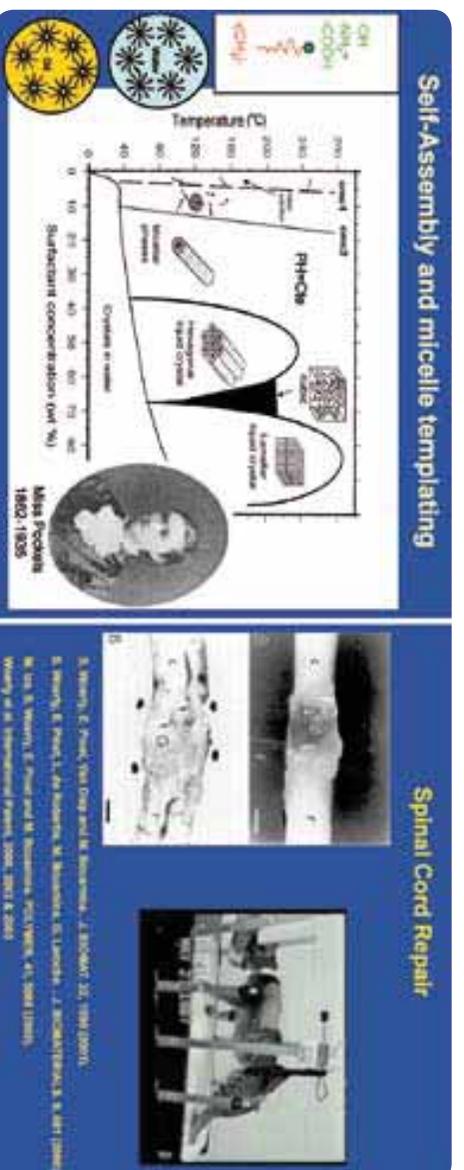
Prenons l'exemple d'un virus comme le virus de la mosaïque du tabac. Ce virus est constitué de brins de protéines qui s'auto-assemblent pour former des disques (les briques élémentaires) en 2 dimensions. Ces disques s'assemblent en 3 dimensions pour donner ensuite un bâtonnet renfermant l'ARN. Quel est le mécanisme derrière une telle construction structurale?

Pour comprendre ceci, examinons de plus près la structure chimique des protéines de base : elles contiennent d'un côté un oxygène qui a besoin d'un proton et de l'autre côté la fameuse liaison NH qui est susceptible de partager son proton (déjà expliqué pour l'ADN). Quand ces deux espèces sont mises face-à-face, les brins de protéines s'auto-assemblent spontanément via des liaisons hydrogènes pour former des disques qui, à leur tour, interagissent pour s'auto-assembler par un autre mécanisme appelé Pi-stacking pour croître dans la direction perpendiculaire à la surface des disques et ainsi donner la structure cylindrique qui renferme l'ARN.

Cette formidable organisation faite par la nature de manière spontanée en utilisant l'auto-assemblage à l'aide des liaisons non covalentes (liaisons hydrogènes, forces hydrophobes, interactions de van der Waals, interactions électromagnétiques, pi-stacking, et coordination métallique) peut, dans certains cas, être imitée au laboratoire en prenant des molécules comme celles des protéines, ou similaires aux quatre bases azotées de l'ADN (comme T-A, G-C, inosine-uracile, guanidine-cytosine, guanine-uracile, inosine-uracile, inosine-adénine, etc.) et autres structures cycliques ou linéaires pour synthétiser des molécules de différentes structures et fonctionnalités avec des formes isotropes (sphériques) et anisotropes (lamellaires, cubiques, hexagonales, tubulaires etc). Cette

chimie supramoléculaire est devenue maintenant tout à fait classique suite aux travaux, entre autres (mais pas uniquement), du Prof. Jean Marie Lehn (1939, prix Nobel de chimie en 1987) avec une variété d'applications en biomatériaux et relargage de médicaments, en électronique, en optique photonique, pour la fabrication des capteurs et des dispositifs de stockage et de transfert de l'information et aussi dans le domaine de la filtration, de l'énergie solaire, et de la reconstitution cellulaire. On peut aussi utiliser les techniques de polymérisation contrôlée pour obtenir des homopolymères ou des copolymères avec différentes structures et applications presque identiques. C'est le cas des hydrogels (comme le PHPMA: poly[N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide] largement utilisé pour la fabrication des lentilles de contact) qu'on peut remplir avec des peptides pour stimuler la reconstruction cellulaire partielle de la moelle épinière telle qu'observée en laboratoire sur des chats, des singes et probablement bientôt sur l'homme.

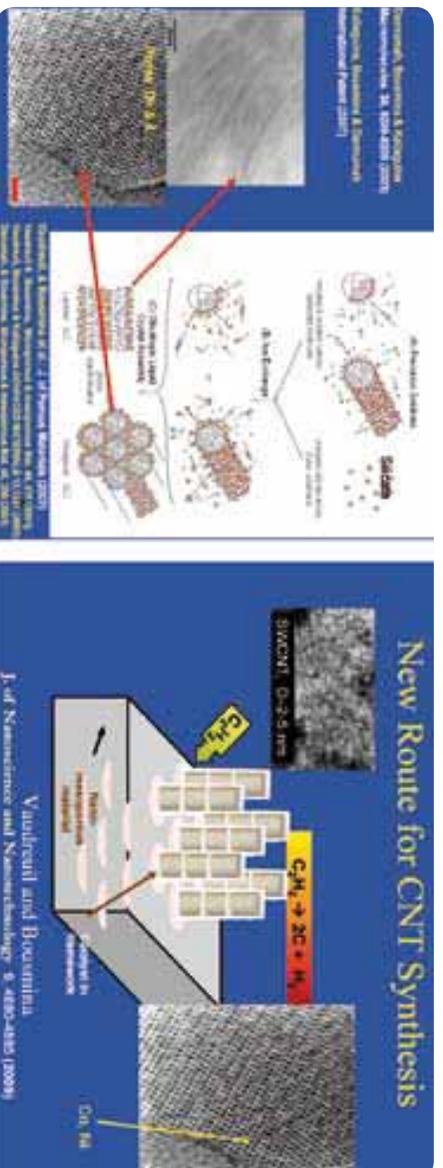
Nous pouvons aussi utiliser l'auto-assemblage à partir des micelles pour construire des structures tridimensionnelles organiques, inorganiques, minérales et aussi hybrides avec une variété de formes et fonctionnalités qui n'ont de limite que notre imagination. Voici un exemple présenté sur la figure ci-dessous (Fig. 11) et qui rapporte le diagramme de phases (température-concentration en deux dimensions à PH constant) de la topologie des molécules amphiphiles dispersées dans un solvant (exemple l'eau). Ces molécules, qui ressemblent à des spermatozoïdes, contiennent une queue hydrophobe (qui n'aime pas l'eau) formée par des chaînes alkyles (CH<sub>2</sub>) et une tête hydrophile (qui aime l'eau) qui peut être un acide, une amine, un alcool, une cétone ou des ions. Dispersées dans l'eau, ces molécules adoptent différentes conformations : à faible concentration, les molécules sont dispersées individuellement dans l'eau. Une fois la concentration dépasse la concentration micellaire critique (CMC), les molécules s'auto-assemblent pour former des micelles sphériques avec les queues qui s'assemblent et se mettent à l'intérieur pour échapper à la partie aqueuse et les têtes s'exposent à l'eau. Si on augmente la concentration et on dépasse une autre CMC (CMC<sub>2</sub>), les structures sphériques s'alignent, telles les billes d'un chapelet, et forment une structure cylindrique. En augmentant davantage la concentration, la distance entre les cylindres diminue, ce qui engendre un auto-assemblage conduisant à une structure hexagonale, puis une structure cubique (région très étroite) et enfin à très haute concentration et à température élevée, nous obtenons une structure lamellaire.



**Figure 11** : Diagramme de phases des molécules amphiphiles dans l'eau.

**Figure 12** : Organogel pour la régénération cellulaire de la moelle épinière.

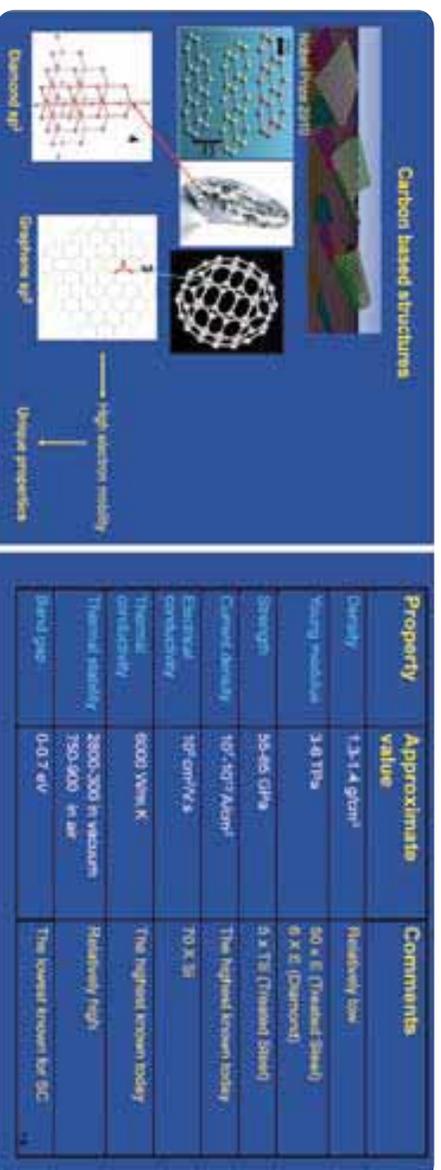
Comme cette année nous célébrons également le travail des femmes en sciences, il est de circonstance de souligner le travail d'une femme extraordinaire, Agnes Luise Wilhelmine Pockels (1862-1935); l'une des premières femmes connues en science moderne et qui a fait des contributions importantes dans le domaine de ces molécules amphiphiles. Comme, il lui a été interdit d'aller à l'université (c'est son frère qui y est allé, mais il n'a apparemment rien produit sur le plan scientifique), elle faisait des expériences dans sa cuisine. Cette femme allemande, qui avait une vraie passion pour la science, a fait des expériences cruciales en raclant moult fois la surface de l'eau à l'aide d'un couteau et ainsi montrer qu'elle est le siège de molécules amphiphiles qui se placent à l'interface eau-air (tête hydrophile dans l'eau et queue hydrophobe à l'air) et changent ainsi la tension de surface de l'eau dont la mesure variait avant d'un laboratoire à un autre due à la présence de ces molécules amphiphiles. Elle contribuera de façon importante à la science des films minces qui a valu en 1932 le prix Nobel de Chimie à Irving Langmuir (1881-1957).



**Figure 13 :** Structuration de la matière à l'échelle nanométrique (structure lamellaire et potreuse).

**Figure 14 :** Nouveau procédé de synthèse des nanotubes de carbone.

La diagramme de phases illustré à la figure 11 était bien connu depuis longtemps, (à l'époque où la Russie était encors rouge, l'Afrique du Sud était encors blanche, et le regretté Michael Jackson était encors noir), mais examinons maintenant comment on peu en tirer profit et l'utiliser pour la mise au point de structures de plus en plus complexes. On utilise des surfactants cationiques et on se met à la concentration induisant la formation de la structure cylindrique. On réalise ensuite un échange ionique avec une source d'anions de silice conduisant à la condensation de la phase solide sur la surface du support organique. A faible concentration, on obtient des sphères avec une peau solide et un cœur organique. A haute concentration, on obtient un empilement lamellaire avec une partie inorganique solide et une partie organique molle; les deux séparées par une distance interfoliaire bien contrôlée. Nous sommes, en fait, en présence d'une structure artificielle similaire à celle de l'argile ne nécessitant aucune intercalation, puisque celle-ci est obtenue au cours de la synthèse. On peut aussi doter la surface solide de plusieurs espèces chimiques pour la rendre conductrice d'électrons, d'ions ou encore de protons. On peut également changer la structure du surfactant (ou copolymère) et la nature de la surface pour des applications magnétiques (Fer, cobalt, nickel), de piégeage de molécules, pour les cellules photovoltaïques, les piles à combustibles, pour les peintures, pour la croissance cellulaire, et pour la fabrication des nanocomposites.



**Figures 15** : Différentes structures de la matière carbonée (diamant : hybridation  $sp^3$ , graphène : hybridation  $sp^2$ ).

**Figure 16** : Quelques propriétés des nanotubes carbonés.

Si on se met dans la région à topologie hexagonale et on calcine le matériau pour dégrader la partie organique, on obtient des matériaux poreux avec une porosité extrêmement bien contrôlée avec des pores uniformes dont la taille est reliée à la longueur de la queue hydrophobe. L'exemple rapporté ici montre une structure poreuse bien calibrée et uniforme avec des tailles de pores d'environ 5 Å (Angstrom) et une surface spécifique dépassant les 1000 m<sup>2</sup>/g. Cela veut dire que la surface d'un gramme de ce matériau est équivalente en 2D à une surface de 100m de longueur et de 10m de largeur. Ces matériaux ont une multitude d'applications en catalyse, en filtration de solvants et de l'eau, en filtration des longueurs d'ondes pour faire des filtres optiques, en chromatographie, en biochimique (biomatériaux), en stockage d'informations, etc.

Continuons par un autre exemple de structuration de la matière à l'échelle nanométrique. On se sert de la structure microporeuse (nanoporeuse) ainsi obtenue pour fabriquer d'autres nanostructures carbonées comme les nanotubes de carbone. Pour cela, on insère durant la synthèse à l'intérieur des pores un catalyseur comme le nickel, le cobalt ou le fer qui dégradent les molécules hydrocarbonées. Le résultat est une structure poreuse avec un catalyseur incorporé sur la surface cylindrique interne des pores. On alimente ensuite les pores avec une source de carbone comme le méthane ou l'acétylène qui se dégrade en présence du catalyseur et se décompose en carbone et hydrogène. L'hydrogène étant volatile, il est soutiré du réacteur et le carbone reste et s'auto-assemble pour croître de l'intérieur de la structure en épousant sa forme cylindrique et ainsi former des nanotubes de carbone à diamètre bien calibré. Ces expériences inédites ont été réalisées dans mon laboratoire au Canada et ont nécessité la mise au point d'un réacteur hautement sophistiqué (qui n'est pas encore breveté) et qui est actuellement au sein de l'institut de recherche que j'ai créé au Maroc (INANOTECH).

Ce nanotube de carbone est une feuille de graphène (matériau pour lequel on a attribué le Prix Nobel 2010 à André Geim 1958- et Konstantin Novoselov 1974-) enroulée sur elle-même et qui a des propriétés uniques en termes de conductivité électrique et thermique, de densité de courant, de module d'Young, de band-gap, etc.

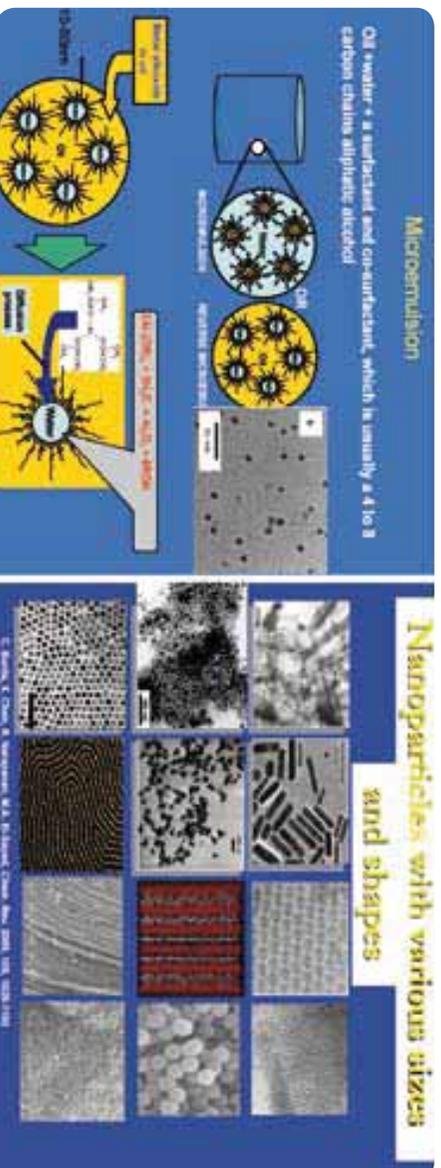
On peut aussi obtenir le graphène à partir du graphite (matière avec laquelle est constituée la mine d'un crayon à papier) par exfoliation mécanique ou à partir d'oxyde de graphite par intercalation chimique et exfoliation mécanique. Le graphène est le seul exemple connu d'un cristal en deux dimensions (ce qui va à l'encontre de la théorie qui interdit l'existence d'un tel matériau à cause des instabilités dues aux fluctuations thermiques). Ce matériau possède des propriétés étonnantes et inédites : des propriétés mécaniques et thermiques dépassant de loin les matériaux classiques (200 fois plus dur et six fois plus léger que l'acier) et 3 fois plus conducteur thermique que le diamant à température ambiante, matériau qui détenait jusqu'à date le record de conductivité thermique. Il a une mobilité électronique 30 fois supérieure à celle du silicium avec une différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction presque nulle (énergie de Fermi nulle).

Les électrons dans le graphène (carbone à hybridation  $sp^2$ ) ont un comportement relativiste comme des objets chargés et sans masse, similaires aux fermions de Dirac. La mobilité des électrons dans le graphène est extrêmement élevée et vaut environ  $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et sa résistivité et de l'ordre de  $10^{-6}\text{ }\Omega\text{cm}$ , inférieure à celle de l'argent, connu comme ayant la plus basse résistivité à température ambiante. Ces propriétés font du graphène un matériau unique pour des applications en électronique et spintronique, pour le stockage de l'information, pour la fabrication de la nouvelle génération de cellules photovoltaïques et des piles à combustible, des FED (Field Emission Display), des LED (Light Emitting Diodes), pour des applications de transfert de chaleur, de résistance mécanique, de fabrication des capteurs, des matériaux magnétiques et nanocomposites fonctionnels.

On peut aussi modifier le graphène par insertion d'autres atomes comme le silicium ou le germanium qui sont situés dans la même colonne en dessous du carbone dans le tableau périodique et ainsi moduler ses propriétés électroniques. On peut aussi introduire des défauts, du fluor, du chlore ou hydrogène complètement ou partiellement la feuille du graphène pour obtenir des structures "graphane" et "graphone" avec de nouvelles propriétés, notamment magnétiques.

La chimie a ainsi développé différentes stratégies et procédés pour structurer la matière. notamment: la chimie combinatoire, la chimie supramoléculaire, la chimie en milieu micellaire ou en solution favorisant les synthèses organiques et inorganiques et les polymérisations par transfert de phase; électrosynthèse organique en milieu non aqueux; chimie en milieu supercritique; activation par ultrasons ou par microondes; activation par hautes températures flash, la synthèse sol-gel, en microémulsion et en microémulsion inverse, auto-assemblage, la synthèse à l'état solide tout en ayant de plus en plus conscience de mener ces réactions et ces procédés en respectant les principes de la chimie "verte".

La figure 17 rapporte un exemple de synthèse par microémulsion. Cette technique consiste à disperser des gouttelettes d'eau dans de l'huile (ou inversement) et les stabiliser par un surfactant qui réduit la tension interfaciale et par ricochet réduit la taille des gouttelettes par agitation et les stabilise contre la coalescence en se plaçant à l'interface huile-eau. On apporte ensuite une source d'un alcoxyde métallique comme l'alcoxyde d'aluminium ( $2\text{Al}(\text{OR})_3$ ) qui diffuse de la phase organique à la phase aqueuse à l'intérieur des gouttelettes et ainsi réagit avec l'eau pour donner des nanoparticules d'oxyde d'aluminium selon :  $2\text{Al}(\text{OR})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{ROH}$ . Dans ce cas, les gouttelettes agissent comme des nanoréacteurs permettant l'obtention de nanoparticules de différentes tailles et fonctionnalités.



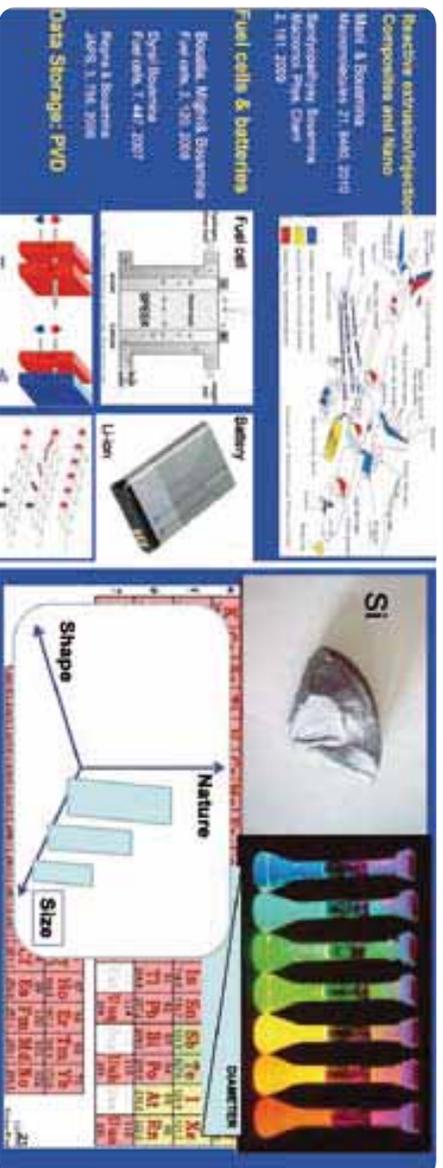
**Figure 17** : Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques par la technique de microémulsion.

**Figure 18** Nanoparticules avec différentes tailles et formes.

Ces différentes techniques ont permis de développer toute une série de matériaux couvrant les différents secteurs de l'industrie moderne (Fig. 18) : les polymères, les cristaux liquides, les dendrimères, les métamatériaux, les quasi-cristaux, les Metal-Organic Frameworks (MOFs), les zéolithes, les boîtes quantiques (quantum dots), les aérosols, les gels, les oxydes métalliques et hybrides, les céramiques, les matériaux piézoélectriques, les matériaux à mémoire de forme, les matériaux hyper-élastiques, les semi-conducteurs et supraconducteurs, les verres, pour ne citer que quelques matériaux solides et la liste est trop longue incluant aussi bien des solides, des liquides que des gaz.

Tous ces exemples, parmi d'autres, montrent l'extraordinaire développement de cette chimie avec des matériaux de plus en plus performants et les défis et les développements futurs qui sont du ressort des chimistes sont nombreux pour répondre aux besoins grandissants de la société, tout en travaillant en étroite collaboration avec les physiciens, les biologistes, les ingénieurs et les mathématiciens (modélisation).

En 2050, on prévoit une population qui atteindrait environ 9 milliards; des énergies fossiles de plus en plus rares (les prévisions les plus optimistes estiment des réserves capables de satisfaire la consommation mondiale à environ 60-150 ans); une consommation énergétique notamment par les pays émergents qui augmente de plus en plus; des changements climatiques exacerbés et un développement économique et industriel accélérés qui engendrent un stress important sur les ressources disponibles : sur la disponibilité en eau et en denrées alimentaires, sur l'agriculture et sur la biodiversité et le développement dans sa globalité.



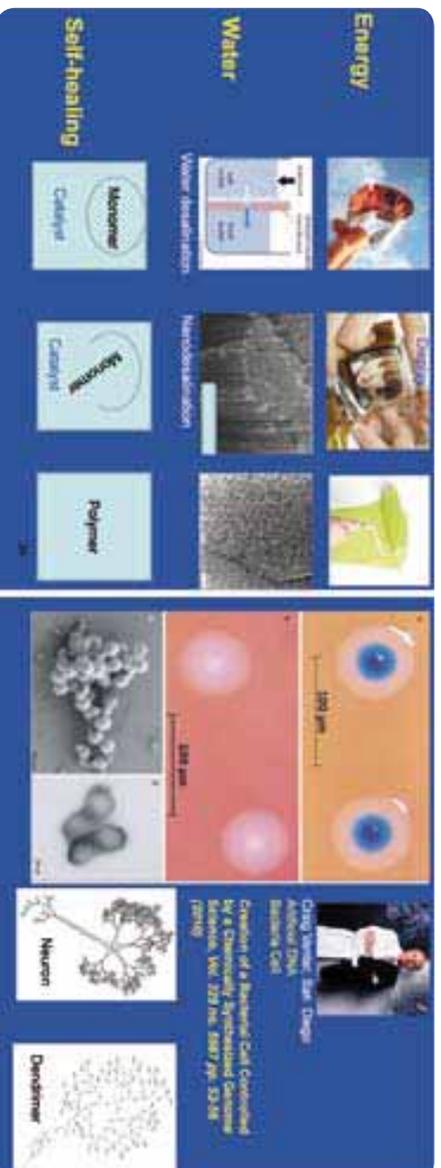
**Figure 19** : Quelques applications des matériaux nanostructurés.

**Figure 20** : Variation des propriétés des éléments chimiques avec la nature, la taille et la forme.

Les défis sont en conséquence nombreux et le siècle présent connaîtrait vraisemblablement des innovations scientifiques, techniques et technologiques importantes. Nous connaissons actuellement 118 atomes dont 90 sont d'origine naturelle et d'autres sont artificiels. D'autres atomes seraient découverts dans le futur, soit à l'état naturel, soit fabriqués au laboratoire. La théorie actuelle limite le nombre maximum d'atomes possibles à 130-135 éléments, mais des simulations sont en cours pour vérifier la possibilité de briser cette limite.

Le nombre de combinaisons entre les différents atomes et molécules est gigantesque et nous ne connaissons qu'une infime fraction. Si on prend dans le tableau périodique uniquement les atomes allant jusqu'au fer, et nous calculons le nombre de molécules possibles, nous obtenons un chiffre dépassant le nombre d'Avogadro ( $10^{23}$ ). Chaque jour, les chimistes inventent de nouvelles molécules qui ne sont pas totalement caractérisées, d'où la nécessité de la chimie théorique et des simulations pour comprendre et prévoir leurs propriétés.

Jadis, il fallait modifier la structure chimique pour modifier les propriétés des matériaux. Actuellement, en plus de cette possibilité, on peut obtenir d'autres propriétés simplement en jouant sur la taille et sur la forme. Si on prend par exemple le silicium massif, il est caractérisé sur le volet optique par une couleur plus ou moins grise. Réduit à l'échelle nanométrique, le silicium devient bleu entre 2-4 nm, vert autour de 6 nm et finalement rouge à 10 nm (Fig. 20). Nous avons ainsi changé les propriétés optiques en changeant uniquement la taille. Les autres propriétés physiques (thermiques, électriques, magnétiques et mécaniques) changent également avec la taille et aussi avec la forme, comme si nous construisons un tableau périodique à trois dimensions avec trois degrés de liberté permettant l'obtention de multiples propriétés par combinaisons de **i)** structure (chimique et spatiale), **ii)** taille et **iii)** forme, en plus d'un autre degré de liberté offert par l'opération de mélange permettant d'obtenir des structures composites (émulsions, suspensions, réseaux interpénétrés, alliages, composites et nano-composites). En jouant sur ces degrés de liberté, il est possible de mettre au point, dans certains cas, des matériaux à propriétés multiples (électriques, mécaniques, optiques, magnétiques,...). Ceci est aussi facilité par la découverte et l'amélioration d'une panoplie de techniques d'analyses physiques et physico-chimiques.



**Figure 21 :** Quelques applications high-tech.

**Figure 22 :** Structuration de la matière pour des applications dans les sciences de la vie.

Nous n'avons pas bien compris et pas encore bien exploité les propriétés de certains matériaux nouveaux comme les fullérènes, les nanotubes de carbone, le graphène, le graphane, le graphone, le nitruure de bore, les boîtes quantiques, la nanocellulose cristalline et leurs combinaisons. Il y a d'ores et déjà plusieurs produits sur le marché faits à partir de ces nouveaux matériaux, mais il reste encore de nombreuses opportunités d'amélioration et de fabrication de produits et de dispositifs de haute performance. Ils seraient utilisés dans le futur en combinaison avec d'autres pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique (cellules photovoltaïques rigides ou flexibles à matrice polymères et CSP : Concentrated Solar Power), l'énergie mécanique en énergie électrique (en récupérant l'énergie des vagues, des piétons et engins mobiles en plaçant des films piézoélectriques sur les trottoirs et sur la chaussée des routes et autoroutes, dans les semelles des chaussures, l'énergie des plantes, etc.). Les piles à combustibles nécessitent aussi des matériaux solides, moins chers, plus robustes et plus efficaces. Dans le cadre des piles à combustibles à membranes échangeuses d'ions, on s'attend à des percées majeures en utilisant des matériaux hybrides et nano-composites à matrice polymère et la mise au point de nouveaux catalyseurs pour remplacer le platine. Il en est de même pour les cathodes et les anodes des batteries ion-lithium qui seraient réalisées à partir des nanomatériaux et des matériaux nano-poreux améliorant ou modifiant les matériaux utilisés actuellement comme  $\text{LiFePO}_4$ . Ces batteries auraient également pour électrolyte un matériau solide qui remplacerait les liquides actuels.

Des recherches sont en cours pour trouver des catalyseurs (à base de combinaisons de cobalt, fer, nickel et autres composés) pouvant décomposer l'eau en oxygène et hydrogène. Ceci permettrait de produire à moindre coût l'hydrogène requis comme carburant pour les voitures utilisant les piles à combustibles, les téléphones portables et autres dispositifs intégrant les batteries comme source d'énergie. Un grand défi concerne aussi la mise au point de nouveaux matériaux supraconducteurs "haute température" pouvant transporter de l'électricité (transport et stockage) sans résistance. Dans les années quatre-vingt, on a montré que des céramiques à base d'oxydes de cuivre, de baryum et des terres rares comme le lanthane et l'yttrium sont dotés d'une supraconductivité pouvant atteindre les  $-135^\circ\text{C}$  (On les appelle les cuprates). Alors qu'on pensait que les matériaux supraconducteurs étaient limités à des feuillets de cuivre et d'oxygène, une équipe japonaise montra en 2008 l'existence d'une nouvelle classe de supraconducteurs "haute température" constitués de

feuillets à base de fer et d'arsenic dopés avec du fluor appelés "Pnictures" et montrant une supraconductivité magnétique. De nouveaux matériaux avec des structures impliquant ou s'inspirant du graphène dopé verraient le jour dans le futur avec comme objectif ultime une conductivité presque totale et sans perte à température ambiante.

Des procédés nouveaux verraient le jour pour extraire les terres rares du sol et notamment des phosphates. Ces minéraux comprennent, le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides se trouvant sur la même ligne tout en bas du tableau périodique et qui sont utilisés en électronique, dans les produits des nouvelles technologies et dans la défense et dont la Chine détient le monopole de production dans le monde en instaurant annuellement des quotas très sévères à l'exportation.

Des efforts importants sont actuellement déployés pour trouver des catalyseurs moins onéreux, plus efficaces et plus stables en remplaçant notamment le platine qui est actuellement utilisé dans bon nombre de réactions chimiques.

Derrière la biologie, il y a beaucoup de chimie et l'évolution va continuer dans ce sens pour comprendre les organismes vivants, comprendre leur système immunitaire, notamment celui des plantes et des animaux et pourquoi pas les transférer à l'homme. Ce sont deux types de défenses immunitaires différents, mais quelques réactions chimiques impliquées sont identiques.

Un autre exemple est celui de l'arganier qui est un arbre endémique à la région et qui se trouve essentiellement au Maroc. Cet arbre n'a besoin que de peu d'eau par jour tout en résistant à des stress hydriques et thermiques importants, en plus des parasites et maladies ramenés par les chèvres qui se nourrissent de ses feuilles. Et pourtant, cet arbre se porte bien et résiste de façon surprenante à ces multiples conditions extrêmes. Du point de vue biologique, cela veut dire que cet arbre possède un système de défense très évolué et du point de vue chimique, des molécules spécifiques (probablement de type antibiotique) lui permettant de résister au stress subi. Ceci n'est pas un cas isolé et il y a d'autres végétations (les figues de barbarie en étude au Mexique) et aussi des animaux comme le chameau, qui est doté d'un système immunitaire évolué. Toutes ces espèces nécessitent des recherches systématiques pour séquencer leur ADN et examiner de façon plus approfondie les constituants biologiques et chimiques responsables de leur résistance.

Les chimistes ont pu synthétiser des peptoides qui sont des polymères synthétiques et qui se comportent comme des protéines sans se dégrader et des travaux sont actuellement en cours pour synthétiser l'ADN artificiel et aussi des synapses artificielles à partir des molécules branchées comme les dendrimères dont la topologie rappelle étrangement celles des neurones (Fig.20). L'autre défi futur serait de pouvoir remplacer les gènes responsables de certaines maladies ou encore trouver des molécules chimiques pouvant traiter un certain nombre de maladies comme l'Alzheimer, le cancer, le SIDA, le diabète et la mucoviscidose. Des organes artificiels fonctionnels et performants seraient mis au point à partir de matériaux souples (gels, hydrogels, semi-cristallins et mousses polymères) et rigides (amorphes, composites et nano-composites polymères) avec un haut degré de biocompatibilité.

Réaliser la photosynthèse au laboratoire, réguler le fonctionnement du pancréas et du foie, remplacer quelques organes par des biomatériaux nouveaux, trouver de nouvelles membranes en se servant des nanotechnologies pour améliorer l'efficacité du dessalement

et du traitement d'eau à moindre coût, combiner des organismes vivants (comme les bactéries) et molécules chimiques artificielles pour exécuter des tâches précises de synthèse et d'organisation moléculaire, comprendre les processus chimiques impliqués dans le fonctionnement des neurones et des différentes parties du cerveau, trouver de nouveaux matériaux pour le stockage et la transmission d'information (optiques et magnétiques), des super adhésifs, super et suprafluides, des matériaux pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, des nanocomposites polymères flexibles et pour la fabrication des nouveaux OLED (Organic Light Emitting Diodes) et cellules photovoltaïques (aussi sous forme de pilettes), des nouveaux matériaux pour les batteries des voitures électriques et pour les piles à combustibles, des structures capables de séquestrer le dioxyde de carbone et de le dégrader ou encore de le convertir en hydrocarbures et autres produits valorisés, des structures chimiques et notamment polymériques imitant celles de la nature, des matériaux plus "intelligents" (auto-cicatrisants, autonettoyants, auto-luminescents, à mémoire de forme, etc.), plus légers, plus robustes et moins onéreux tout en utilisant les principes de la chimie verte et participer à compréhension de la chimie céleste (étude des réactions chimiques de l'univers); ce sont là quelques défis qui attendent le chimiste moderne. Ceci requiert à la fois un travail interdisciplinaire combinant la chimie, la physico-chimie, la physique, la biologie, la modélisation, les sciences des matériaux et l'ingénierie, mais aussi un caractère multidisciplinaire impliquant des scientifiques capables de traverser les frontières (souvent artificielles) des différentes branches du savoir scientifique, technique et technologique tout en créant de nouveaux produits pour un développement durable respectueux de la santé des citoyens, de l'environnement et de la biodiversité.

Il y a de nombreux besoins et de réelles opportunités pour notre pays dans le domaine de la chimie et des matériaux pour valoriser nos richesses naturelles, pour subvenir à nos besoins énergétiques, pour développer davantage notre agriculture, pour pérenniser les nouveaux métiers du Maroc (aérospatial, automobile, électronique, TIC,..), pour accompagner les divers plans de développement du pays (Plan Maroc Vert, Plan Emergence, Plan Azur, ...) et pour développer d'autres niches industrielles. Ceci requiert un plan ambitieux et proactif pour la recherche scientifique et technique menée par des scientifiques et ingénieurs capables de comprendre les rouages de la recherche scientifique et de la technologie, critère sine qua non pour l'innovation technologique et le développement. Car, comme il a été largement démontré à travers le monde, mais il faut malheureusement le rappeler sans cesse, l'innovation technologique ne se décrète pas; elle repose avant tout sur **des ressources humaines** compétentes impliquant des chercheurs chevronnés pratiquant au quotidien la science et la technologie, toujours à l'affût des nouveautés scientifiques et technologiques rapportées dans des revues internationales spécialisées difficiles d'accès, car elles sont hautement techniques et requièrent un bagage scientifique pointu dépassant les enseignements des professeurs Google et Wikipedia. Ces scientifiques existent parmi les chercheurs marocains aussi bien de l'intérieur que de la diaspora et il s'agit de les mobiliser et de leur offrir les conditions nécessaires et un cadre de travail avec une **gouvernance scientifiquement pertinente** et satisfaisant aux normes internationales pour espérer développer un Maroc basé sur le savoir et le savoir faire scientifique et technologique.

Je vous remercie de votre attention.

## POTENTIALITES ET DEFIS DE LA CATALYSE HETEROGENE DANS LE DOMAINE DE L'ENERGIE

*Pr. Mahfoud ZIYAD*

*Membre correspondant de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques,  
Professeur à l'Université Mohamed V-Agdal,  
Rabat, Maroc*



### Résumé

La catalyse n'est pas seulement une technologie au service de l'amélioration des procédés industriels mais aussi une science qui permet de promouvoir la durabilité dans les domaines de l'environnement, de la santé et de l'énergie. L'inquiétude grandissante sur la diminution rapide des ressources naturelles est en train d'accélérer la transition vers des sociétés durables. La demande en alimentation, en soins et autres besoins cruciaux croîtra de manière substantielle dans un proche avenir à cause de l'augmentation significative de la population mondiale et de la raréfaction des ressources naturelles. Pour rester en accord avec la charte de Rio \*, il est impératif de réadapter notre mode de consommation de manière à "satisfaire nos besoins actuels sans pour autant compromettre ceux des générations futures". Les ressources naturelles doivent être utilisées de manière plus rationnelle car elles ne sont pas infinies. A titre d'exemple, la production de pétrole va probablement passer par son maximum entre 2015 et 2020, puis elle va commencer à décroître. Nous n'avons donc d'autre choix que de trouver d'autres moyens de produire l'énergie dont nous aurons besoin. La chimie, et tout particulièrement la catalyse, qui s'inscrit déjà dans ce processus, développe des procédés propres et durables qui peuvent apporter des solutions à nos inquiétudes.

Aujourd'hui, les produits qui sont obtenus à partir de matières premières renouvelables ne peuvent pas encore concurrencer ceux issus de la pétrochimie, mais la situation sera différente lorsque le pétrole deviendra plus rare et plus cher. Il est actuellement possible de transformer par des procédés catalytiques, le gaz carbonique en hydrocarbures liquides. Evidemment, la solution 'hydrogène vecteur de l'énergie' serait la meilleure; cependant, son transport et son stockage nécessitent encore des recherches approfondies et de gros

---

\* Les êtres humains sont au centre des préoccupations relatives au développement durable. Ils ont droit à une vie saine et productive en harmonie avec la nature'

investissements. Pour la conversion de  $\text{CO}_2$ , il existe plusieurs possibilités :

- le couplage de la réaction du gaz à l'eau et de l'hydrogénation pour produire le méthanol ou le diméthyle éther,
- l'homologation des alcanes légers,
- le reformage et le tirereformage,
- l'utilisation de la biomasse pour produire du biodiesel,
- la conversion photochimique, photothermique et photoélectrochimique.

Les premières voies semblent-être les meilleures; cependant, elles présentent le problème de l'approvisionnement en hydrogène et en énergie nécessaires aux réactions. Les voies biochimiques sont basées sur une accélération de la photosynthèse suivie d'une transformation de la biomasse. A long terme, l'utilisation de l'énergie solaire pour convertir le  $\text{CO}_2$  en carburant sur des particules de semi-conducteurs dopées serait la voie la plus prometteuse malgré la forte dilution dans le solvant des produits de la réaction (méthanol, acide formique, acide oxalique).

La production de biodiesel à partir de graisses animales ou d'huiles usagées peut aussi contribuer à atténuer la dépendance des combustibles fossiles. L'introduction de la catalyse hétérogène dans ces réactions de transestérification améliore les rendements, facilite la séparation des produits et permet une récupération propre et immédiate du catalyseur.

Aujourd'hui, toutes les réactions catalytiques en cours d'exploitation sont réalisées à l'état stationnaire selon le concept de l'équilibre thermodynamique. Il existe cependant une autre voie possible, plus rentable, surtout lorsque les réactions envisagées sont thermodynamiquement défavorisées. Cette voie consiste à effectuer la réaction en deux étapes distinctes mais consécutives.

Des exemples de réactions catalytiques dans lesquelles on observe des conversions importantes illustreront ces propos et montreront que l'homologation du méthane, à titre d'exemple, peut conduire à des hydrocarbures supérieurs dans une procédure cyclique bien que la réaction directe soit thermodynamiquement interdite ( $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\Delta G = +70,5 \text{ kJ à } 500\text{K}$ ). De même, on observe dans des réactions, du type Fischer-Tropsch, menées selon des procédures cycliques des rendements supérieurs à ceux enregistrés dans des régimes stationnaires. A cet effet, les réactions périodiques menées hors équilibre, dans des conditions contrôlées, seront aussi évoquées pour illustrer les propos avancés. Elles permettent d'atteindre des conversions sans commune mesure avec les limites imposées par la thermodynamique.

## 1. Introduction

On définit souvent un catalyseur comme étant «une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux». Cette définition bien qu'approximative, présente l'avantage de l'évidence de la non participation de la thermodynamique à la réaction accélérée. Le catalyseur subit en effet des changements pendant la réaction. Il ne s'agit pas uniquement des modifications qu'il endure au cours de son fonctionnement tels que l'empoisonnement ou le frittage mais des transformations profondes qui résultent du fait de son adaptation au milieu réactionnel dans lequel il évolue. Pendant la réaction, les catalyseurs peuvent s'empoisonner ou perdre de la surface. Ce n'est pas ces phénomènes annexes aux processus catalytiques que nous évoquerons ici mais ceux qui sont indissociables de la participation du solide à une dynamique complexe de surface qui établit une "complicité" entre le catalyseur et le mélange réactionnel. A titre d'exemple, nous allons évoquer l'expérience faite par I. Langmuir en 1921 sur la synthèse de l'eau en

présence du platine (1, 2). Elle consiste à mettre une surface propre et plane de platine dans un mélange constitué d'hydrogène et d'oxygène. On constate que la synthèse de l'eau ne débute que si le platine est fortement chauffé. Mais une fois que la réaction a démarré, on peut baisser la température jusqu'à l'ambiante, le catalyseur continuera à produire de l'eau. Il a probablement subi à haute température des modifications qui lui permettent de garder une activité même à l'ambiante. La conclusion de cette expérience est que la réaction qui se développe à la surface du métal crée des conditions particulières qui favorisent l'apparition de dislocations, de défauts et d'arrangements structuraux qui aboutissent à l'augmentation du nombre de centres actifs (Ces observations ont été corroborées par des examens directs de la surface du platine par des techniques d'observation et d'analyse modernes). La réaction catalytique, en se développant à haute température, modifie la surface du platine et provoque des restructurations favorables à une activité même à basse température. Cette expérience simple démontre que le platine au cours de sa mise en présence d'oxygène restructure spontanément sa surface de manière à favoriser le développement de la réaction.

La catalyse hétérogène est un phénomène de surface. La majorité des processus qui se développent lors d'une réaction catalytique sont de type physique; seule la réaction qui a lieu entre les espèces adsorbées pour donner naissance aux nouveaux produits est d'ordre chimique. La figure 1 résume toutes ces étapes qui entrent en jeu dans le cas d'un métal dispersé sur un support. Parmi elles on distingue l'étape d'approche du réactif de la surface active ainsi que l'adsorption, la désorption des réactifs et des produits et leur diffusion loin de la surface. Ces quatre étapes relèvent des lois de la physique. La réaction chimique a lieu sur les sites constitués par des défauts de structure. En effet, la surface n'est ni régulière ni homogène. C'est sur les imperfections structurales et texturales qui sont souvent constituées d'atomes isolés et qui accumulent des excédents d'énergies que vont s'initier des liaisons entre le catalyseur et les réactifs (chimisorption). Une fois la nouvelle molécule formée, le produit se désorbe et le processus recommence jusqu'à l'empoisonnement des sites actifs par un processus secondaire à la catalyse. La catalyse est donc par essence un phénomène cyclique.

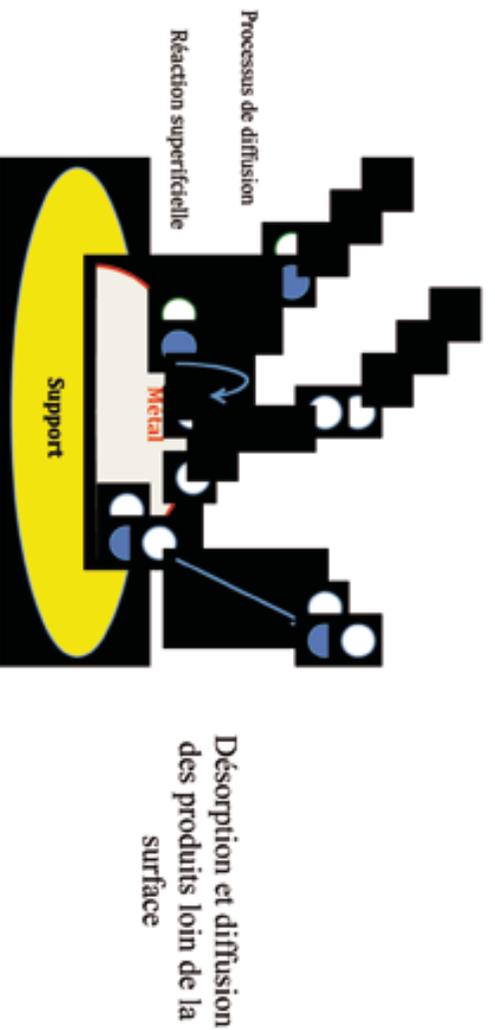


Fig. 1 : Les principales étapes de la catalyse hétérogène

Cet article a pour principal objectif la présentation de quelques résultats obtenus sur la transformation de molécules simples telles que  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  en produits susceptibles d'être utilisés en substitution ou complément aux carburants fossiles. Il sera également montré que la thermodynamique classique peut être contournée en jouant sur le mode opératoire (alimentation alternée du réacteur, alimentation cyclique, réaction catalytique

en deux étapes distinctes). La conduite des réactions loin de l'état d'équilibre (état non stationnaire, état transitoire) peut conduire à des conversions supérieures à celles enregistrées à l'état stationnaire. Il sera également montré qu'il existe une similitude entre ces états non stationnaires imposés et les réactions qui s'organisent spontanément en régime périodique qui n'obéit pas au second principe de la thermodynamique classique. Il n'est pas exclu que ce soit notre compréhension de ces phénomènes de surface qui crée une différence qui, en réalité, n'existe pas entre ces régimes. Le comportement d'un catalyseur dépend de plusieurs paramètres et en particulier du mode opératoire et de la composition du mélange réactionnel subissant la transformation.

## 2. Bref historique et enjeux de la catalyse

C'est le Baron Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), chimiste suédois, qui a introduit en 1836 le terme '*catalyse*' dans la science. Ce phénomène était cependant déjà bien connu avant lui. Berzelius a aussi inventé les mots polymérisation, électropositif et électronégatif. Il a également découvert le sélénium (1828), le silicium (1832) et le titane (1825). Sans remonter jusqu'à l'invention accidentelle du savon par les Mésopotamiens, on peut citer à titre d'exemple de processus catalytique l'hydrolyse de l'amidon en dextrine puis en glucose, par Parmentier en 1781, en utilisant des acides minéraux. Un autre exemple très utile est celui de la combustion de l'hydrogène en présence de platine divisé effectuée par Doberiner (1822). C'est le premier exemple de catalyse hétérogène gaz/métal: le catalyseur et les réactifs n'évoluent pas dans la même phase. Un autre exemple intéressant est celui de la production d'acide sulfurique au moyen âge. Il était évidemment synthétisé en faibles quantités dans des récipients en verre en brûlant du soufre avec de l'acide nitrique en présence d'air humide. En 1746, le plomb était introduit comme matériau de construction des chambres réactionnelles et la production de grandes quantités de cet acide devint alors possible. En 1793, Clément et Desormes ont montré que la quantité de nitre (forme de salpêtre  $\text{KNO}_3$ ) utilisée pouvait être réduite en introduisant plus d'air dans le réacteur. Ils étaient conscients que les vapeurs nitreuses ne sont qu'un intermédiaire et que l'agent oxydant est l'oxygène de l'air. Le nitre dans le procédé utilisé à cette époque est ce qu'on appelle aujourd'hui un catalyseur.

En 1834 Faraday a suggéré comme interprétation aux phénomènes catalytiques une adsorption simultanément des réactifs sur la surface du catalyseur, mais ni lui ni Berzelius n'ont réellement donné une explication satisfaisante des processus de surface. Ostwald fut le premier à formuler une définition d'un catalyseur. Cette définition dit que '*la présence d'un catalyseur dans le milieu réactionnel n'influence pas l'équilibre thermodynamique mais plutôt la vitesse des réactions en jeu*'. La catalyse est une action cinétique et non thermodynamique. En d'autres termes une réaction peut-être thermodynamiquement possible sans qu'elle puisse se développer en l'absence d'un catalyseur qui augmente sa vitesse.

Ce n'est cependant qu'au début du siècle dernier qu'on a assisté à l'étude systématique des réactions catalytiques par Sabatier (1897) et Ipatieff (1901). Les premières grandes applications industrielles ont eu lieu à cette même époque. Citons à titre d'exemple la synthèse d'anhydride sulfurique par Kuhlmann (1838) et la synthèse d'ammoniac en présence d'un catalyseur à base de fer par Fritz Haber en 1910. Fritz Haber était à la tête du service allemand des armes chimiques pendant la première guerre mondiale. Il a obtenu le prix Nobel de chimie en 1918.

Aujourd'hui, la catalyse est une branche de la cinétique chimique. Cependant, contrairement à la catalyse homogène, l'hétérogène fait énormément appel à la chimie de l'état solide et mérite de ce fait un traitement particulier.

L'histoire de la catalyse telle qu'elle s'est développée au cours du temps est résumée dans le tableau 1 suivant. Il est à signaler qu'aujourd'hui, il existe plusieurs types de catalyses très spécialisées telles que la '*biocatalyse*', la '*photocatalyse*', '*l'électrocatalyse*' et '*la catalyse enzymatique*' qui se sont imposées comme des branches à part entière. Pour être convaincu de la nécessité de développer ces différentes sous-thématiques, il suffit d'évoquer les processus particuliers de la biocatalyse qui mettent en jeu des réactions qui relèvent du domaine très spécialisé du vivant et qui requièrent des connaissances particulières (3, 4).

Tableau 1: Chronologie du développement des principaux procédés industriels

L'année	Le procédé	Le catalyseur
1746	Synthèse de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans des chambres de plomb	NO/NO <sub>2</sub>
1870	Oxydation de SO <sub>2</sub>	Pt
1880	Procédé de Deacon. Fabrication de Cl <sub>2</sub> à partir de HCl	ZnCl <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub>
1900	Synthèse du méthane à partir du gaz de synthèse	Ni
1910	Synthèse de l'ammoniac. Procédé (Haber-Bosch)	Fe/K
1920	Synthèse Fischer-Tropsch	Fe/Co
1930	Cracking catalytique (Procédé Houdry)	Argile
1940	Reformage catalytique (Essence)	Pt
1960	Oxydation du butène en anhydride maléique	Oxyde de V et P
1970	Synthèse du méthanol à basse pression (ICI)	Oxydes Cu-Zn-Al
1980	Synthèse de Diesel à partir de CO + H <sub>2</sub>	Co

Malgré toutes ces années d'histoire et de recherche, la communauté scientifique est loin d'avoir percé '*le secret de la catalyse*'. D'ailleurs, peut-on un jour espérer donner une réponse simple à la question '*pourquoi un catalyseur X a le pouvoir de transformer à grande vitesse le réactif A en B ?*' Ou plus simplement '*pourquoi une molécule A serait-elle plus réactive vis-à-vis de la molécule B que d'une autre B*' ? *Quelle est la cause de cette spécificité ?* Nous avons construit pour répondre à cette question, qui pourtant semble élémentaire, des branches de science très complexes telles que la chimie inorganique, la chimie organique, la biochimie, les mécanismes des réactions ioniques, la chimie quantique, les modèles d'orbitales moléculaires, la théorie du champ de ligand... Nous sommes (ou nous paraissons) presque satisfaits de toutes ces constructions théoriques et en particulier celle de chimie quantique dont la difficulté est telle qu'elle n'est applicable que dans des cas simples. C'est pour toutes ces raisons qu'on dit que '*la catalyse est encore un art*'. Nous avons tendance à qualifier ce que nous ne comprenons pas ou que nous n'arrivons pas à modéliser de subjectif. Probablement que la présence d'un catalyseur X dans un milieu réactionnel fait appel à des phénomènes particuliers différents du problème

de la réactivité de A avec B ou B'... L'ajout du catalyseur à une réaction introduit une possibilité de combinaison des réactifs qui accroît la complexité du système.

La catalyse est aussi une technologie qui permet de promouvoir la durabilité dans les domaines de l'énergie, de la santé et de la qualité de la vie (5). Elle facilite la faisabilité des procédés chimiques industriels y compris la production de carburants de plus en plus en plus propres et l'élimination de polluants (pots catalytiques, DeNOx) (6). La catalyse est un pilier de l'industrie chimique. Il y a plusieurs exemples qui montrent que l'innovation dérive du développement de la catalyse. La découverte du procédé TS-1 a ouvert la voie à l'utilisation à grande échelle de  $H_2O_2$  comme agent oxydant dans la synthèse de l'oxyde de propylène du caprolactame et du phénol (DOW Co. et Sumimoto) (7). Le TS-1 permet de réduire les risques, d'optimiser la consommation énergétique et de diminuer les rejets de polluants. Le catalyseur qui est à la base du procédé TS-1 consiste en une matrice en silice supportant des ions Ti capables d'activer  $H_2O_2$  pour générer des espèces peroxy-titanates hautement sélectives dans les réactions d'époxydation et d'hydroxylation. Ce procédé a ouvert la voie à l'utilisation de  $H_2O_2$  comme agent oxydant propre et sélectif dans une large gamme d'applications de la chimie fine comme la synthèse du diphénol (c'est la première application du TS-1). Par voie de conséquence, la demande croissante en  $H_2O_2$  a intensifié les recherches sur sa synthèse directe à partir de  $H_2/O_2$  moins polluants que le procédé actuel (basé sur l'alkyl anthraquinone) (8, 9). Cet exemple montre que la catalyse n'est pas seulement un outil permettant la mise en œuvre de procédés industriels mais aussi un moyen d'atteindre la durabilité des activités socioéconomiques. Dans le domaine de l'environnement, c'est également grâce à la catalyse que beaucoup de systèmes de transformation de composés polluants ont été mis au point. L'exemple qui illustre le plus cela est celui du pot catalytique et de l'hydrotraitement des coupes pétrolières pour les débarrasser du soufre, de l'excès d'azote et des métaux lourds (10).

Par ailleurs, la catalyse est au carrefour de plusieurs disciplines y compris la chimie du solide. Des connaissances dans ce domaine sont nécessaires pour concevoir, synthétiser et optimiser les rendements d'un catalyseur. Cependant, comme il n'y a pas de théorie permettant de prévoir si un solide est susceptible d'accélérer ou non une réaction, on ne peut pas faire l'économie de l'expérience au laboratoire. Dans la synthèse de l'ammoniac, Haber avait essayé plus de cent solides avant d'établir que c'est le fer qui est l'un des meilleurs catalyseurs compte tenu de son prix et de son activité. D'ailleurs, aujourd'hui encore, les catalyseurs utilisés dans cette synthèse sont à base de fer.

A part l'activité, la sélectivité est aussi un critère important dans le choix d'un catalyseur. Elaborer un catalyseur avec 100% de sélectivité signifie que la réaction ne produira pas de composés secondaires et que par suite les bénéfices seront optimisés. Une grande sélectivité implique aussi que les rejets, qui parfois sont nuisibles, seront faibles et que l'environnement sera préservé (chimie verte). Malheureusement, dans ce cas aussi rien ne peut remplacer l'expérience. La sélectivité est gouvernée par plusieurs facteurs qu'il est difficile de cerner et de régler par avance.

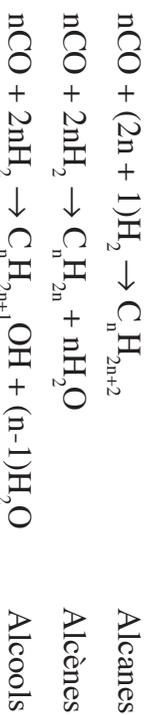
En matière d'énergie, la catalyse peut aussi répondre à certaines inquiétudes grandissantes. Les ressources en pétrole d'après les estimations vont aller en décroissant alors que la demande ne fait que croître à cause d'une augmentation importante de la démographie à travers le monde. Cette situation impose de trouver des solutions répondant au principe '*satisfaire nos besoins actuels sans pour autant compromettre ceux des générations futures*' (11). Aujourd'hui, les produits énergétiques issus des ressources renouvelables n'arrivent

pas encore à concurrencer ceux de l'industrie pétrochimique. La situation s'inversera lorsque le pétrole deviendra plus rare et donc plus cher. Ces produits énergétiques peuvent être obtenus à partir de molécules simples. Notre choix s'est porté dans cette réflexion sur deux molécules à effet de serre qui peuvent être recyclées pour produire des carburants liquides répondant aux exigences du développement durable. Il s'agit essentiellement de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :

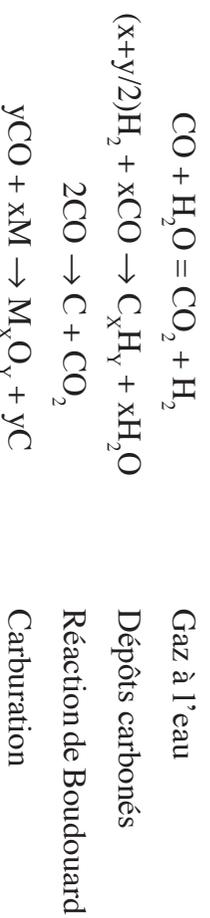
- La réaction Fischer-Tropsch qui utilise le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$
- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$
- L'homologation du  $\text{CH}_4$  en absence d'oxygène
- La transéstification des huiles usagées et de graisses animales

## 2. Le procédé Fischer-Tropsch

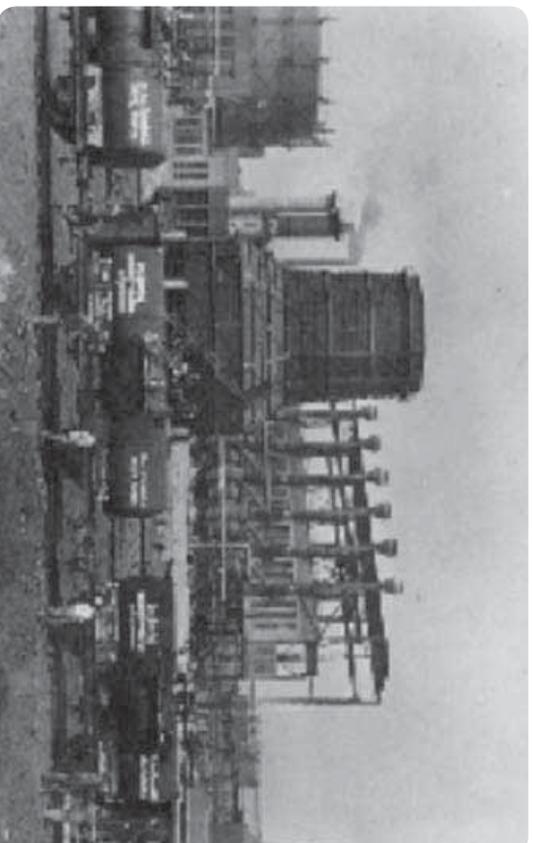
La réaction utilisant  $\text{CO} + \text{H}_2$  est connue depuis que Sabatier et Orlov au début du siècle ont pu obtenir du méthane par hydrogénation de  $\text{CO}$ . Mais ce n'est qu'en 1925 que Fischer-Tropsch ont mis au point un procédé industriel et ont pris plusieurs brevets pour son exploitation et la production d'hydrocarbures supérieurs allant de  $\text{C}_5$  au  $\text{C}_{10}$  (12, 13). Les principales réactions observées sont :



Sur ces réactions principales se greffent plusieurs réactions secondaires indésirables telles que:



La réaction de synthèse de Fischer-Tropsch (F-T) est exothermique et dans le procédé industriel, cela impose un refroidissement important du réacteur pour éviter toute surchauffe. Son mécanisme réactionnel le plus probable repose sur la formation d'entités  $\text{CH}_x$  qui se polymérisent en surface et qui se désorbent sous forme d'hydrocarbures supérieurs. Plusieurs usines basées sur la réaction F-T ont été construites à travers le monde, mais elles n'ont jamais connu un fonctionnement de longue durée à cause des prix du pétrole qui demeurent encore compétitifs. Il faut cependant garder en mémoire que les temps de l'énergie bon marché sont révolus. Seule l'usine construite en 1936 à Oberhausen en Allemagne a réellement fonctionné et produit des carburants liquides pendant quelques années.



Usine de synthèse Fischer-Tropsch de Oberhausen avec ses tours de refroidissement et un train de transport du carburant produit (1936).

Réf. : © OXEA Deutschland GmbH (J.L.Casci, C.M. Lok, M.D. Shmon. Catalysis Today 145 (2009) 38-44)

Les catalyseurs les plus utilisés appartiennent à la triade Fe, Co, Ni auxquels il faut ajouter Ru, Rh et Os. Chacun de ces métaux a ses propres caractéristiques (activité et sélectivité). On a ainsi montré que le nickel était essentiellement sélectif dans la production du méthane :



Alors que le zinc favorise principalement la formation du méthanol :



l'oxyde de zirconium produit préférentiellement du butane :



Les conditions expérimentales et l'histoire du catalyseur sont aussi des paramètres qui modulent de manière importante la sélectivité. A titre d'exemple, la figure 1 suivante illustre le comportement d'une surface ayant subi des traitements différents.

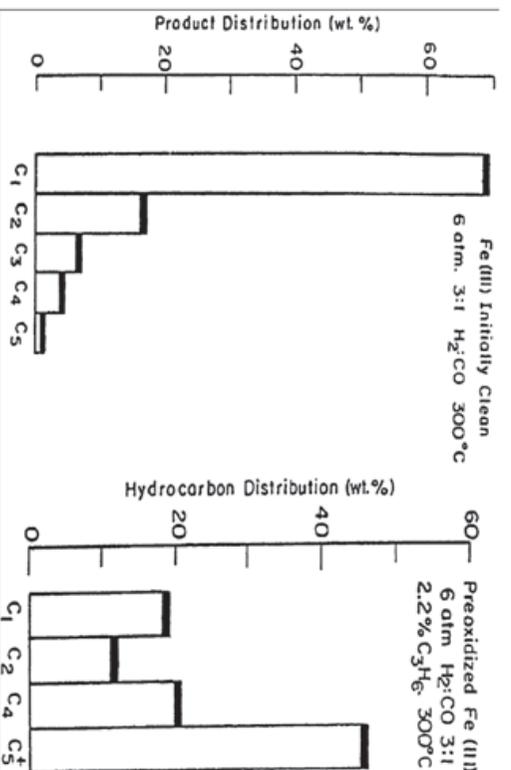


Fig. 1 : Influence du prétraitement du catalyseur sur la sélectivité.

On remarque qu'une surface propre d'oxyde de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) favorise la formation du méthane alors que celle ayant subi un prétraitement par de l'oxygène oriente prioritairement la réaction vers la production d'hydrocarbures plus lourds et par suite plus utiles dans le domaine de l'énergie.

La synthèse Fischer-Tropsch malgré son efficacité comporte des inconvénients qui sont principalement liés à la préparation du mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Elle représente environ 60% dans le coût global du procédé lorsque  $\text{CO} + \text{H}_2$  est préparé à partir du charbon. Sa préparation par reformage sec du méthane par  $\text{CO}_2$  fait baisser le coût de 30% tout en étant moins polluant que le charbon. Il est également à signaler que l'empoisonnement du catalyseur pendant la réaction est aussi un facteur limitant dû principalement à l'encrassement de la surface active par des résidus carbonés.

Le choix du réacteur utilisé ainsi que son mode de fonctionnement interviennent aussi dans l'efficacité du procédé Fischer-Tropsch (14, 15). Son fonctionnement en mode continu avec une alimentation stable et constante en réactifs conduit à un état quasi stationnaire et une conversion  $X_1$  comme indiqué sur les figures 2 et 3 suivantes:

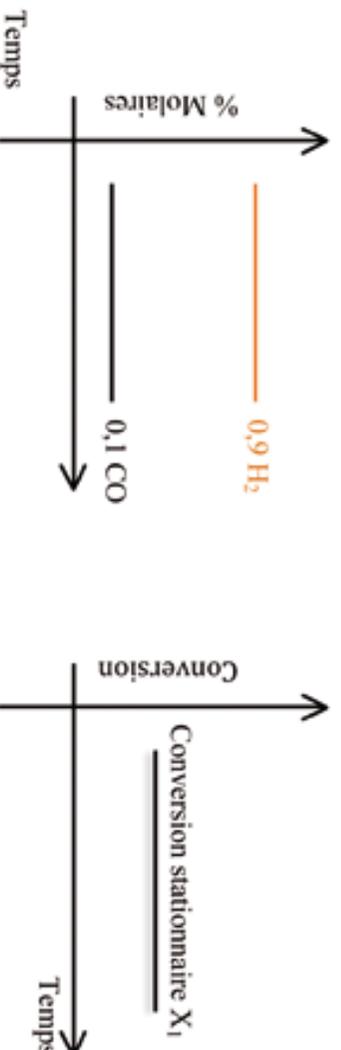


Fig. 2 : Variation des pourcentages molaires des réactifs en fonction du temps.

Fig. 3: Variation de la conversion en fonction du temps.

Lorsqu'on impose au réacteur une alimentation alternée de  $\text{CO}$  et de l'hydrogène comme représentée sur la figure 4 suivante, on accroît de manière significative le rendement en hydrocarbures (Fig. 5) :

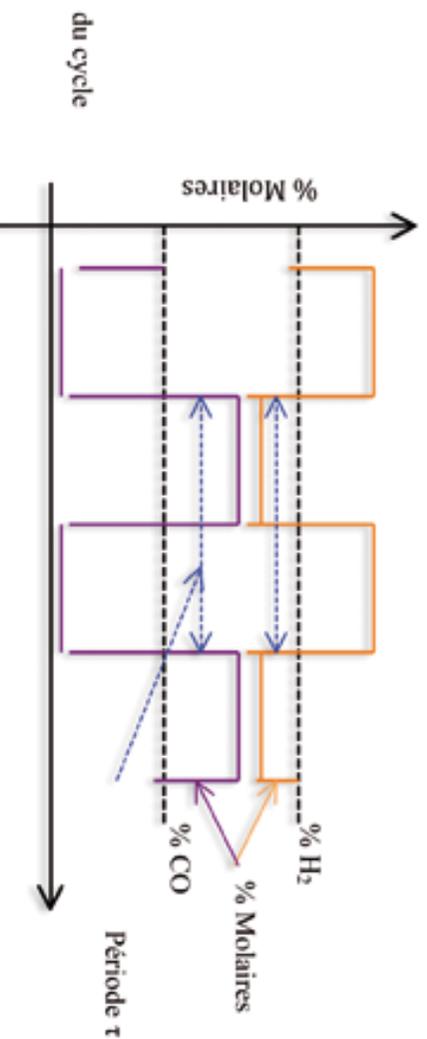


Fig. 4: Variation des pourcentages de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  dans le mélange d'alimentation du réacteur.

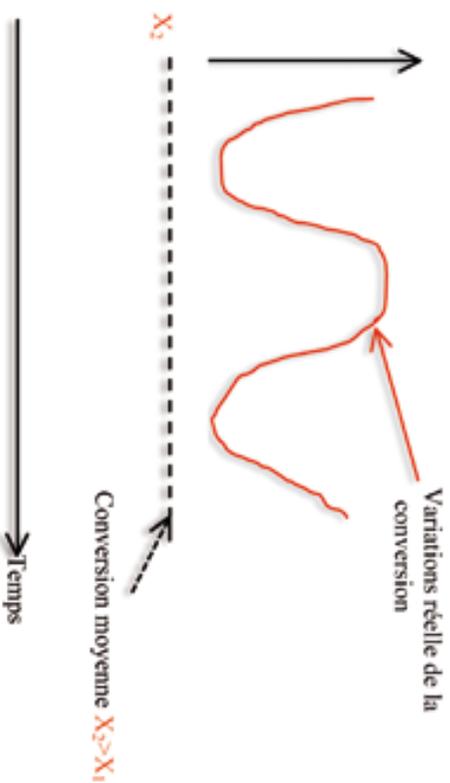


Fig. 5: Variation de la conversion en fonction du temps (courbe rouge).

Ces figures montrent en accord avec les observations expérimentales que le mode d'alimentation du réacteur a une grande influence sur la conversion du mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  en hydrocarbures. Dans le cas de l'alimentation en alternée (régime transitoire), la conversion est nettement supérieure à celle obtenue en régime stationnaire (Fig. 5). Le réacteur travaille hors équilibre. Ce mode d'alimentation imposé introduit trois nouveaux paramètres qui peuvent être modifiés à volonté :

- la période ou la fréquence de modification de la composition du mélange réactionnel,
- la symétrie du cycle,
- l'amplitude de la variation des concentrations des réactifs.

Il est donc possible d'accroître significativement une conversion en imposant au réacteur un mode d'alimentation cyclique.

Le procédé Fischer-Tropsch peut également être greffé sur une unité de gazéification de la biomasse produisant un mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ , probablement moins cher que celui obtenu à partir du charbon ou du reformage sec du méthane (16). Le procédé est plus respectueux de l'environnement (figure 6).

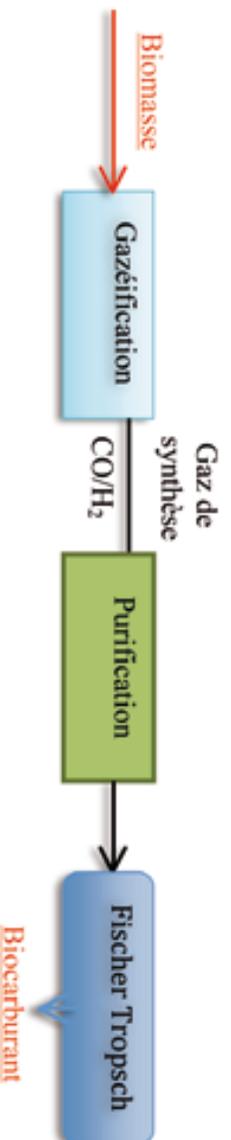


Fig. 6: Schéma de possibilité de greffage de la réaction de synthèse Fischer-Tropsch sur le procédé de gazéification de la biomasse.

### 3. Synthèse du biodiesel à partir d'huiles usagées

Les huiles alimentaires usagées constituent une catégorie de déchets difficile à éliminer par les voies classiques. On peut cependant les recycler en les transformant en biocarburant par une réaction de transestérification (17).



Cette réaction doit être précédée d'une étape de filtration et de purification de l'huile qui est essentielle pour l'obtention d'un biodiesel obéissant à des normes. A cet effet, il est important qu'une législation sur la collection des huiles ainsi que des normes sur la qualité du biodiesel produit soit établie pour éviter 'le tout à l'évier' qui est actuellement la règle dans beaucoup de pays.

La réaction précédente s'effectue assez facilement selon le schéma réactionnel représenté sur la figure 7 suivante.

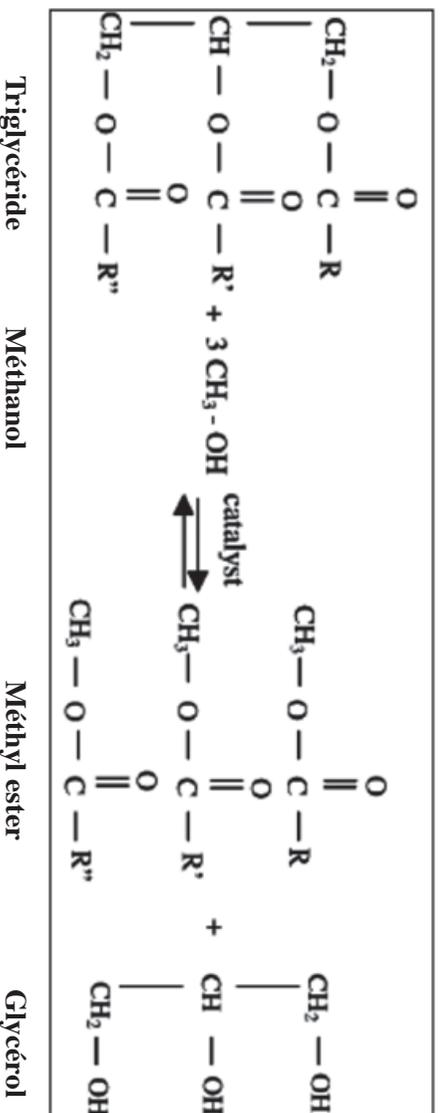


Fig. 7: Schéma réactionnel de la transestérification des triglycérides.

Le catalyseur peut être soit une base telle que NaOH ou KOH soit un catalyseur solide. La catalyse hétérogène est plus appropriée que l'homogène car elle permet de contourner plusieurs inconvénients :

- elle facilite la séparation du biodiesel de son milieu réactionnel,
- elle permet d'éviter les phénomènes de corrosion et de neutralisation qu'entraîne l'utilisation de base liquides,
- elle accroît le rendement en biodiesel et permet d'éviter, si le catalyseur est judicieusement choisi, la formation de savons et autres produits secondaires.

La réaction principale s'accompagne d'une réaction secondaire de production de glycérine. Ce sous produit est en excès sur le marché mondial puisque aujourd'hui, il atteint environ 700 000 t/an (18). Il serait opportun de lui trouver une voie de valorisation par un procédé catalytique tel que celui décrit sur la figure 8 suivante :

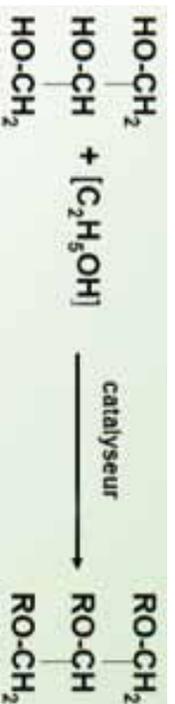


Fig. 8: Transformation du glycérol en biodiesel.

#### 4. Homologation du méthane

Cette réaction consiste à transformer le méthane en alcanes supérieurs (C2 au C12). Un examen des données thermodynamiques de la réaction montrent que (voir tableau 2 suivant) :

Tableau 2: Enthalpies libres de la conversion du méthane en éthylène.

Données thermodynamiques	$\Delta G^0$ (kJ)		
	400°K	600°C	800°C
$2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	69,8	71,0	71,2
$2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	158,3	133,6	107,1

Les valeurs de l'enthalpie libre ( $\Delta G^0$ ) calculées à différentes températures montrent que la conversion directe du méthane en éthylène par exemple est thermodynamiquement interdite ( $\Delta G^0$  est largement positif). On sait cependant que les métaux adsorbent le méthane pour former, même à basses températures, des entités carbonées telles que  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (19). On sait par ailleurs aussi qu'en présence d'oxygène et à hautes températures, il est possible de produire de l'éthylène par couplage oxydant. La question qui se pose alors est: est-ce qu'on ne pourrait pas exploiter les groupements carbonés qui se forment sur les métaux pour les transformer en hydrocarbures malgré l'interdiction thermodynamique? Suite aux études théoriques de R. A. Van Santen, l'expérience a été tentée (20). Elle consiste à effectuer la réaction en deux étapes successives qu'on peut décrire de la manière suivante:

• **Première étape :**

Dans la première étape, on balaie à pression atmosphérique un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur par un courant de méthane pur à une température comprise en 200 et 400°C. Pendant cette opération, les analyses effectuées à la sortie du réacteur montrent que les produits ne contiennent que du méthane et de l'hydrogène.

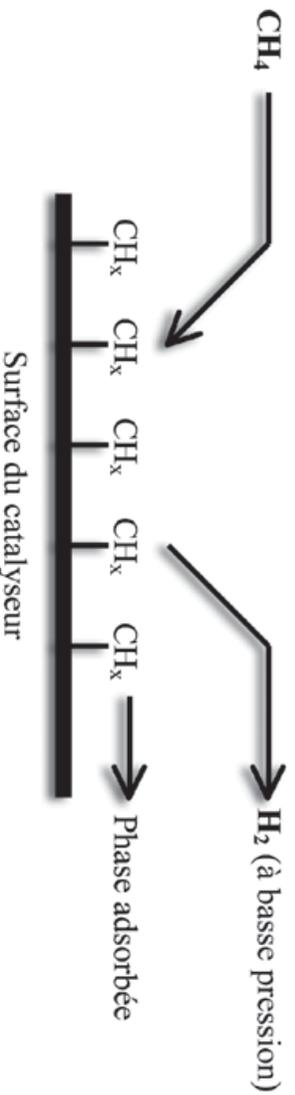


Fig. 9: Première étape: adsorption du méthane et dégagement d'hydrogène.

Au bout de quelques minutes de balayage, il se forme sur la surface des entités  $\text{CH}_x$  qui s'associent en surface pour donner des espèces carbonées. On arrête alors le méthane et on évacue l'excédent par de l'azote pur, puis on débute la seconde étape.

• **Seconde étape :**

On balaie la surface du catalyseur avec un courant d'hydrogène pur et on procède à l'examen des produits quittant le réacteur selon la procédure schématisée sur la figure 10 suivante :

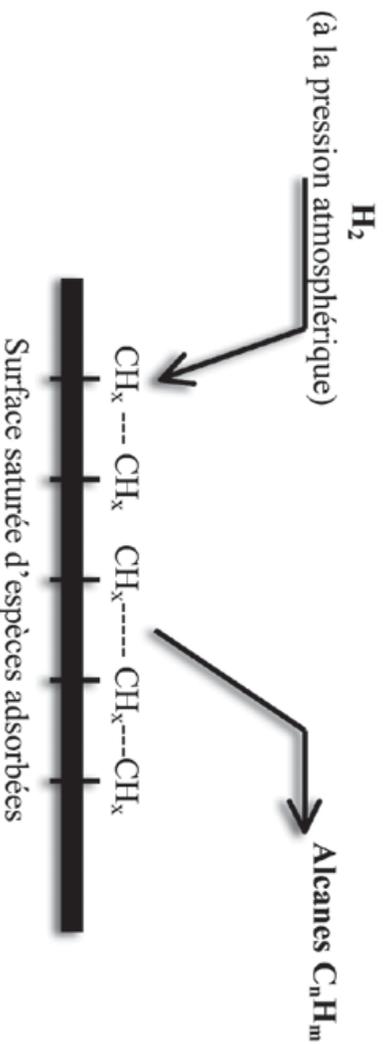


Fig. 10: Deuxième étape: Balayage de la surface saturée en  $CH_x$  par de l'hydrogène.

L'analyse effectuée à la sortie du réacteur révèle que l'on désorbe, grâce au courant d'hydrogène, de la surface du catalyseur des hydrocarbures supérieurs. On a donc réalisé la réaction  $CH_x \rightarrow C_nH_m$  qui est *thermodynamiquement interdite* grâce à une procédure en deux étapes. Ceci démontre qu'on peut contourner les exigences de la thermodynamique à condition de s'éloigner de l'équilibre (de l'état non stationnaire).

Le catalyseur qui a été utilisé dans cette étude est constitué de 2,5% en poids de ruthénium déposé sur le Phosphate de zirconium  $Ru/Zr_3(PO_4)_4$ . Le support  $Zr_3(PO_4)_4$  a une structure tridimensionnelle qui s'apparente à celle des phosphates 'NASICON'. Sa surface spécifique mesurée par la méthode BET est d'environ  $149 \text{ m}^2/\text{g}$  (21).

La distribution des produits est représentée sur la figure 11 qui montre que, pour les conditions expérimentales choisies, la production d'éthane est majoritaire aux basses températures. Lorsqu'on accroît celle-ci, on favorise la formation d'hydrocarbures plus lourds. Dans des expériences où on a modifié la température d'adsorption du méthane (étape 1) et désorption par l'hydrogène (étape 2), on a observé la production d'alcanes plus lourds pouvant aller jusqu'au C12.

Des expériences annexes ont été menées pour vérifier l'état du catalyseur après plusieurs cycles de fonctionnement. Il a été constaté que le catalyseur restait stable et ne subissait pas de désactivation notable.

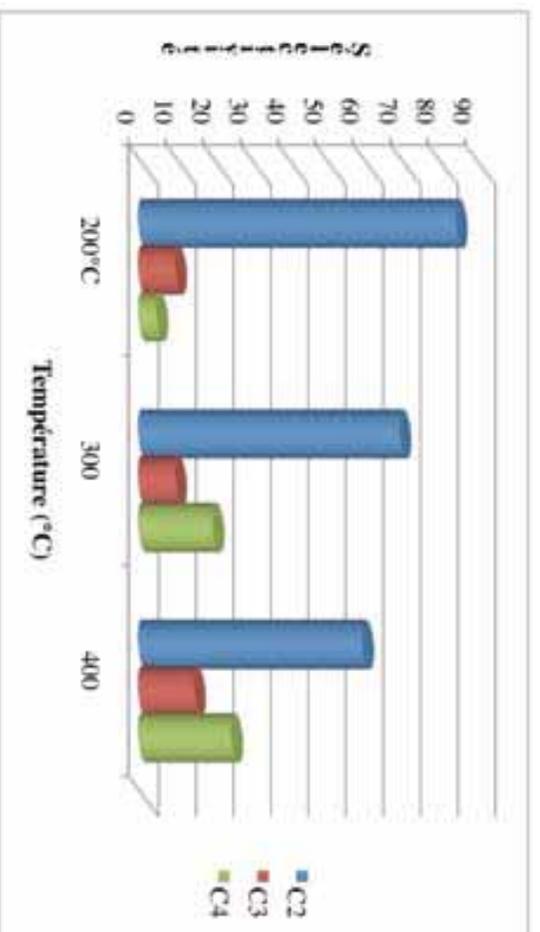


Fig. 11: Distribution des produits en fonction de la température.

Grâce à ce procédé cyclique en deux étapes, il a été possible de contourner la thermodynamique et produire des hydrocarbures supérieurs à partir du méthane. La procédure cyclique a donc des avantages certains sur la pratique de l'état stationnaire. Malheureusement, elle a un coût supérieur qui pourrait cependant être compensé par la qualité et la quantité des produits obtenus. Rappelons par ailleurs que le méthane est un gaz à effet de serre et qu'il serait judicieux de pouvoir le recycler de 'manière verte' en composés plus utiles.

## 5. Optimisation Ru/Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

Après avoir montré que la procédure d'homologation du méthane en deux étapes sur du ruthénium déposé sur le Phosphate de zirconium donne des résultats satisfaisants, nous avons procédé à une optimisation du système catalytique dans le but d'améliorer ses performances. A cette fin, du cobalt à différentes teneurs a été dispersé sur Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> en même temps que le Ru par la méthode classique d'imprégnation. Les analyses EDX-STEM du Co-Ru/Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ont mis en évidence que les particules métalliques sont constituées de Ru et Co dans un rapport atomique égal à 1. Leur caractérisation par XPS a montré que les deux métaux se trouvent à l'état d'oxydation Ru<sup>0</sup> et Co<sup>2+</sup> (21).

La quantité de méthane transformée en hydrocarbures supérieurs en fonction de la température de conduite des cycles est donnée dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3: Comparaison des quantités de méthane converties en hydrocarbures supérieurs entre 200 et 400°C.

Température (°C)	Quantité de CH <sub>4</sub> transformée (10 <sup>8</sup> moles)	
	Ru/Zr-P2	Ru-Co/ZrP
200	7,14	67,5
300	8,9	71,5
400	32,2	88,5

Nous remarquons que l'addition du Co améliore nettement l'activité catalytique. Cette augmentation des performances semble être plus importante à basse température. Notons qu'elle est environ 10 fois plus grande à 200°C qu'à 400°C. Ces résultats sont résumés sur la figure 12 suivante:

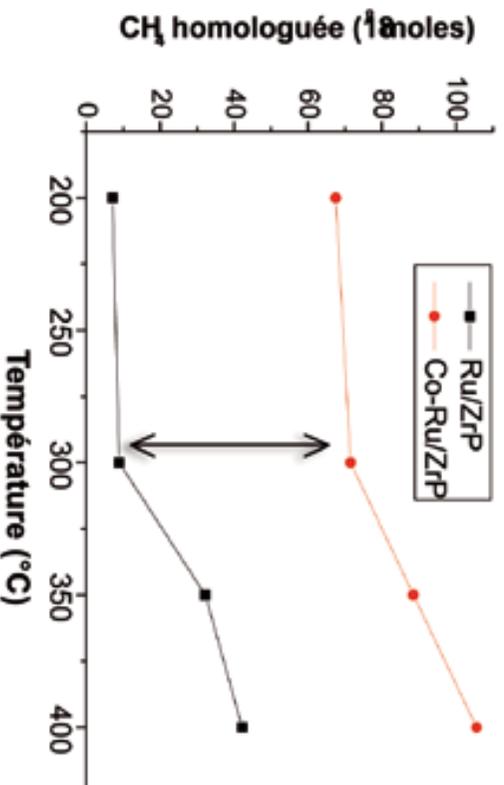


Fig. 12: Quantité de méthane homologué en fonction de la température.

Pour interpréter les résultats obtenus et surtout le fait qu'en utilisant deux étapes successives on ait pu contourner l'interdiction imposée par la thermodynamique, il faut analyser ce qu'apporte à la réaction la modification du mode opératoire. En effet, comme le montre la figure 13 suivante, le bilan des enthalpies libres  $\Delta G$ , lorsqu'on considère les deux étapes, devient négatif et donc favorable au développement de la réaction. Ceci est dû au travail qu'apporte l'injection de l'hydrogène à la pression atmosphérique durant la deuxième étape.

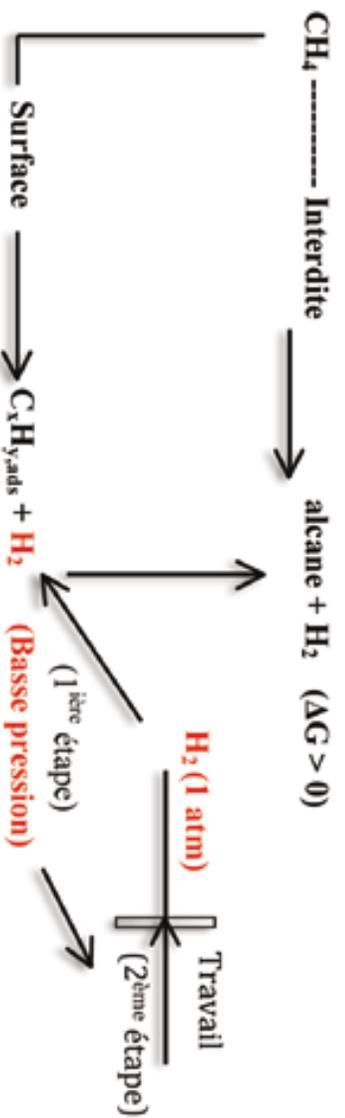


Fig. 13: Analyse thermodynamique de la procédure en deux étapes.

L'hydrogène qui se désorbe durant la première étape se dégage à basse pression et n'apporte pas le nécessaire en travail à l'accomplissement de la réaction.

Il est cependant à noter que malgré les résultats très probants obtenus, la réaction nécessite encore des travaux complémentaires pour comprendre son mécanisme et le mode d'action de la surface active. Dans les exemples précédents, il a été montré que le régime stationnaire, bien que commode pour la conduite des réactions, n'aboutissait pas toujours aux meilleures performances catalytiques.

L'exemple suivant présente une réaction qui évolue spontanément vers un régime périodique loin de l'équilibre. Comme dans le cas de la réaction Fischer-Tropsch en régime d'alimentation cyclique forcée, les rendements obtenus sont nettement supérieurs à ceux de l'état stationnaire. La question qui se pose suite à ces résultats est: pourquoi un régime loin de l'équilibre serait-il du point de vue activité catalytique supérieur au régime stationnaire ?

## 6. Exemple de réaction qui adopte spontanément un régime périodique

La réaction choisie pour cette étude est la déshydrogénation oxydante du butan-2-ol en méthyle éthyle cétone (butanone).



Elle a été effectuée à la pression atmosphérique dans un microréacteur dynamique. Le catalyseur choisi est du palladium déposé à 1% en poids sur un phosphate d'aluminium  $\text{Pd}/\text{AlPO}_4$ . A  $85,3^\circ\text{C}$ , le catalyseur conduit à une conversion stationnaire analogue à celle représentée sur la Fig. 14 suivante :

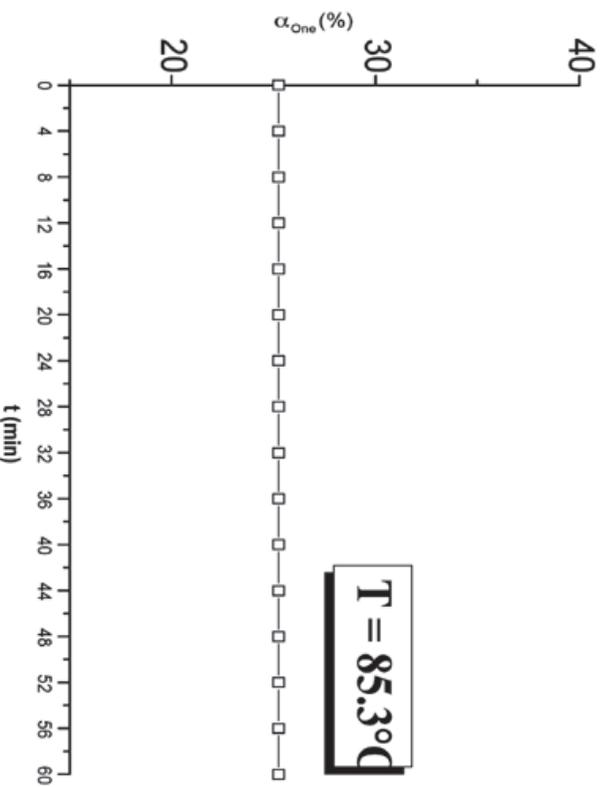


Fig. 14: Variation du taux de conversion du butan-2-ol en méthyle éthyle cétone en fonction du temps.

Le taux de conversion en butanone atteint environ 25% et ne subit pratiquement aucune modification durant le temps où il a été suivi. Par contre si on élève, dans les mêmes conditions opératoires, la température de réaction à 92,5°C, on observe l'apparition d'une activité catalytique périodique stable. Parallèlement à cette activité oscillante on observe une variation de la température du lit catalytique d'une amplitude de 3 à 4°C. La figure 15 suivante représente les oscillations du taux de conversion de la butanone en fonction du temps.

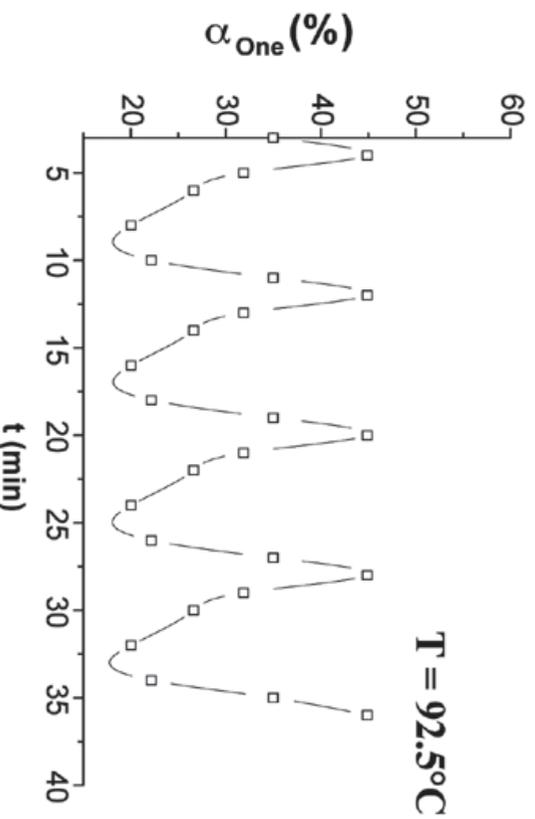


Fig. 15: Variation du taux de conversion du butan-2-ol en méthyle éthyle cétone en fonction du temps à 92,5°C.

La conversion oscille entre 20% et 45%. Par rapport à l'état stationnaire, elle a presque doublé au sommet du pic de l'oscillation. Si on augmente encore dans les mêmes conditions expérimentales la température de la réaction, on obtient le comportement représenté sur la figure 16 suivante :

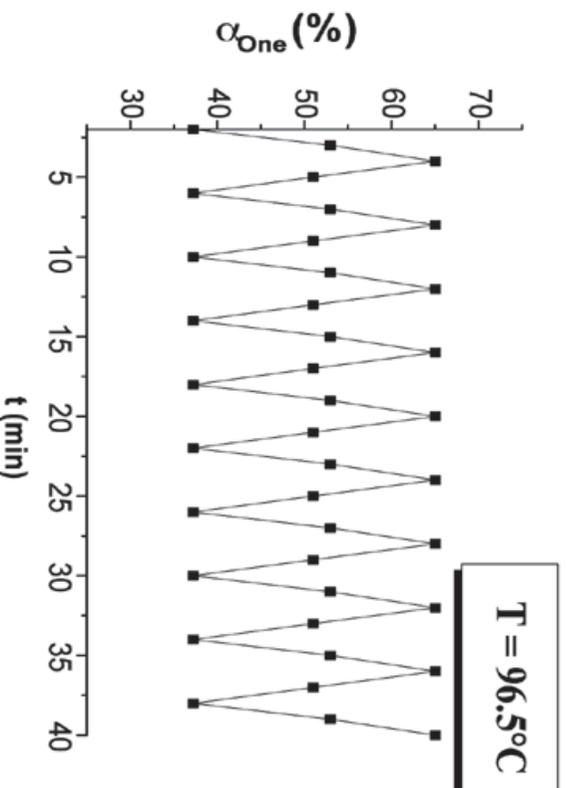


Fig. 16: Variation du taux de conversion du butan-2-ol en méthyle éthyle cétone en fonction du temps à 96,5°C.

Nous constatons que l'élévation de la température de 4°C modifie profondément l'allure des oscillations. La période diminue et l'amplitude augmente. La conversion atteinte a pratiquement doublé par rapport à l'état stationnaire. Elle est stable sur la durée explorée qui est d'environ 24h. Le phénomène est très sensible aux conditions initiales.

Si on élève une fois encore la température de la réaction, on obtient les résultats représentés sur la figure 17. Le phénomène oscillatoire disparaît au profit d'un régime stationnaire. Le comportement périodique est donc limité à un faible domaine de température. Cela correspond probablement l'existence d'un domaine restreint où dans les conditions opératoires utilisées le catalyseur oscille aisément de façon synchronisée entre l'état oxydé et l'état réduit. Du point de vue physique, cela correspond à l'existence d'une hystérèse (boucle) d'activité qui détermine les conditions et les limites de ce phénomène périodique.

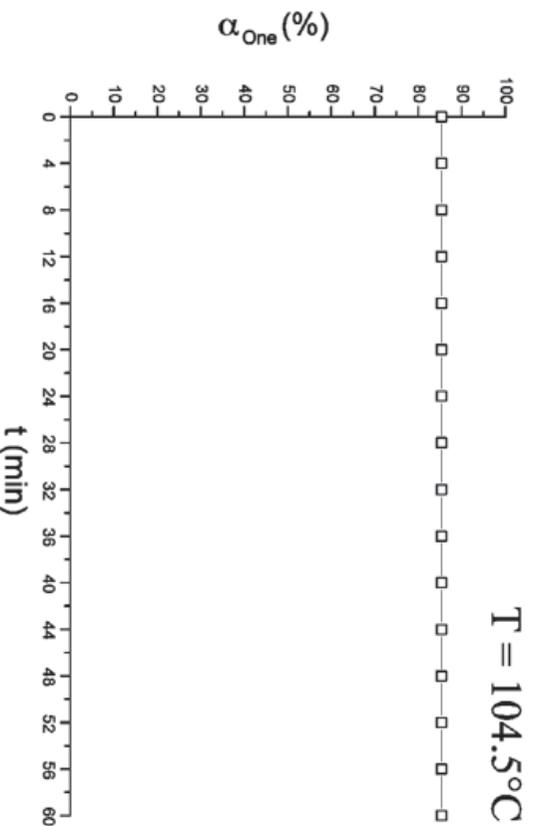


Fig. 17: Variation du taux de conversion du butan-2-ol en méthyle éthyle cétone en fonction du temps à 104,5°C.

Dans ces expériences nous avons modifié uniquement la température de la réaction. Il y a d'autres paramètres qui influent sur le régime périodique tels que la composition du mélange réactionnel, le débit des réactifs, la configuration du réacteur, la granulométrie du catalyseur, sa méthode de préparation, la dispersion de la phase active à sa surface et son histoire. Il y a probablement aussi des *paramètres cachés* qui influent sur le comportement oscillatoire tel que la température réelle des grains et la communication entre les '*lots métalliques*' (22). L'influence de la concentration de l'oxygène dans le mélange réactionnel a aussi été examinée. Elle a une grande influence sur l'allure du régime périodique. Il est possible que l'origine des oscillations observées soit dans le processus redox que subi la surface du palladium. En effet, le mécanisme de la réaction est probablement du type Mars et van Krevelen. Le palladium est dans un premier temps oxydé par l'oxygène de la phase gazeuse selon:



Le PdO ainsi obtenu est réduit à son tour par le butan-2-ol qui s'oxyde en produisant de la butanone selon:



Le palladium ainsi réduit peut de nouveau s'oxyder et se réduire spontanément mais de façon ordonnée. Dans ce processus périodique, le Pd oscille entre l'état oxydé et l'état réduit de façon synchronisée. Signalons également qu'il est possible, bien que cela ne soit pas l'objet du présent travail, de passer d'un état périodique régulier à un état chaotique en modifiant par exemple la composition du mélange réactionnel.

## 7. Conclusion

La catalyse est une science jeune et une technologie qui est au carrefour de plusieurs disciplines. En tant que technologie, elle est capable de répondre, au moins partiellement, à la demande grandissante en composés énergétiques.

Les résultats présentés montrent que les techniques utilisées et les modes opératoires mis en jeux ne passent pas toujours par les méthodes classiques de la recherche de l'état stationnaire. En modifiant le mode d'alimentation du réacteur (état transitoire), on peut augmenter significativement les rendements. Il est même possible d'aboutir à l'établissement d'états périodiques qui échappent à toute interprétation par la thermodynamique classique. Des recherches importantes restent à faire dans ce domaine pour comprendre le comportement d'une surface métallique en interaction avec des molécules qu'elle peut transformer et qui parallèlement lui font subir des changements profonds mais très souvent réversibles.

## 8. Bibliographie

- (1) I. Langmuir, *Trans. Far. Soc.*, 17 (1921) 607.
- (2) I. Langmuir, *Trans. Far. Soc.*, 17 (1921) 621.
- (3) J. H. Clark, *Nat Chem* 1 (2009) 12.
- (4) C. J. Li, B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 13197.
- (5) J. J. Spivey, *Catalysis Today*, 100 (2005) 171.
- (6) K. Oulad Haj, S. Schneider, G. Maire, S. Ziyad and M. Ziyad, *Appl. Catal. B Environm.* 37(1) (2002) 49.
- (7) G. Centi, S. Perathoner, *Top. Catal.* 52 (2009) 948.
- (8) J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro *Angew Chem. Int. Ed* 45 (2006) 6962.
- (9) R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld '*Green chemistry and catalysis*'. Wiley-VCH (2007), Weinheim.
- (10) M. Ziyad, M. Rouimi and J-L. Portefaix. *Appl. Catal. A*: 183 (1999) 93.
- (11) J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, *Environmental Impact Assessment Review* 24 (2004) 775.
- (12) F. Fischer, H. Tropisch, *Brennstoff-Chem.* 7 (1926) 97.
- (13) F. Fischer, H. Tropisch, *Brennstoff-Chem.* 11 (1930) 489.
- (14) R. F. Blanks, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 959.
- (15) A. A. Adesina, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Catalysis Today* 25 (1995) 127.
- (16) S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 578.
- (17) Dennis Y.C. Leung , Xuan Wu, M.K.H. Leung, *Applied Energy* 87 (2010) 1083.
- (18) D.T. Johnson, K. A. Tacconi, *Environ Prog.* 26(4) (2007) 338.
- (19) A. Frennet, *Cat. Rev. –Sci. Eng.* 10 (1974) 37.
- (20) T. Koerts, M. J. A. G. Deflen, R. A. van Santen, *J. Chem. Commun.* 1281 (1991).
- (21) N. Cheikhi, M. Ziyad, G. Coudurier, J. C. Vedrine, *Appl. Catal.* 118 (1994) 187.
- (22) G. Ertl, *Adv. Catal.* 37 (1990) 213.

## DISCUSSION

**Dr. Othman SKIREDJ** (Ingénieur des Mines)

La question que je voudrais poser : Est-ce que le Pr. Fontecave a utilisé la fameuse réaction de corrosion qui a été découverte il y a plus de 50 à 60 ans. J'y ai participé. Cette réaction consiste justement à protéger l'acier qui est attaqué par des bactéries anaérobies qui, justement, ont besoin de cette réaction enzymatique pour produire de l'hydrogène à les satisfaire et ne pas attaquer l'acier. On s'est aperçu dans l'industrie pétrolière que, entre 120 et 150 m, on avait des corrosions très importantes sur les tubes et il a été trouvé que ces tubes étaient attaqués par des spores sulfuricanes qui sont des sortes de bactéries anaérobiques qui ont besoin d'hydrogène pour se nourrir. En conséquence, elles attaquent le fer pour obtenir les ions nécessaires à sa réaction.

La deuxième expérience que j'ai vécue dans ce domaine, c'était justement dans la recherche pétrolière. En effet, la recherche qui a été menée à Talsint a utilisé un système magnétique pour découvrir les champs préférentiels où les forages devraient être faits. Il y a une petite théorie, que j'avais développée, qui consistait à prouver que les réservoirs de pétrole avaient une couche de protection et que le CH<sub>4</sub> pour remonter devait traverser cette couche et se transformer en ions CH<sup>-</sup> ou autres et qu'à 130 m justement, l'hydrogène ionique se transforme en hydrogène gazeux pour être absorbé par ces bactéries anaérobiques. Ce phénomène crée un magnétisme parce que les ions positifs du fer sont très légers. Je voudrais savoir si le Pr. Fontecave a utilisé ce type de relation.

**Pr. Marc FONTECAVE** (Membre de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France)  
Je ne suis pas totalement sûr de comprendre la question. Evidemment, la réponse est non. Nous n'avons pas regardé ces conditions particulières et ces organismes particuliers. Mais, effectivement, ceci est bien connu, les organismes qui ont besoin d'hydrogène pour leur métabolisme énergétique en utilisant les hydrogénases essentiellement essaient de récupérer cet hydrogène de toutes les sources possibles et ça peut passer dans les processus que vous indiquez. Je n'ai rien d'autre de plus à dire.

**Pr. Aï BOUKHARI** (Membre correspondant, CITTT)  
Tout d'abord, je voudrais remercier tous les orateurs qui ont parlé ce matin de la chimie et de son importance dans notre vie quotidienne. J'ai une question peut-être simple à poser mais dont les retombées seront à l'avenir beaucoup plus compliquées à gérer, c'est l'ADN artificiel dont a parlé le Pr. Bousmina. Qu'en est-il exactement et qu'est-ce qu'on peut penser de cet ADN artificiel tout d'abord dans le traitement des maladies ou des problèmes de santé qui peuvent se poser actuellement et qu'on n'arrive pas à résoudre comme le cancer ou autres. Alors, est-ce qu'on aurait une industrie d'ADN artificiel qui va bouleverser encore notre vie et la vie de l'humanité? Merci.

**Pr. Mostapha BOUSMINA** (Chancelier, CSPC)

En fait, l'expérience de Greg Venter dont j'ai parlé n'en est qu'au début, en état de balbutiement. Cette idée n'est pas récente. C'est une équipe japonaise en 2006 qui avait montré qu'on pouvait régénérer de l'ADN. Si on met ensemble l'adénine et la thymine ou bien la guanine et la cytosine, elles se combinent de façon naturelle. Franchement, ça donne de l'espoir pour ce que vous dites; certes ça suscite des inquiétudes mais c'est une évolution importante qui peut générer demain des découvertes pertinentes.

**PANEL I**  
**CHIMIE VERTE**  
**ET DEVELOPPEMENT DURABLE**



## PANEL I

### «CHIMIE VERTE ET DEVELOPPEMENT DURABLE»

*Moderateur : Pr. Tijani Bounahmidi*

*Membres du Panel : Pr. Jean-Pierre Dal Pont, Pr. Omar Assobhei, Pr. Said Sebti*

#### **Moderateur :**

Pr. Tijani Bounahmidi, Membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques



#### **Membres du Panel :**

Pr. Jean-Pierre Dal Pont, Président de la Société de Génie des Procédés, France



Pr. Omar Assobhei, Membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,  
Professeur à l'Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc



Pr. Said Sebti, Professeur à l'Université Hassan II - Mohammedia, Casablanca, Maroc



**Pr. Tijani BOUNAHMIDI** (Modérateur)

C'est un grand honneur pour moi de modérer cette séance qui est consacrée à «la chimie verte et au développement durable». Nous avons vu ce matin que la chimie est la science de base pour toutes les sciences mais aussi pour toutes les industries et toutes les activités humaines. Nous avons vu aussi que cette science permet de produire beaucoup de substances qui ne sont pas toujours maîtrisées au niveau de leur comportement que ce soit au niveau environnemental ou au niveau industriel. Lors de cette après-midi, nous avons des conférenciers qui vont nous parler des applications de la chimie dans certains domaines. Nous allons voir aussi un domaine qui est très relié à la chimie, le génie des procédés, qui permet de mettre en œuvre les substances industrielles que nous synthétisons au niveau des laboratoires.

Pour commencer, je donnerai la parole à M. Dal-Pont, Président de l'Association Française de Génie des Procédés, pour nous parler de l'apport de la chimie et du génie des procédés au développement durable.

## APPORT DE LA CHIMIE ET DU GENIE DES PROCÉDES AU DEVELOPPEMENT DURABLE

*Pr. Jean-Pierre DAL PONT*

*Président de la Société Française  
de Génie des Procédés*



### 1. La planète terre à l'aube du XXI<sup>ème</sup> siècle - Constat et défis à relever

Accroissement de la population mondiale, Epuisement des ressources fossiles, Réchauffement climatique, Inégalités pays pauvres et riches, problème de l'eau, de l'énergie, urbanisation / mégapoles, déchets et pollution, Un modèle de croissance né de la révolution industrielle du XIX<sup>ème</sup> siècle.

### 2. Naissance d'une prise de conscience internationale

Rachel Carson et la «sustainability» - Le Développement Durable et les 3P's  
La planète un monde fini - La mondialisation : il n'y a plus de barrières à la communication  
aux flux financiers aux flux de produits, à la pollution.  
Green Chemistry & Green Engineering.  
Une nouvelle vision de l'entreprise par ses «stakeholders».

### 3. Chimie et Génie des Procédés (GP) - Les acquis

En finir avec l'amalgame des termes «chimie» (science, produits, usines) - Le GP (Jacques Villermaux).  
L'apport de la chimie au XX<sup>ème</sup> siècle : Mère de toutes les Sciences (T.A. Edison), Mère de toutes les Industries.  
Une multitude d'innovations dans les domaines les plus variés (Santé, espace, transports, bien-être, habitat, culture..).  
Le GP : de la recherche à l'outil industriel, le processus d'industrialisation.  
Les outils du GP : opérations unitaires, management de projet, modélisation, analyse des risques, maîtrise des opérations et amélioration continue.

#### 4. Aujourd'hui; des défis à résoudre : vers une nouvelle industrialisation

Energie et eau  
Perturbations climatiques  
Santé, alimentation, bien-être  
Environnement

Besoin d'une vision systémique de la planète, de la connaissance de ses équilibres géochimiques, d'une connaissance de l'interaction homme /environnement incluant les produits dont il se sert, alimentation incluse .Une nouvelle chimie verte.

Besoin d'une nouvelle vision de **l'entreprise** mettant en œuvre une industrialisation intégrant de nouveaux concepts : ACV, Intensification des procédés, de nouvelles relations clients/ fournisseurs.

Une nouvelle formation d'Ingénieurs tenant compte des SHS, des concepts d'urbanisation, d'économie circulaire....

La Chimie et le GP doivent apporter :

- de nouveaux procédés éco -conçus utilisant des MP renouvelables, des produits finis recyclables. La chimie du végétal et les énergies renouvelables feront partie du «bouquet» énergétique de demain.
- nouveaux matériaux pour la production d'énergie, l'habitat, la mobilité, la santé, le bien-être...

Le GP doit utiliser des référentiels (métriques) pour mesurer la «durabilité» des procédés, des produits finis; optimisation des 3 P's.

A côté des outils classiques du GP, l'ingénieur doit faire siens l'analyse de la valeur (analyse fonctionnelle), l'ACV, la robustesse des systèmes et l'analyse systémique.

L'outil de production ne pourra plus être séparé de son contexte social et environnemental.

La notion d'approche circulaire (recyclage, optimisation des ressources, réutilisation des déchets.) vs une approche linéaire, va s'imposer.

L'outil lui-même devra être, dans la majeure des cas, intensifié, flexible, modulable, voire, transportable.

\_\_\_\_\_

**Pr. Tijani BOUNAHMIDI** (Modérateur)

Merci M. Dal-Pont pour cet exposé très riche en informations qui définit bien les caractéristiques du développement durable et du cahier des charges du génie des procédés qui met en œuvre les produits chimiques. Vous avez défini les outils de ce domaine ainsi que les défis que ce domaine doit affronter. La parole maintenant est au Pr. Assobhei pour présenter son exposé sur «les enjeux environnementaux de l'agrochimie au Maroc».

## ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX DE L'AGROCHIMIE AU MAROC

*Pr. Omar ASSOBBHEI*

*Membre correspondant de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques,  
Professeur à l'Université Chouaib Doukkali,  
El Jadida, Maroc*



### **I. Introduction**

Une industrie n'est durable que lorsqu'elle est économiquement viable, compatible avec l'environnement et socialement responsable. La durabilité exige que les produits générés soient plus durables et moins toxiques, facilement recyclables et biodégradables, qu'ils dérivent autant que possible de ressources renouvelables et ne générant pas ou peu de gaz à effet de serre (GES) et que les processus de production soient soutenables.

La durabilité en industrie requiert que les processus de production soutenables doivent être plus profitables tels qu'ils éviteraient le gaspillage des ressources et de l'énergie et ainsi auraient un impact minimal sur l'environnement (GES et polluants). Ces processus doivent aussi permettre une utilisation plus efficace et plus grande des ressources renouvelables et diminuer leur dépendance vis-à-vis des ressources non renouvelables.

L'industrie chimique est à l'origine d'environ 100.000 produits existant dans le commerce. Ces produits sont extrêmement diversifiés (peintures, engrais, pesticides, produits pharmaceutiques, de nettoyage...) et constituent une importante force économique au regard des millions de travailleurs qu'elle mobilise, de ses revenus (7% des revenus mondiaux) et le volume de ses échanges qui représentent 9% des échanges internationaux (OCDE, 2001).

Le marché des produits chimiques représente plus de deux fois la taille du marché mondial des télécommunications et c'est la plus importante industrie manufacturière au monde après le secteur automobile (PNUE).

Cependant, cette industrie présente des risques inhérents à la nature de ces produits qui sont souvent dangereux, toxiques et fortement polluants (Photos 1).



Photo 1 : exposition aux pesticides ([www.criquet-maroc.ma](http://www.criquet-maroc.ma))

En effet, l'exposition à certaines substances chimiques toxiques occasionne des maladies chroniques telles que les cancers et les affections respiratoires chroniques (OMS, 2002). Selon l'Organisation Internationale du Travail, l'exposition aux substances chimiques toxiques provoque le décès d'environ 340.000 travailleurs chaque année (OIT, 2002).

Quant à l'empoisonnement aux pesticides, à lui seul, est à l'origine de trois millions d'intoxications aiguës graves et d'environ 220.000 décès par année (OMS, 2002). Les populations les plus vulnérables sont les populations pauvres et les enfants.

Il est indéniable que l'industrie chimique a extraordinairement contribué à atteindre la qualité de vie actuelle. Cependant, les préoccupations majeures associées à cette industrie incluent sa dépendance excessive des ressources énergétiques non renouvelables et à ses processus de fabrication souvent dangereux qui constituent une menace à la santé humaine et animale ainsi qu'à l'environnement. Lesquels processus sont généralement générateurs de produits toxiques et/ou de déchets difficilement recyclables et dégradables après leur cycle de vie.

L'industrie chimique est de plus en plus soumise à une pression croissante pour le changement de ses méthodes de travail. Et ce, en faveur de solutions plus vertes. La biotechnologie est l'une des principales technologies ayant pour but d'accéder une industrie chimique soutenable pouvant produire des biens et des services. Cette technologie souple et diversifiée est une excellente alternative aux technologies chimiques classiques en termes d'efficacité, de rapidité et de sécurité pour les travailleurs ainsi qu'en termes de compatibilité écologique. La biotechnologie est l'un des champs scientifiques en plein développement étant donné qu'elle recèle déjà de procédés diversifiés, adaptables et novateurs qui sont les meilleurs garants de la pérennité de certains secteurs de l'industrie chimique face à la compétitivité féroce qui caractérise cette industrie.

## **II. L'agrochimie : une chimie à la rescousse de l'agriculture**

Le défi majeur de l'agriculture est de nourrir l'humanité actuellement et dans l'avenir (8 milliards en 2030 selon FAO). De 1944 à 1970, l'agriculture a connue une révolution dite «verte» grâce à la mise en place -en particulier, dans les pays développés- de politiques

agricoles productivistes et intensives. Ces politiques se sont appuyées sur : i) la mise au point, l'intensification et l'utilisation de variétés de céréales à hauts potentiels de rendements (notamment chez le blé et le riz); ii) l'utilisation massive des engrais minéraux et des produits phytosanitaires; iii) la mécanisation systématique dans le travail du sol et iv) le développement des techniques d'irrigation intensives. Ainsi, un accroissement spectaculaire de la productivité agricole a été enregistré. Cependant, ce choix inévitable était lourd de conséquences sur l'environnement et les ressources.

En effet, la mécanisation a souvent conduit à la destruction des habitats d'oiseaux qui assurent un rôle écologique très important par la régulation des populations d'insectes et de ravageurs. L'irrigation intensive a conduit à la salinisation de 10 à 50 % des terres irriguées et une importante baisse des nappes phréatiques (1,1 m<sup>3</sup> d'eau pour produire 1kg de blé, 13,5 pour produire 1kg de bœuf en intensif) !! L'usage intensif et excessif d'engrais chimiques et de pesticides a eu pour conséquence une importante pollution de l'environnement. Par ailleurs, l'agriculture intensive a provoqué un appauvrissement et une érosion des sols favorisant la désertification dans plusieurs pays du globe. Elle a également contribué à la diminution de la biodiversité en raison, entre autres, du développement des monocultures et de l'abandon des variétés locales en faveur de variétés hybrides. Caractérisée par sa forte consommation en énergie, l'agriculture intensive favorise le réchauffement climatique. A titre d'exemple, en France, une tonne de blé consomme plus d'une demi-tonne de pétrole ! Sans oublier les conséquences de cette pratique sur la santé des populations et la qualité nutritionnelle des aliments.

Globalement, on n'a jamais mieux mangé sur terre qu'aujourd'hui en quantité et en qualité et afin de remédier à ces effets indésirables, il est nécessaire d'adopter des correctifs à l'intensification de notre agriculture pour la rendre plus raisonnée, de qualité et respectueuse du développement durable. Ceci est possible par : i) l'amélioration et le soutien des hauts rendements agricoles pour répondre aux besoins croissants de la population mondiale; ii) l'amélioration des semences de la révolution verte qui sont fortement dépendants des engrais et des pesticides non compatibles avec un développement durable et enfin iii) la préservation de l'environnement, des ressources naturelles et de la qualité des produits agricoles.

### **III. Les pesticides**

Pesticide est le terme communément utilisé pour désigner toutes les substances naturelles ou de synthèse capables de détruire, de contrôler, de repousser, d'attirer ou de s'apposer au développement des organismes vivants considérés comme indésirables pour l'agriculture, l'hygiène publique, la santé publique et vétérinaire ou les surfaces non agricoles (routes, aéroports...). Plus de 2 millions de préparations chimiques différentes appartenant à plusieurs groupes de pesticides (Tableau 1) sont utilisées actuellement dans le monde. Selon la FAO, les ventes annuelles de pesticides ont atteint 1,6 milliard de dollars en juin 2002. (Wikipedia, 2011)

Le marché mondial de l'agrochimie est partagé par 3 grandes sociétés qui en détiennent 50%. Ces sociétés définissent les règles du commerce international des pesticides, leurs normes et leurs usages.

Les impacts des pesticides sur l'environnement sont complexes et varient selon de nombreux facteurs, dont en particulier :

- La toxicité et écotoxicité de la matière active, des surfactants ou adjuvants associés, de leurs produits de dégradation (parfois plus toxiques que la molécule-mère) et/ou de leurs métabolites;
- l'action synergique éventuelle avec d'autres polluants ou composés de l'environnement ou de l'organisme touché;
- la durée de demi-vie de la matière active ou des métabolites (si la matière active est biodégradable ou dégradable);
- le temps d'exposition et la dose (exposition chronique à faible dose, exposition à des doses élevées durant un temps bref);
- la sensibilité relative des organes, de l'organisme, de l'écosystème exposé, au moment de l'exposition et dans la durée si le produit ou ses effets sont rémanents;
- l'âge de l'organe ou l'organisme exposé (l'embryon, le fœtus, les cellules en cours de multiplication sont généralement plus sensibles aux toxiques).

Tableau I : les groupes de pesticides

Catégorie	Cibles	Exemples de cibles
<b>Acaricide</b>	Acariens	Acarien des poussières. Phytopte de l'étrable. Tétranyque à deux points.
<b>Avicide</b>	Oiseaux	Pigeon.
<b>Insecticide</b>	Insectes	Blatte. Doryphore de la pomme de terre. Punaise velue. Tordeuse des bourgeons de l'épinette.
<b>Herbicide</b>	Plantes indésirables	Chénopode. Chien dent. Herbe à la puce. Plantain.
<b>Fongicide</b>	Champignons microscopiques phytopathogènes	<i>Diplocarpon rosae</i> causant la tache noire du rosier. <i>Puccinia stramineipilobi</i> causant la rouille des aiguilles du sapin. <i>Venturia inaequalis</i> causant la tavelure du pommier.
<b>Piscicide</b>	Poissons	Meunier noir.
<b>Rodenticide</b>	Rongeurs	Rat Souris.
<b>Molluscicide</b>	Mollusques terrestres	Escargot Limace.
<b>Nématicide</b>	Nématodes phytopathogènes	<i>Meloidogynehapla</i> causant la nodosité des racines chez la carotte.

Les pesticides peuvent être responsable de pollutions diffuses, accidentelles, chroniques et/ou aiguës, lors de leur fabrication, transport, utilisation ou lors de l'élimination de leurs produits en fin de vie, dégradés, inutilisés ou interdits.

Les pesticides peuvent contaminer tous les compartiments de l'environnement : air, eaux (salées, saumâtres, douces, de nappe et de surface) et sol et peuvent passer de l'un à l'autre. En effet, 25 à 75% des pesticides éparpillés s'évaporent et se retrouvent dans l'air et l'eau et font le tour de la planète. On les trouve sous forme de résidus dans les aliments, l'eau

potable et les boissons. Plusieurs lois et directives européennes et mondiales imposent des seuils à ne pas dépasser.

En France, selon une étude rapportée par l'IFEN en 2002, 20% de la population française consomme une eau de boisson dont la concentration en pesticides dépasse les normes (IFEN, 2002). Il a aussi été démontré (IFEN, 2005) que 91% des points des eaux de rivières contrôlés sont contaminés et que 55% des points des eaux souterraines contrôlés sont contaminés. Cette même étude a révélé la contamination de 54 % des échantillons de fruits et légumes par les pesticides, soit 36 % moyenne européenne.

## **2. Les pesticides au Maroc**

Le Maroc importe environ 9000 tonnes/an de pesticides destinés principalement à des usages agricoles pour la protection des cultures, des forêts et la lutte contre les moineaux, les rongeurs et le criquet pèlerin. Néanmoins, une partie de ces pesticides est utilisée en santé publique pour la désinfection, la désinsectisation et la dératisation ainsi qu'en santé animale pour l'hygiène des locaux et la protection des animaux contre certains insectes. Les cultures maraîchères et les agrumes représentent, à eux seuls, presque la moitié de la consommation nationale en pesticides qui est cependant tributaire des conditions climatiques.



Photo 2 : Invasion du criquet pèlerin dans la région de Bouarfa. ([www.criquet-maroc.ma](http://www.criquet-maroc.ma))

### **2.1. Impact des pesticides sur la santé publique**

Bien que la consommation des pesticides au Maroc soit relativement faible par rapport aux pays européens, ses impacts sur l'environnement et la santé des populations sont préoccupants au regard des quelques études réalisées sur ce sujet. En effet, les pesticides constituent la deuxième cause d'intoxication au Maroc avec 2179 cas d'intoxications, soit 8% du total des cas recensés au cours de la période s'étendant de 1995 à 1999 et dont le taux de mortalité est très élevé. Il est de 2,8% du total des mortalités par intoxication (Centre Antipoison du Maroc). D'après Tchekpe (2004) les intoxications mortelles aux organophosphorés (OP) posent un véritable problème de santé publique au Maroc.

Une évaluation de la pollution aux butylétains en méditerranée occidentale (littoral marocain et espagnol) a montré que les peintures artisanales des coques des navires constituent la source principale de contamination des écosystèmes aquatiques par le tributylétain TBT (Lemghich Iman, 2008). Les symptômes les plus sérieux du phénomène

ont été enregistrés au voisinage des ports (Tanger et M'diq). L'analyse chimique a révélé la présence des butylétains dans l'eau et les tissus de *Murex brandaris* prélevé des deux côtes méditerranéennes ; marocaine et espagnole. Les concentrations de TBT mesurées dans les tissus de *M. brandaris* vendue dans les marchés locaux dépassaient la dose journalière admissible pour ce composé ce qui peut avoir un risque sur la santé humaine.

## 2.2. Impact des pesticides sur l'environnement et les écosystèmes aquatiques

Par ailleurs, les études publiées relatant l'impact des pesticides sur l'environnement sont rares au Maroc. L'étude portant sur la pollution par les pesticides dans le bassin de Sebou en 2000 (SCEET-MAROC, 2007) a montré que 0,5 à 1% des produits phytosanitaires utilisés par les agriculteurs au niveau de ce bassin rejoignent les cours d'eau. Les résidus de ces pesticides notamment l'Endrine ont été détectés à l'état de traces dépassant les normes dans plusieurs puits de la zone côtière du Gharb.

La pollution générée dans la région de Settat par l'utilisation des produits phytosanitaires en agriculture est évaluée à 15 tonnes de pesticides. 0,5 à 1% des produits phytosanitaires rejoignent les cours d'eau (Terre et Vie, 2002).

Une étude sur la recherche de pesticides dans la tomate cultivée en plein champ et les eaux souterraines de la zone de Sidi Bou N'Iym a été réalisée (Aloul, 2003). Elle a établi l'utilisation prépondérante de pesticides organophosphorés, des pyréthinoïdes de synthèses et certaines molécules organochlorées. Elle a montré par ailleurs que les teneurs en certains pesticides (notamment l'Acéphate) dans les eaux souterraines de cette zone dépassent la norme réglementée.

D'autre part, une enquête menée dans la région de l'Oriental a révélé des taux de résidus de pesticides dans la production agrumicole dépassant les normes internationales admises pouvant causer des intoxications alimentaires. Elle a par ailleurs, rapporté l'existence dans cette région de 41 substances actives différentes appartenant à 39 familles chimiques dont les insecticides (59%), les fongicides (20,50%), les acaricides (10,20%), les hormones de croissance (7,7%) et les herbicides (2,6%) (Zerouali, 2007).

Des travaux récents réalisés par Benbakhta (2008) sur les sédiments et les organismes aquatiques prélevés dans cinq sites de la côte atlantique marocaine (Estuaires Sebou, Bou Regreg, Oum er Rbiâ, lagune de Moulay Bousselham et lagune d'Oualidia) ont montré une contamination de ces sites par des pesticides organochlorés (notamment le DDT et le lindane). Les sédiments les plus contaminés par les POC sont ceux de l'estuaire de Sebou et la lagune de Moulay Bousselham en comparaison avec les autres sites.

## IV. Les engrais

### 1. Généralités sur les engrais

Les engrais de nature minérale ou organique fournissent des nutriments aux plantes, modifient la fertilité du sol ou corrigent les facteurs limitant les rendements. Les engrais fournissent ainsi, dans des proportions variables, les 3 macronutriments primaires (Azote, Phosphore et Potassium), les 3 macronutriments secondaires (Calcium, Soufre

et Magnésium) et les micronutriments (Bore, Chlore, Manganèse, Fer, Zinc, Cuivre, Molybdate et Sélénium). Globalement, on distingue 2 types d'engrais : les engrais organiques composés de matière organique végétale ou animale et les engrais inorganiques composés de produits chimiques synthétiques et/ou de minéraux.

Les engrais ont déjà été connus et employés par le passé en agriculture. Pendant la révolution industrielle, la synthèse chimique des engrais s'est largement développée dans le monde. Actuellement, presque la moitié de la population mondiale est alimentée grâce à l'utilisation d'engrais d'azote de synthèse. Les engrais constituent le moyen le plus efficace pour augmenter la production végétale (30–80% d'augmentation des rendements). Ils sont utilisés à des fins agricoles en plusieurs millions de tonnes par année.

### 1.1. Utilisation des engrais

La consommation mondiale en engrais inorganiques varie selon leur nature chimique. En effet, l'utilisation des engrais azotés a énormément augmenté ces 50 dernières années : elle est passée de 20 à 100 millions de tonnes d'azote par année. Celle des engrais de phosphate a également augmenté de 9 à 40 millions de tonnes en 2000 (Tableau 2).

L'utilisation des engrais inorganiques varie aussi selon les pays, les régions, les agriculteurs et les cultures (Tableau 3). Ainsi, une récolte de maïs de 6 à 9 tonnes de grain par hectare exige de 31 à 50 kg d'engrais de phosphate à l'hectare alors qu'une récolte de soja exige seulement de 20 à 25 kg de phosphate à l'hectare.

Tableau 2: Consommation mondiale des engrais et leur utilisation par hectare de terre arable (FAO, 2003)

	En 1961		En 2000	
	Consommation en Millions de tonnes/an	Utilisation en kg/ha de terre arable	Consommation en Millions de tonnes/an	Utilisation en kg/ha de terre arable
<b>Monde</b>	30	23,5	136	100,9
<b>Pays développés</b>	27,5	40,4	49,8	80,5
<b>Pays en VD</b>	3,7	6,2	86,6	118,7

### 1.2. Les engrais et le développement durable

#### 1.2.1. Les engrais inorganiques

La fabrication d'engrais inorganiques nécessite une importante consommation d'énergie. En 2004, la production industrielle d'ammoniaque aux USA a nécessité environ 9 milliards de m<sup>3</sup> de gaz naturel, soit environ 1,5% de la consommation annuelle totale des USA ! En outre, la production de l'ammoniaque mobilise environ 5% de la consommation globale de gaz naturel dans le monde, soit environ 2% de la production d'énergie mondiale ce qui constitue environ 90% du coût de production de l'ammoniaque.

Par ailleurs, la production de certains engrais inorganiques ne peut pas être indéfinie dont le potassium et le phosphore qui proviennent de gisements naturels limités (mines, lacs salins...). L'azote atmosphérique est effectivement illimité (représente plus de 70% des gaz atmosphériques), mais il est inutilisable par les plantes sous cette forme et exige une fixation biologique. Les engrais artificiels d'azotes sont typiquement synthésés en utilisant les combustibles fossiles dont les réserves sont limitées (gaz naturel et charbon).

### 1.2.2. Les engrais organiques

Les engrais organiques incluent aussi bien des matériaux organiques naturels (algue, compost, guano, bûti de ver, ...), des déchets organiques biodégradables que des boues organiques d'épuration des eaux. Ces engrais ont des avantages indéniables, en particulier, leur aptitude à favoriser la biodiversité et la productivité du sol à long terme. En effet, les engrais organiques augmentent l'abondance des organismes de sol tels que les champignons mycorhiziens et peuvent réduire les besoins en pesticides, en énergie et en engrais inorganiques.

Cependant, ces engrais ont l'inconvénient de pouvoir contenir des germes pathogènes et de véhiculer toute autre maladie s'ils sont mal stabilisés. S'ajoute à cela la grande variabilité de leur contenu en nutriments dont la libération sous forme disponible pour les plantes peut ne pas se produire au bon stade de croissance de ces plantes. Enfin, en raison de leur volume relativement élevé, les engrais organiques peuvent être trop encombrants pour libérer la bonne quantité de nutriments exigée par les plantes.

### 1.3. Impacts de la pollution par les engrais chimiques

Les impacts de l'utilisation des engrais chimiques sont multiples et préjudiciables pour les ressources en eau, l'environnement, la santé humaine, le sol, l'atmosphère... En effet, les engrais chimiques, riches en azote, constituent une source majeure de pollution de l'environnement en ruisselant pendant les pluies orageuses. Ils favorisent les efflorescences algales qui conduisent à l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques récepteurs à savoir: les lacs (environs la moitié des lacs aux Etats-Unis sont eutrophes), les zones côtières (les zones océaniques mortes près des littoraux habités augmentent). La réhabilitation naturelle des zones eutrophes peut prendre des décennies (élimination des nitrates accumulés par les processus naturels). D'ailleurs, depuis 2006, l'application des engrais azotés est de plus en plus contrôlée en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis.

Par ailleurs, les taux élevés d'engrais azotés, combinés à leur grande solubilité mènent à leur déversement accru dans les eaux de surface et à leur lixiviation dans les eaux souterraines constituant donc une menace pour la santé humaine.

L'utilisation du nitrate d'ammonium comme engrais inorganique est particulièrement dommageable à la qualité des eaux souterraines car les plantes absorbent les ions ammonium préférentiellement aux ions nitrates. Ces derniers, en excès, se dissolvent par la pluie ou l'irrigation et se retrouvent dans les eaux souterraines. Les niveaux de nitrate au-dessus de 10 mg/l en eaux souterraines peuvent causer la méthémoglobinémie ou le syndrome du bébé bleu qui mène à l'hypoxie entraînant le coma et ainsi la mort si le bébé est non traité.

Les impacts de l'utilisation des engrais chimiques sur le sol sont nombreux. En effet, l'acidification du sol, suite à l'ajout des engrais azotés, diminue la disponibilité nutritive (correction possible par chaulage). La contamination du sol par les polluants organiques persistants (POPs) toxiques, à savoir les dioxines, les dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDDs) et les dibenzofurans polychlorés, (PCDFs) ont été détectés dans des sols après l'utilisation d'engrais chimiques contaminés. L'accumulation de métaux lourds dans le sol suite à l'utilisation de minerais de phosphate riches en cadmium a été également constatée, et ce, à des taux atteignant les 100 ppm. L'incorporation des déchets de l'industrie sidérurgique dans des engrais pour augmenter leur teneur en zinc (essentiel à la croissance des plantes) est une pratique courante. Cependant, ces déchets peuvent inclure des métaux toxiques tels que : Hg, Pb et Ar.

Par ailleurs, l'utilisation d'engrais chimiques n'est pas sans impact sur l'atmosphère; en témoigne les émissions de méthane (Gaz à Effet de Serre) des champs de récolte (rizières) qui augmentent par l'application d'engrais à base d'ammonium. L'utilisation croissante d'engrais azotés, ajoutée à la quantité déjà existante d'azote réactif dont une partie est transformée en oxyde nitreux ( $N_2O$ ) qui est devenu le 3<sup>e</sup> GES après le  $CO_2$  et le méthane et dont le potentiel de réchauffement global est 296 fois plus grand qu'une masse égale de  $CO_2$ . D'autres impacts de l'utilisation des engrais chimiques ont été constatés, dont le plus récent impact est relatif à l'application excessive d'engrais azotés qui peut augmenter le taux de natalité et/ou la longévité des parasites agricoles.

## **2. Les engrais au Maroc**

Depuis plusieurs décennies, le Maroc a entrepris une politique d'aménagements hydro-agricoles visant à irriguer un million d'hectares pour assurer son autosuffisance alimentaire. Ainsi, une agriculture irriguée pérenne s'est développée sur près de 1,4 million ha et une autre saisonnière, irriguée sur 300.000 ha par épandage de crues. L'intensification de l'agriculture dans les périmètres irrigués a été marquée par l'utilisation excessive des intrants et une surexploitation des eaux souterraines ce qui provoque la pollution des eaux et la salinisation des sols dans ces mêmes périmètres. Notons que dans plusieurs régions, l'utilisation d'engrais chimiques est quasiment absente pour des raisons essentiellement économiques et culturelles. Comparée à d'autres pays, la consommation moyenne d'engrais en kg/ha pour le blé au Maroc est relativement faible (Tableau 3). Dans le bassin de Sebou, seulement 8 600 tonnes d'engrais azotés ont été utilisés (Terre et vie, octobre 2002).

Tableau 3. Consommation moyenne d'engrais en kg/ha pour le blé (Iffa et al., 2002).

	<b>Engrais consommé en kg/ha</b>			
	<b>N</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Total</b>
<b>France</b>	80	80	70	230
<b>Pays-Bas</b>	190	9	10	209
<b>Chine</b>	120	18	2	140
<b>USA</b>	70	40	40	150
<b>Maroc</b>	12	10	2	24

Cependant, quoique la consommation en engrais chimiques reste faible au Maroc, elle est souvent mal raisonnée (dépassement de la dose recommandée) et provoque la pollution des eaux de surface et menace la santé publique (Tableau 4).

Tableau 4 : Fertilisation azotée par culture dans le périmètre de Tadla (Aghzar et al., 2002)  
(\* Kg/arbre).

Culture	Doses recommandées kg/ha	Doses apportées (kg/ha)			% des agriculteurs dépassant les doses recommandées
		Minimale	Maximale	Moyenne	
Betterave	220	187	1075	385	93
Blé	120	0	410	150	64
Maïs	120	0	300	135	42
Luzerne	10	0	460	106	73
Niora	250	200	500	280	62
Oignon	160	80	510	198	54
Haricot	50-60	17	193	103	91
Fève	25-50	0	184	41	38
Olivier *	0,8-1	0	2,38	1,14	67
Agrumes *	230	84	657	391	75

La pollution par les engrais chimiques est très peu étudiée au Maroc. Elle est de nature diffuse et affecte en particulier, les eaux souterraines dans les bassins et les zones irriguées où se pratique une agriculture intensive. Ainsi, 8 à 10% de l'azote utilisé comme engrais est lessivé vers les nappes d'eau souterraines ou vers les cours d'eau. Au niveau de certaines zones, des niveaux de contamination de la nappe en nitrates dépassant les 200 ppm ont été enregistrés (DDA, 1992). Au périmètre irrigué de Tadla, 32% des eaux des nappes superficielles analysées dépassent la valeur maximale admissible pour l'eau potable. Il a été aussi rapporté que le périmètre irrigué des Doukkala connaît une large contamination des puits contrôlés (70%) et que 53% de ces puits sont de qualité allant de mauvaise à moyenne. Dans les eaux souterraines côtières de la zone du Gharb, les teneurs en nitrates varient entre 43 et 234 mg/l. Au niveau national, 13% des eaux de puits sont exposées à la pollution par les engrais chimiques dont 3,4 % ont une concentration en nitrate dépassant les 50 mg/l. Quant aux eaux de barrages, la pollution affecte 23 % des points contrôlés.

D'autre part, une campagne de mesure a été réalisée au cours de l'année 2007-2008 au niveau des nappes d'eau souterraines au Maroc; leur qualité globale a été bonne au niveau de 28 % des stations, moyenne sur 28% et dégradée sur 44 % des stations. Les paramètres responsables de cette dégradation sont la forte minéralisation de ces eaux et la présence de nitrates en teneurs élevées. Les nappes d'eau souterraine fortement minéralisées sont la nappe de Berrechid, Chaouia côtière, Beni Amir et Tafilalt. En outre, des teneurs élevées en nitrates ont été enregistrées au niveau des nappes de Temara, Meskala-Kourimate, Berrechid et Chaouia (SSEE, 2009)

La pollution par les engrais chimiques, surtout ceux à base de nitrate et/ou de phosphate, provoque l'eutrophisation des eaux stagnantes côtières ainsi que la

dégradation de la qualité des eaux de retenue de barrages (mauvais goût et odeur des eaux). En effet, la pollution générée dans la région de Settat par l'utilisation des engrais en agriculture est évaluée à 8500 tonnes d'azote. 8 à 10% de l'azote utilisé comme engrais est lessivé vers les nappes d'eaux souterraines ou vers les cours d'eau (Terre et Vie, 2002).

En conclusion, si l'objectif de la fertilisation est de maintenir et d'améliorer la fertilité du sol, le respect et la protection de l'environnement et de la santé publique sont incontournables pour la durabilité de l'agriculture. Il est donc fortement recommandé de contrôler la pollution par les engrais, d'augmenter l'efficacité de leur utilisation (quantité apportée/quantité absorbée), de bien choisir le type d'engrais, le mode et la date de son apport, et enfin de favoriser la fertilisation organique (utilisation de compost). De plus, le Maroc dispose d'un gisement non exploité de ce type d'engrais, à savoir, les algues marines échouées sur nos côtes. Ces algues échouées, riches en éléments fertilisants génèrent beaucoup de nuisance au niveau des côtes, alors qu'elles peuvent constituer une matière organique et minérale de choix pour produire des fertilisants à très haute valeur ajoutée.



Photo 3 : Algues échouées sur la plage de Sidi Bouzid (Assobhei, Octobre 2009)

## **V. Conclusion**

Développer l'agriculture et améliorer ses rendements est une priorité mondiale; c'est aussi un puissant outil au service du développement comme annoncé dans le rapport de la Banque Mondiale de 2008 : *l'agriculture est importante pour la croissance économique, la sécurité alimentaire, les moyens d'existence et un environnement durable. L'agriculture à petite échelle «est un moyen puissant pour sortir de la pauvreté» et les femmes y jouent un rôle important*. Toutefois, la durabilité de la production agricole aux niveaux requis pour assurer l'alimentation d'une population humaine en croissance passe par l'adoption de mesures transitoires pour changer le système conventionnel en une agriculture écologique «agro-écologie» (FAO, 2008).

En effet, le développement durable dans le domaine de l'agriculture consiste selon l'article 2 du traité de Maastricht à :

- i. réduire les apports de produits chimiques au point qu'aucun des processus naturels de base n'en soit affecté;
- ii. rationaliser leur usage grâce à la lutte intégrée contre les ravageurs et la gestion des nutriments;
- iii. introduire progressivement des technologies à faible niveau d'intrants;
- iv. intégrer efficacement culture/élevage pour assurer la fertilité du sol et le contrôle naturel de ses ravageurs et maintenir des rendements satisfaisants;
- v. pratiquer une agriculture enrichie des connaissances en biotechnologie qui pourrait s'avérer moins polluante et moins gourmande en ressources rares.

## VI. Références bibliographiques

- Aghzar N., Berdai H., Bellouti A., Soudi B., 2002. Groundwater Nitrate. Pollution in Tadla (Morocco). Revue Sciences de l'Eau 15:495-492.
- Aloul Naïma 2003. Recherche de pesticides dans la tomate et les eaux souterraines de la région de Sidi Bou N'Iym : Etude de l'efficacité d'une nouvelle préparation à base d'Amitraz pour lutter contre le *Varroa jacobsoni*, parasite de l'abeille. Thèse de Doctorat. Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida.
- Benbakhta Bouchaib, 2008. Devenir des pesticides organochlorés au niveau de la côte atlantique marocaine : Sédiments et composants biologiques. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V - Agdal, Faculté des Sciences, Rabat.
- FAO, 2008. Food and Agricultural Organization of the United Nations, retrieved 9 Aug 2008. [www.virtualcentre.org/en/library/key\\_pub/longshad/AO80IEOO.pdf](http://www.virtualcentre.org/en/library/key_pub/longshad/AO80IEOO.pdf)
- IFA, IFDC, IPI, PPI, FAO, 2002. Utilisation des engrais par culture, 5<sup>e</sup> édition, Rome, 67p.
- IFEN, 2002. Les pesticides dans les eaux. Bilan annuel 2002. Institut Français de l'Environnement. Etudes et travaux n°36.
- IFEN, 2005. Les pesticides dans les eaux. Bilan 2005. Institut Français de l'Environnement.
- INRA, 2003. Evaluation de l'impact des eaux usées domestiques et industrielles sur le comportement économique et sanitaire de la communauté Mzanza. INRA, Settat.
- Lemghich I., 2008. Evaluation de la pollution aux butylétains dans les deux zones de la méditerranée occidentale (littoral marocain et espagnol) : Ecotoxicologie et pathologie. Thèse de Doctorat, Université Abdel Malek Essaâdi, Faculté des Sciences, Tétouan
- OIT, 2002. Les accidents du travail et les maladies professionnelles font 2 millions de victimes chaque année. Rapport présenté au XVI<sup>e</sup> Congrès mondial sur la sécurité et la santé au travail. Vienne, Autriche, du 26 au 31 mai 2002.
- OMS, 2002. Rapport sur la santé dans le monde 2002. Publications hors série ISBN-13/9789242562071. 192 pages World Health Organization.
- Rapport de la Banque Mondiale de 2008 sur le développement. L'agriculture au service du développement. Présenté le 19 octobre 2007. [http://siteresources.worldbank.org/INTWDR2008/Resources/2795087-1192111580172/FINAL\\_WDR-OV-French-text\\_9.25.07.pdf](http://siteresources.worldbank.org/INTWDR2008/Resources/2795087-1192111580172/FINAL_WDR-OV-French-text_9.25.07.pdf).

- SCET-Maroc, 2007. Contrôle de l'impact des engrais et des pesticides sur l'environnement du bassin du Sebou. *Revue HTE*, 138 : p : 30-33.
- SEEE, 2009. Rapport du Secrétariat d'Etat auprès du Ministère de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement chargé de l'eau et de l'environnement, Département de l'eau sur l'état de la qualité des ressources en eau au Maroc pour l'année 2007-2008.
- Tagma T., Hissou Y., Bouchaou L., Bouragba L. and Boutaleb S., 2009. Groundwater nitrate pollution in Souss-Massa basin (south-west Morocco). *African Journal of Environmental Science and Technology*. 3 (10) : 301-309.
- Tchekpe D., 2004. Intoxications mortelles aux organophosphorés (Etude rétrospective à propos de 20 cas). Thèse de Doctorat, Université Hassan II, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Casablanca.
- Terre et Vie, 2002. Etat des ressources en eau au Maroc. N° 61-62.
- Zerouali, El Hassane, 2007. Recherche des pesticides sur les fruits d'agrumes de la région de l'Oriental et l'étude de leur persistance. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences, Oujda.

---

**Pr. Tjani BOUNAHMIDI (Modérateur)**

Merci Pr. Assobhei pour cet exposé qui décrit la problématique posée par le domaine de l'agriculture au développement durable au Maroc; et donc nous avons vu les besoins importants de ce secteur et leur impact sur l'environnement en matière de consommation d'énergie, d'eau et de produits chimiques qui ne sont pas pour le moment des «produits verts». Vous avez proposé des solutions qui peuvent permettre d'introduire des produits verts de manière à améliorer la durabilité de ce secteur.

Le troisième exposé sera présenté par le Pr. Sebt qui est professeur à l'Université Hassan II - Mohammedia sur le thème «le phosphate marocain comme catalyseur propre du développement durable».



## LE PHOSPHATE MAROCAIN : UN CATALYSEUR PROPRE POUR LE DÉVELOPPEMENT DURABLE

*Pr. Saïd SEBTI*

*Université Hassan II Mohammedia-Casablanca,  
Faculté des Sciences Ben M'Sik,  
BP 7955, 20702 Casablanca, Maroc.*



La chimie a été au centre du développement de l'humanité durant ces derniers siècles. Elle a eu un apport capital dans de nombreux domaines et notamment dans l'agriculture, l'agroalimentaire, la santé et l'amélioration du bien-être en général. Actuellement, la chimie est omniprésente dans tous les secteurs de l'activité humaine; elle est indispensable pour relever les défis technologiques du 21<sup>ème</sup> siècle. Il est bien reconnu de nos jours que la chimie doit faire un effort considérable pour s'adapter aux nouvelles exigences internationales et notamment être en harmonie avec le développement durable. De ce fait, on observe actuellement l'émergence de nouveaux procédés qui tiennent compte de la protection de l'environnement. Les principes de la chimie verte deviennent donc un outil efficace pour un développement durable. Ainsi, l'utilisation des produits naturels dans des procédés de plus en plus propres est un objectif fondamental dans l'évolution actuelle de la chimie.

D'autre part, le phosphate naturel représente la première richesse minière du Maroc et son importance est capitale pour le développement général du pays, vu les gigantesques réserves disponibles. Il devient donc évident que de nombreux chercheurs marocains, chacun dans son domaine, mènent des études poussées dans l'objectif général de valoriser le phosphate naturel. La fabrication de l'acide phosphorique et des engrais reste bien évidemment la valorisation principale de ce minerai. Néanmoins, la recherche de nouvelles applications des phosphates est un objectif stratégique pertinent pour le Maroc afin qu'il puisse se placer pour l'avenir et maintenir sa place de leader mondial dans les phosphates.

Depuis une vingtaine d'années, nous avons développé, pour la première fois, une nouvelle application des phosphates marocains dans la catalyse. Après un effort soutenu pendant toute cette période par plusieurs équipes de chercheurs marocains partenaires, le phosphate marocain est actuellement bien connu par les spécialistes du domaine dans le monde entier sous l'appellation «Natural Phosphate» (NP). Ceci a engendré plus d'une centaine de publications internationales dont la grande majorité dans des journaux de premier niveau.

Le phosphate naturel s'est avéré posséder une structure intrinsèque très intéressante présentant des sites riches en électrons et d'autres avec une faible densité électronique. L'agencement favorable de ces sites donne à ce matériau un caractère aussi bien basique qu'acide, ce qui lui permet d'être appliqué en tant que catalyseur hétérogène dans de nombreuses synthèses organiques de produits à haute valeur ajoutée. La déformation de la structure apatitique de base par la présence de certains métaux, présents dans le phosphate naturel, rend ce matériau généralement plus actif que les apatites de synthèse.

Dans un premier temps, nous avons étudié les potentialités catalytiques de NP dans de nombreuses synthèses organiques. Ceci nous a permis de déterminer les capacités catalytiques de NP aussi bien dans l'activation acide que basique. Il s'est avéré, déjà à ce stade de la recherche, que ce matériau possède une activité catalytique égale ou supérieure à de nombreux catalyseurs, bien connus dans le domaine, et ceci pour un certain nombre de réactions organiques fondamentales. La deuxième étape du processus de valorisation du phosphate naturel est la recherche des techniques permettant son dopage ou la modification de sa structure afin qu'il puisse être utilisé dans des procédés catalytiques plus performants. Ainsi, une famille de matériaux à base de NP a vu le jour; elle est composée de nombreux catalyseurs obtenus par dopage avec des métaux tels que le Zn, Cu, Ni, Co, Ti, ... etc. ou des halogénures tels que les fluorures ou les iodures. Ces nouveaux supports ou catalyseurs phosphatés ont montré une performance exceptionnelle dans de nombreuses synthèses organiques, ce qui a permis la fabrication d'un grand nombre de produits, à haute valeur ajoutée, qui possèdent généralement des applications dans le domaine biologique ou médical.

La performance des catalyseurs à base du phosphate naturel a été prouvée dans de nombreuses réactions [1-13]. A titre d'exemple, on peut citer les réactions de condensation (Knoevenagel, Claisen-Schmidt, Michael, ...), les réactions multi composants (Biginelli, Vilsmeier-Haack, ...), la synthèse d'analogues des nucléosides, l'oxydation (époxydation, photo-oxydation, dégradation des polluants, ...), transestérification, ... etc.

Il est à noter que la grande majorité des procédés que nous avons utilisés dans la catalyse par des matériaux à base du phosphate naturel rentre parfaitement dans le cadre de la chimie verte. En effet, un effort considérable a été fourni pour favoriser les synthèses qui minimisent les rejets nocifs tout en augmentant les performances énergétiques et sélectives. Les réactions sans solvant ou utilisant un solvant propre tel que l'eau sont aussi un apport favorable dans l'évolution vers des procédés propres.

En conclusion, le phosphate naturel a été utilisé avec succès en tant que nouveau catalyseur performant. La préparation de nouveaux supports ou catalyseurs à base de NP a permis l'émergence d'une nouvelle famille de nouveaux matériaux très performants dont l'activité est égale ou supérieure à celle des catalyseurs les plus connus actuellement. Ainsi, les catalyseurs à base du NP peuvent concurrencer, très favorablement, les meilleurs catalyseurs du moment tels que la silice, l'alumine ou les argiles et ceci dans de nombreuses synthèses organiques. D'autre part, vu que le phosphate naturel a montré son efficacité dans des procédés propres qui intègrent parfaitement le protocole de la chimie verte, sachant qu'il possède une grande stabilité thermique et qu'il peut être recyclé facilement, on peut considérer que le phosphate naturel est un ami de l'environnement.

## Résumé

Le phosphate naturel représente la première richesse minière du Maroc, son importance est capitale pour le développement général du pays, vu les gigantesques réserves disponibles. La fabrication de l'acide phosphorique et des engrais représente la valorisation principale de ce minerai. Néanmoins, la recherche de nouvelles applications des phosphates est un objectif stratégique pertinent pour le Maroc afin qu'il puisse se placer pour l'avenir et maintenir sa place de leader mondial dans les phosphates. Dans cet objectif, de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer les potentialités des phosphates en vue de nouvelles utilisations dans différents secteurs industriels.

D'autre part, la chimie a été au centre du développement de l'humanité durant ces derniers siècles, elle a eu un apport capital dans de nombreux domaines et notamment dans l'agriculture, l'agroalimentaire, la santé et l'amélioration du bien être en général. Actuellement, la chimie est omniprésente dans tous les secteurs de l'activité humaine, elle est indispensable pour relever les défis technologiques du 21<sup>ème</sup> siècle. Il est admis, de nos jours, que la chimie doit faire un effort considérable pour s'adapter aux nouvelles exigences internationales et notamment être en harmonie avec le développement durable. De ce fait, on observe actuellement l'émergence de nouveaux procédés qui tiennent compte de la protection de l'environnement. Les principes de la chimie verte deviennent donc un outil indispensable pour un développement durable. Ainsi, l'utilisation des produits naturels dans des procédés de plus en plus propres est un objectif fondamental dans l'évolution actuelle de la chimie.

Nous exposons dans ce travail une application très récente du phosphate naturel dans la catalyse. En effet, nous avons développé des procédures et des techniques d'utilisation du phosphate naturel et de ses dérivés en tant que catalyseurs performants dans de nombreuses réactions organiques, permettant la synthèse de différents produits dont une grande partie à haute valeur ajoutée. Ces procédés rentrent, en général, dans la catégorie des procédés propres qui intègrent la chimie verte, partie fondamentale du développement durable.

Actuellement, le phosphate naturel, sous l'appellation « **Natural Phosphate** » (**NP**), est bien connu par les spécialistes du domaine dans le monde entier.

## Introduction

Le monde moderne a apporté à l'humanité un développement considérable dans tous les domaines et a mis la technologie au service de la santé et du bien être général. Dans toutes les étapes de cette évolution, la chimie a été omniprésente et a joué un rôle primordial pour atteindre l'état actuel de la technologie. A l'instar des autres disciplines, la chimie s'est développée dans un état d'esprit, correspondant à l'époque considérée, qui consistait à une production où la quantité, la qualité et la rentabilité étaient les points essentiels considérés. Dans cette euphorie généralisée, la chimie était considérée comme la magie de fabrication de produits ou matériaux de plus en plus performants et adaptés à chaque situation. De ce fait, la chimie jouissait d'une image très positive d'une science au service de l'humanité.

Avec la prise de conscience générale allant vers un développement durable, la pollution en général et la pollution chimique en particulier est devenu le mal à éradiquer. L'industrie chimique se trouve ainsi pointée du doigt après avoir été la fierté de l'homme moderne. Il est bien établi que la chimie est indispensable pour accompagner le développement actuel et plus encore dans l'avenir. Conscients du rôle à jouer dans cette évolution, les chimistes ont inventé le concept de la chimie verte appelée aussi chimie pour le développement durable. Elle est basée sur des principes qui tendent à minimiser l'impact négatif de la chimie sur l'environnement en adoptant des procédés chimiques de plus en plus propres. Dans ce contexte, la catalyse en général et la catalyse hétérogène en particulier joue un rôle fondamental dans la chimie verte. La diminution des rejets et le gain en rendement, en sélectivité et en énergie sont parmi les avantages de cette technique.

La recherche de catalyseurs naturels, disponibles en grande quantité, est un objectif important pour lutter contre la pollution chimique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à étudier les possibilités d'application du phosphate naturel dans la catalyse hétérogène. Dans un premier temps, les aspects géologique et physicochimique du phosphate ont été étudiés afin de pouvoir exploiter au mieux ses éventuelles potentialités. Par la suite, différents protocoles de traitement du phosphate brut ont été testés dans l'objectif d'obtenir un matériau possédant des propriétés reproductibles. Des tests catalytiques préliminaires ont permis d'orienter le traitement conduisant à un catalyseur performant.

Après la mise au point du procédé de préparation du catalyseur appelé « **Natural Phosphate** » (NP), de nombreuses synthèses organiques ont été réalisées par l'action de ce catalyseur. Ceci nous a permis de situer la capacité catalytique du NP par rapport aux catalyseurs habituels. Afin d'améliorer l'efficacité du NP, nous avons eu recours aux techniques de dopage et de modification de structure. Ainsi, beaucoup de catalyseurs à base de NP ont été préparés ce qui constitue une famille de catalyseurs phosphatés permettant la synthèse d'une large variété de produits organiques. Nous exposons ci-dessous l'application du phosphate naturel dans la catalyse et du phosphate naturel et des rejets des mines de phosphate dans l'adsorption (Schéma 1).

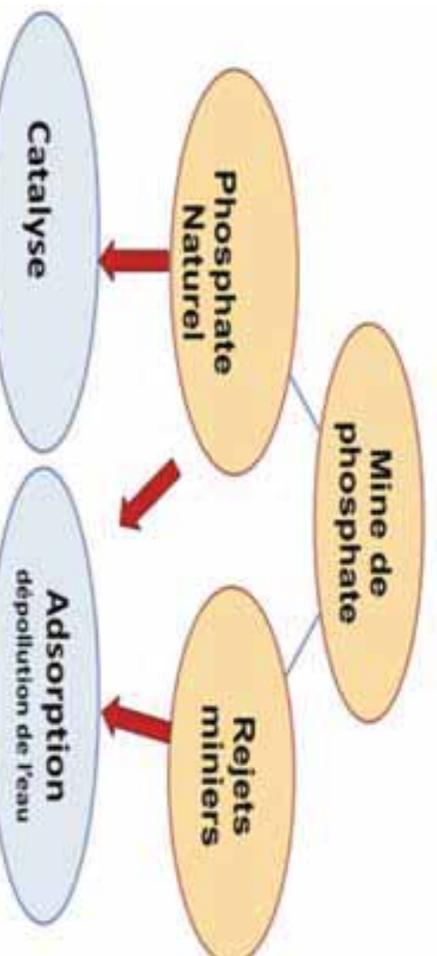


Schéma 1

## 1. Phosphate marocain

Le phosphate naturel est une richesse minière d'une importance particulière pour le Maroc, elle constitue environ 75% des réserves mondiales. Les gisements phosphatés marocains sont localisés dans plusieurs zones du pays qu'on peut néanmoins regrouper dans deux séries principales :

- **La première série**, la plus importante, se situe dans la partie nord du pays et s'étend le long de l'Atlas entre cette chaîne de montagne et le littoral atlantique de Oued Zem à Essaouira. Les réserves contenues dans cette série sont estimées à 71% des réserves mondiales et représentent ainsi 95% des réserves marocaines. Cette série se compose de trois ensembles phosphatés :
  - A l'est, le gisement des Ouled Abdoun où se trouvent les zones de Khouribga, Oued Zem, Sidi Chenane et Sidi H'jaj.
  - Au centre, le gisement des Gantours où se trouvent les zones de Youssoufia et de Ben-Guerir.
  - A l'ouest, le gisement de Heskala situé entre Marrakech et Essaouira.

- **La deuxième série** se situe dans la partie sud du pays et s'étend de Boucraâ à la frontière avec la Mauritanie. Les réserves contenues dans cette série sont estimées à 4% des réserves mondiales et représentent 5% des réserves marocaines.

Actuellement, les gisements en exploitation sont ceux de : Khouribga, Oued Zem, Youssoufia, Ben Guérir et Boucraâ.

Les gisements marocains sont d'origine sédimentaire. Dans le cas général, il existe deux types de gisement de phosphates :

- Les gisements magmatiques, comme l'indique leur nom, sont d'origine volcanique. Ils sont moins abondants et donc moins importants du point de vue économique.
- Les gisements sédimentaires sont d'origine marine, ils proviennent des restes des squelettes d'animaux marins transformés, au cours du temps, pour avoir des composés stables avec une structure de base de la fluorapatite. Les oolithes, les pisolithes, les nodules, les colophanites et les coprolithes sont les principales formes de grains de phosphates sédimentaires.

La constitution minéralogique des phosphates naturels est assez diversifiée, plus de 200 espèces ont été répertoriées. Ces phosphates se présentent généralement sous forme de fluorapatite phosphocalcique, légèrement modifiée par des substitutions isomorphiques partielles. En effet, les minerais de phosphate sont riches en fluorapatite mais ils ferment un nombre important d'éléments chimiques qui affectent la structure fluorapatite.

## 2. Préparation de matériaux pour la catalyse à base de phosphate naturel

Le phosphate marocain dérive de la fluorapatite dont la formule à l'état pur est  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Bien évidemment, le phosphate naturel contient un grand nombre d'éléments chimiques qui existent sous forme d'oxydes ou incorporés à la matrice de la fluorapatite. Ce dernier cas est rendu possible grâce à la grande capacité des structures apatitiques à supporter des substitutions isomorphiques permettant l'introduction de différents éléments chimiques

sans modification de la structure, mise à part des déformations plus ou moins importantes, qui dépendent de la nature des éléments concernés par la substitution.

### 2.1. Substitutions dans les apatites

Les substitutions dans les apatites sont très nombreuses et très variées, on peut les classer selon le groupement substitué. Il faut noter que pratiquement toutes les substitutions qui existent dans la nature peuvent être reproduites dans les laboratoires. Nous décrivons ci-dessous, les trois types de substitution dans la fluorapatite à savoir les substitutions au niveau du Ca,  $\text{PO}_4$  et F (Schéma 2).

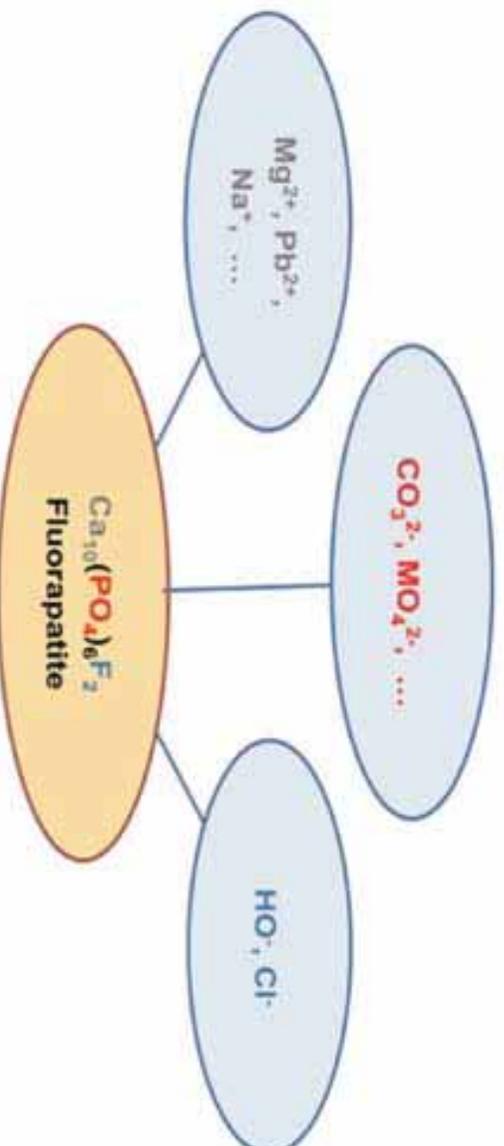


Schéma 2

#### 2.1.1. Substitution de Ca

La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  peut se faire aussi bien sur les deux positions qu'occupe le calcium dans le système cristallin à savoir  $\text{Ca}_I^{2+}$  et  $\text{Ca}_{II}^{2+}$ . Généralement, si le substituant n'a pas une valence égale à 2+, les deux sites sont perturbés [1]. Si le substituant est sous la forme de  $\text{M}^{2+}$ , la substitution dépend de la taille relative du substituant. Par exemple, les substituants  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  occupent préférentiellement les sites  $\text{Ca}_{II}^{2+}$  [2]. Une telle substitution cause une contraction de l'axe c, une augmentation du paramètre de l'axe a et un déplacement faible des différents atomes. Lorsque les deux sites sont substitués (par exemple :  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ ), le cristal ne subit aucun changement structural important.

La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les ions monovalents ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) se fait souvent au niveau de la position des sites  $\text{Ca}_I^{2+}$ .

#### 2.1.2. Substitution de F

La substitution de  $\text{F}^-$  peut se faire aussi bien par des ions Y (y = OH, Cl, Br) ou  $\text{z}^{2-}$  (z = O,  $\text{CO}_3$ ). Le remplacement des ions F par une molécule neutre est également possible ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), ceci implique une augmentation faible du paramètre de la maille a. La substitution la plus habituelle est la substitution d'ion F par un autre ion monovalent tel que  $\text{HO}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ .

### 2.1.3. Substitution de $PO_4$

La substitution des ions  $PO_4^{3-}$  peut se faire par des groupements  $MO_4^{3-}$  ( $M = V, As, Mn, Cr...$ ) ou  $CO_3^{2-}$ . Quand le substituant est de type  $MO_4^{3-}$ , la substitution peut être partielle ou complète. Les paramètres cristallographiques a et c augmentent faiblement avec une diminution du rapport c/a [3]. Cependant, une substitution des ions  $PO_4^{3-}$  implique souvent quelques déformations de la structure cristalline ou une perte de la symétrie hexagonale. La substitution s'appelle donc structure pseudo-hexagonale parce que la principale déformation est celle des ions  $F^-$  [4]. D'autre part, la substitution des ions  $PO_4^{3-}$  par les  $CO_3^{2-}$  est généralement accompagnée de la perte d'un ion  $F^-$  et un ou plusieurs ions  $Ca_{II}^{2+}$ , afin de compenser le désordre électronique dû à la substitution.

### 2.2. Traitement du phosphate naturel

L'utilisation des catalyseurs solides naturels dans la synthèse organique est régie par un ensemble de conditions et de normes pour assurer leur efficacité et leur reproductibilité. De ce fait, le phosphate naturel doit subir un certain nombre de traitements afin d'éliminer les impuretés et homogénéiser l'échantillon avant d'être testé en catalyse. Plusieurs protocoles de traitement ont été étudiés et nous avons adopté, finalement, le protocole indiqué sur le schéma 3 comme étant le plus fiable conduisant à un catalyseur avant des caractéristiques bien définies et une activité reproductible. Le phosphate utilisé provient des gisements de Khouribga, on lui fait subir successivement un quartage, une séparation humide, une calcination, un relavage et une recalcalcination (Schéma 3).

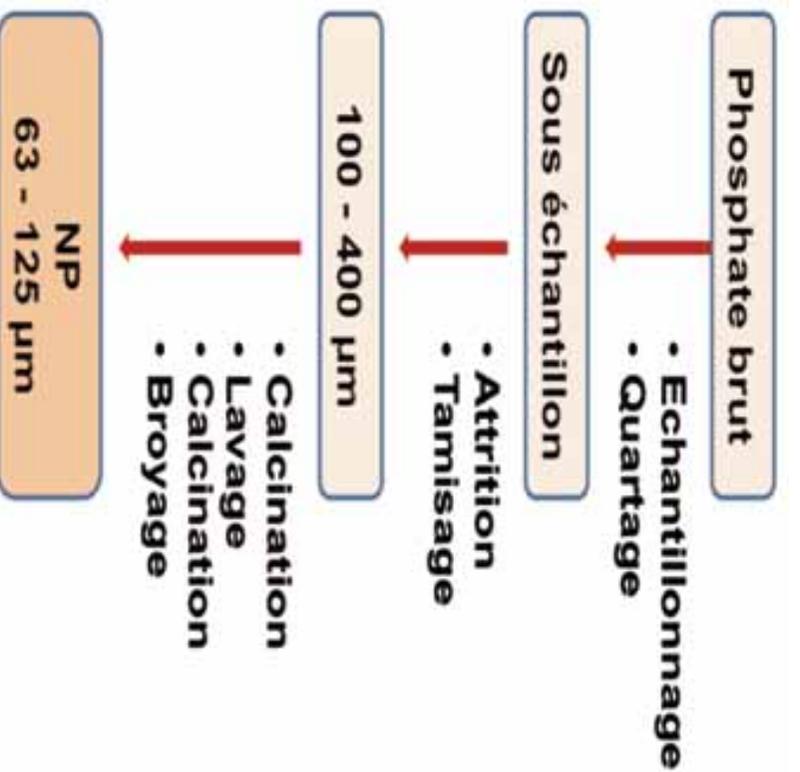


Schéma 3. Traitement du phosphate brut.

### **2.2.1. Quartage**

L'échantillon du phosphate naturel brut est concassé puis partagé en plusieurs sous-échantillons pratiquement identiques. Cette opération se fait à l'aide d'un diviseur à rifles ou d'une façon manuelle.

### **2.2.2. Séparation granulométrique par voie humide**

La séparation par voie humide consiste à faire subir, au sous-échantillon obtenu après le quartage, un lavage par l'eau, suivi d'un tamisage. Le sous-échantillon est mis dans une grande cuve contenant de l'eau. Après 30 min d'une forte agitation mécanique, le mélange eau-minéral est déversé dans les tamis de 400  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  montés en série. Trois fractions ont été isolées :  $F_1 < 100 \mu\text{m}$ ,  $F_2 [100 - 400 \mu\text{m}]$  et  $F_3 > 400 \mu\text{m}$ . Seule la fraction  $F_2$ , riche en phosphate est conservée à l'étuve.

### **2.2.3. Calcination**

La fraction  $F_2$  est calcinée dans un four préalablement chauffé à 750-900 °C pendant 1-2 heures. Cette étape permet, par décomposition, de réduire le taux des matières organiques et des carbonates présents dans le minéral phosphate.

### **2.2.4. Relavage**

Cette opération consiste à éliminer la chaux et la magnésie produites au cours de la calcination.

### **2.2.5. Recalcination**

Le catalyseur doit rester performant pendant une durée relativement longue. Pour assurer la reproductibilité et la stabilité du phosphate en tant que catalyseur, nous l'avons calciné une deuxième fois à 750-900 °C pendant 1-2 heures. Cette étape permet la structuration du cristal et l'activation des sites réactifs.

### **2.2.6. Broyage**

Pour homogénéiser la granulométrie de l'échantillon phosphaté et la rendre comparable à celle des catalyseurs connus, le NP est broyé, puis tamisé sur des tamis de 125 et 60  $\mu\text{m}$ .

## **2.3. Caractérisation du phosphate naturel**

Le NP ainsi traité, a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques telles que : la diffraction des rayons X, l'analyse chimique, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique et de la porosité ainsi que l'étude de la basicité.

### **2.3.1. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est utilisée dans le but de déterminer la nature de la phase constituant le matériau et son degré de cristallinité. Le phosphate naturel tend à mieux cristalliser au cours de la calcination (Figure 1). En effet, les raies de diffraction deviennent plus fines, plus intenses et bien résolues. Ceci montre un réarrangement du réseau cristallin et sa structure se rapproche de celle de la fluorapatite phosphocalcique.

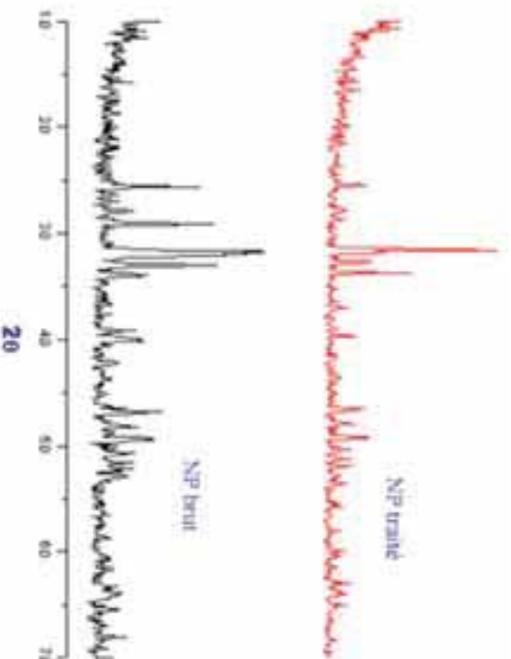


Figure 1. Diagramme de diffraction des rayons X de NP-Brut et NP-traité.

### 2.3.2. Analyse chimique

L'analyse chimique de NP-brut et NP-traité, montre une augmentation des teneurs en éléments apatitiques et une diminution de la quantité des carbonates dans le NP traité par rapport au NP brut (Tableau 1). La composition chimique est exprimée en unités habituelles correspondant souvent à certains oxydes.

Tableau 1. Analyse chimique de NP-Brut et NP-traité.

		Composition chimique (%)									
	$P_2O_5$	$Na_2O$	$CaO$	$CO_2$	$MgO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	F-	$SO_3$	$K_2O$
NP brut	31,84	0,71	51,24	6,40	0,42	2,15	0,31	0,27	4,03	1,96	0,08
NP traité	35,07	0,5	55,94	1,1	0,39	2,13	0,3	0,17	4,28	1,59	0,03

### 2.3.3. Spectroscopie Infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge de NP nous a permis d'identifier les bandes d'absorption des différents groupements décrits dans le tableau 2. Nous remarquons la présence essentiellement des bandes des groupements phosphatés et carbonates.

Tableau 2. Bandes d'absorption infrarouge du phosphate naturel

Bande ( $cm^{-1}$ )	Attribution
530	$HPO_4^{3-}$
570	$PO_4^{3-}$
601	$PO_4^{3-}$
860	$CO_3^{2-}$
875	$HPO_4^{3-}$
964	$PO_4^{3-}$
1050	$PO_4^{3-}$
1090	$PO_4^{3-}$
1130	$HPO_4^{3-}$
1160	$HPO_4^{3-}$
1420	$CO_3^{2-}$
1450	$CO_3^{2-}$
1636	$H_2O$
3540	$HO^-$

### 2.3.4. Surface spécifique et volume des pores

La texture d'un solide poreux précise la morphologie interne des particules qui le composent c'est à dire l'existence des lacunes, pores ou cavités. La surface spécifique du NP, mesurée par la méthode du BET, est de l'ordre de  $1-2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est très faible en comparaison avec celle de la silice, l'alumine ou l'hydroxalcite ( $100$  à  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

La répartition des pores, mesurée par la méthode BJH, montre que la surface de NP contribue à la surface spécifique par des pores de diamètre compris entre  $3$  et  $80 \text{ nm}$ . Le volume total des pores mesuré par la condensation de l'azote adsorbé est de  $0,0055 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Ce volume reste très faible en comparaison avec les catalyseurs habituels.

### 2.3.5. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface de NP (Figure 2). On observe une cristallinité très développée, les cristaux s'associent entre eux sur une ou plusieurs faces dont les tailles varient entre  $1$  et  $4 \mu\text{m}$ . Les cristaux de phosphate se présentent d'une façon prédominante sous forme de bâtonnets circulaires.

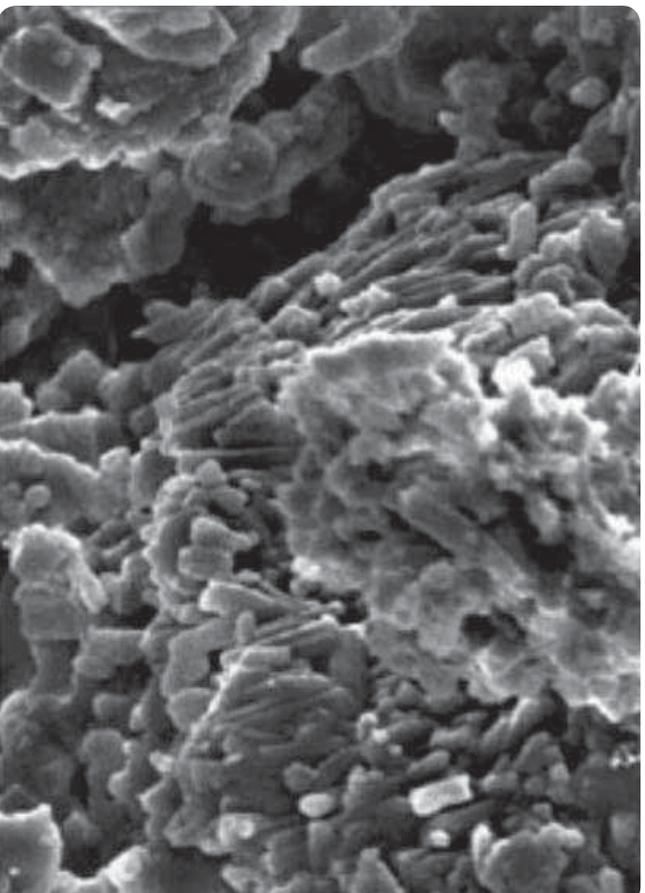


Figure 2. Micrographe de NP

### 2.3.6. Basicité

Il est généralement admis que les propriétés acides ou basiques de certains catalyseurs sont à l'origine de leurs activités dans des réactions mettant en jeu des intermédiaires réactionnels. L'acidité et la basicité qui s'appliquent aux surfaces solides sont celles de Brønsted et de Lewis. La méthode la plus utilisée pour déterminer le caractère basique d'un support solide repose sur le pouvoir de ce dernier à adsorber des molécules à caractère acide. Ainsi, NP est capable d'adsorber  $0,6$  et  $2 \text{ mmol}$  de phénol par gramme de NP, après un temps de contact respectivement de  $1$  et  $24 \text{ h}$ . Ceci indique que le NP possède un caractère basique relativement important et de même ordre que celui de l'alumine ou l'hydroxalcite [5], malgré sa faible surface spécifique.

#### 2.4. Dopage et modification du phosphate naturel

Le dopage et la modification de la composition ou de la structure de NP permet une activation notable de ce dernier (Schéma 4). Afin d'améliorer l'activité catalytique de NP, nous l'avons dopé par différents métaux en utilisant des sels métalliques. Ainsi, l'utilisation des halogénures métalliques type  $MX_2$  (M = Zn, Ni, Cu, Co, ... et X = Cl, Br) permet l'obtention d'une famille de catalyseur  $MX_2/NP$ , possédant une activité acide remarquable. Il est à noter que dans ce type de technique, le support solide, à savoir dans notre cas le phosphate, peut avoir trois cas de figure : a) NP joue le rôle d'un support inactif et le catalyseur de la réaction est le métal dopant. b) NP et le métal dopant sont tous les deux, séparément, des catalyseurs de la réaction considérée. La synergie entre eux conduit à un catalyseur ( $MX_2/NP$ ) dont la capacité catalytique dépasse largement la somme de ses deux composants. c) Le métal dopant n'est pas un catalyseur de la réaction mais en tant que dopant permet une activation notable du catalyseur NP. Les trois situations précédentes ont été observées dans des réactions différentes.

D'autre part, le dopage de NP par le fluorure de potassium conduit à un nouveau catalyseur très performant KF/NP, possédant une activité basique accrue.

Finalement, le dopage de NP par les nitrates de sodium ou de lithium suivi d'une calcination conduit à des nouveaux catalyseurs phosphatés dont la structure de NP a été modifiée. Ainsi Na/NP et Li/NP ont montré une activité catalytique basique remarquable.

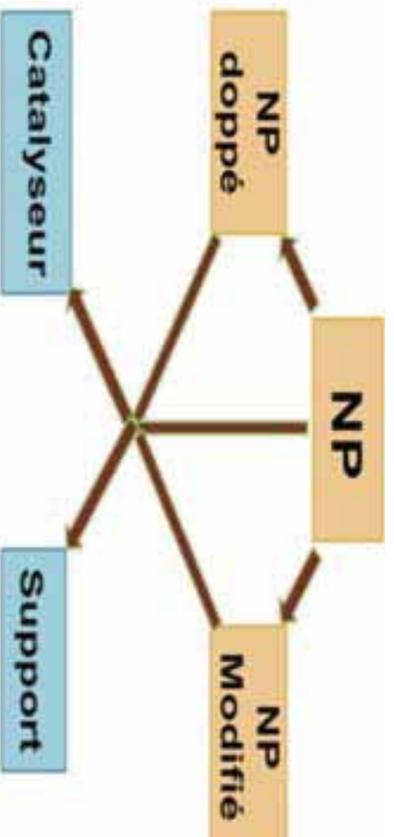


Schéma 4

La préparation de NP dopé se fait de la manière suivante : à une solution aqueuse contenant le sel métallique, on additionne la quantité adéquate de NP. Après une agitation pendant un temps déterminé, l'eau est évaporée à sec pour conduire au produit final.

La préparation de NP modifié par Na ou Li est réalisée par calcination à haute température de  $NaNO_3/NP$  ou  $LiNO_3/NP$ , obtenus par la méthode de dopage. Dans cette étape de calcination, le nitrate est décomposé et conduit à des espèces chimiques intermédiaires responsables de la modification de la structure de NP.

Nous avons donc vu dans cette partie que le dopage ou la modification de NP par des sels métalliques ou des métaux permet de modifier le caractère acido/basique de NP (Schéma 5). Ainsi, nous avons pu préparer toute une famille de catalyseurs dont le

caractère peut aller de très acide à très basique en passant par des acidités ou basicités faibles. Il est bien entendu que NP seul a été utilisé aussi bien en tant qu'acide faible que base faible, il possède donc un caractère partiellement amphotère.

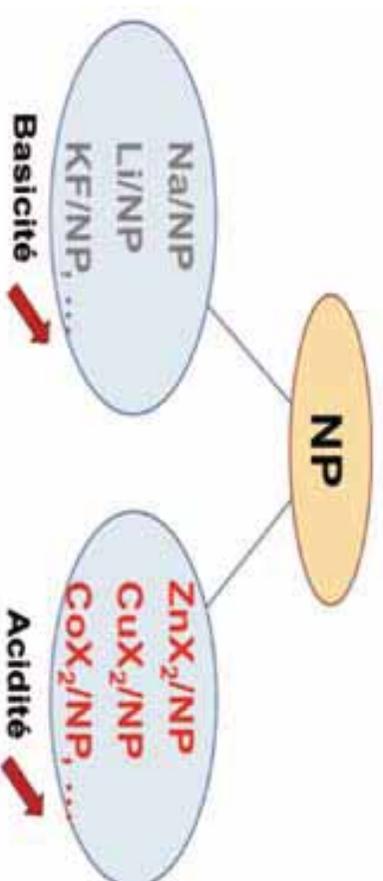


Schéma 5

La surface spécifique est une caractéristique importante dans la catalyse hétérogène. Il est bien connu que plus la surface spécifique est grande plus le catalyseur est performant. Dans le cas de NP et ses dérivés, les surfaces spécifiques mesurées sont très faibles en comparaison avec celles des autres catalyseurs connus (Schéma 6). NP possède une surface spécifique de l'ordre de 1-2  $\text{m}^2/\text{g}$  alors que pour l'alumine, la silice ou les argiles la surface spécifique dépasse 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . En dépit de cet handicap majeur, NP a montré une réactivité supérieure à celle de ces catalyseurs, dans un certains nombre de réactions.

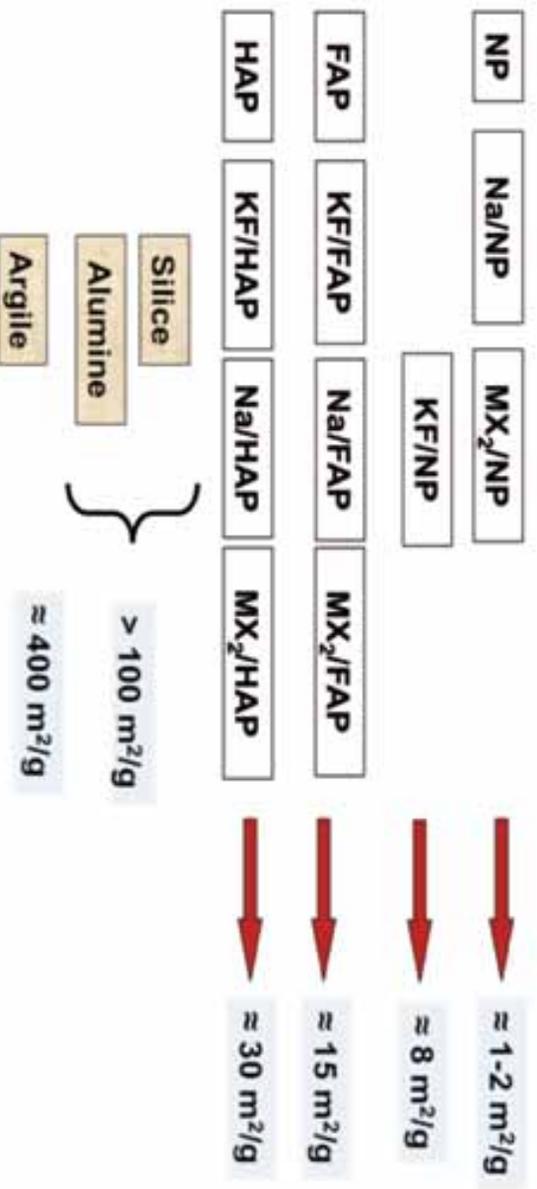


Schéma 6

### 3. Application de NP dans la catalyse

La catalyse est une technique largement utilisée dans les industries, du fait de son apport dans le contrôle du déroulement de la réaction. Son évolution a donné lieu à de nombreuses applications aussi bien dans la catalyse homogène qu'hétérogène ou enzymatique. En ce qui concerne la catalyse hétérogène, le champ d'application ne cesse de s'élargir et ceci grâce à l'apport de nouveaux catalyseurs de plus en plus performants. Cette technique a pu se développer du fait des atouts majeurs qu'elle présente et notamment son apport comme pilier de la chimie verte qui œuvre pour un développement durable.

Les caractéristiques de la catalyse hétérogène peuvent se résumer dans les points suivants : a) augmentation de la sélectivité, b) gain en énergie, c) augmentation du rendement de la réaction, d) recyclage du catalyseur, e) diminution des rejets toxiques et f) diminution de l'utilisation des solvants.

En plus des potentialités intrinsèques de la catalyse hétérogène, des facteurs supplémentaires ont pu augmenter davantage son attractivité, à savoir l'utilisation de matériaux renouvelables ou de matériaux naturels disponibles en grande quantité. Dans ce contexte, le phosphate naturel est un matériau de choix pour jouer le rôle de catalyseur hétérogène. Aussi, NP possède des caractéristiques très intéressantes à savoir : a) une grande stabilité thermique qui peut aller jusqu'à 1000 °C, b) une grande disponibilité, c) un faible coût de revient, d) la possibilité de recyclage et e) l'aspect inoffensif et non toxique.

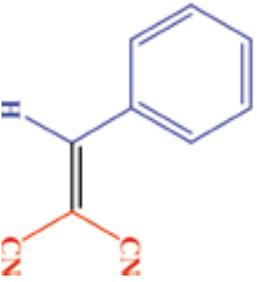
Dans l'objectif de valoriser le phosphate naturel marocain, nous avons entamé, il y a une vingtaine d'année [6-7], des études afin de prospector les potentialités catalytiques de ce minerai. Des études systématiques nous ont permis de trouver le meilleur protocole de traitement pour aboutir à un catalyseur fiable et performant. Les premiers résultats positifs ont été obtenus dans la synthèse de Knoevenagel [8] (Schéma 7), utilisée comme réaction test. Nous avons ainsi montré, pour la première fois, que le phosphate naturel marocain peut être utilisé avec succès comme un nouveau catalyseur hétérogène.

Le phosphate naturel s'est avéré posséder une structure intrinsèque très intéressante présentant des sites riches en électrons et d'autres avec une faible densité électronique. L'agencement favorable de ces sites donne à ce matériau un caractère aussi bien basique qu'acide. La déformation de la structure apatitique de base par la présence de certains métaux rend ce matériau généralement plus actif que les apatites de synthèse. A titre d'exemple, la condensation du benzaldéhyde avec le malononitrile, réalisée dans l'eau, conduit à l'alcène correspondant avec des rendements plus élevés lorsqu'on utilise NP comme catalyseur en comparaison avec la fluorapatite (FAP), l'hydroxyapatite (HAP) ou le phosphate tricalcique (PTC) [9] (Tableau 3).



Schéma 7

**Tableau 3.** Comparaison de l'activité catalytique de NP, FAP, HAP et PTC dans la condensation de Knoevenagel dans l'eau.

Produit*	Catalyseur	NP	HAP	FAP	PTC
 1a	Rt (%)	89	73	48	52

\* Produit obtenu par condensation à la température ambiante, après 30 min de réaction dans l'eau.

Afin d'apprécier l'activité catalytique des phosphates, dans cette réaction, nous l'avons comparée aux résultats de la littérature (Tableau 4). Même si les conditions opératoires diffèrent d'un exemple à l'autre, nous pouvons apprécier facilement la supériorité des phosphates et notamment du phosphate dopé ou modifié.

**Tableau 4.** Comparaison de la synthèse du composé 1a par action de différents catalyseurs.

Catalyseur	Rt/% (Temps/min)	Référence
PN	98 (30)	Ce travail
KF/PN	82 (3)	
Na/PN	96 (1)	
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86 (180)	
AlPO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 (15)	[10]
MgO	94 (5)	[11]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96 (3)	[12]
		[13]

Le phosphate naturel et ses dérivés, que nous avons préparés, ont permis la synthèse de nombreux produits dont une grande partie est connue par ses activités biologiques ou industrielles [14-48]. Le schéma 8 rassemble les types de réaction qui ont été catalysées par ces phosphates. Des exemples de produits, à haute valeur ajoutée, obtenus par action catalytique des phosphates sont montrés dans les schémas 9 et 10.

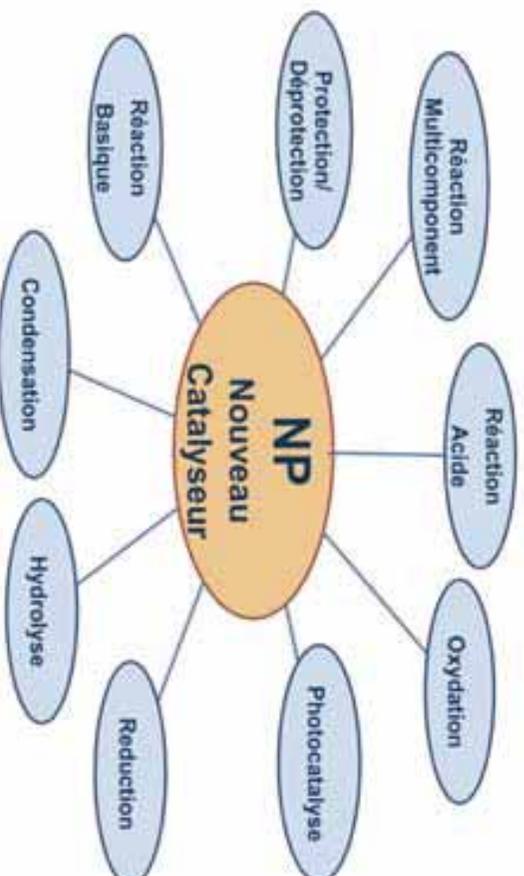


Schéma 8

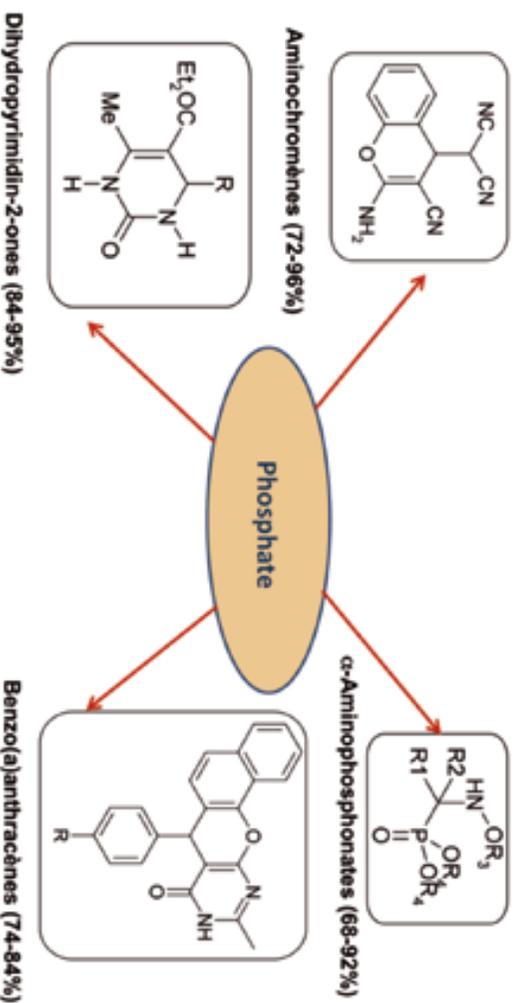


Schéma 9

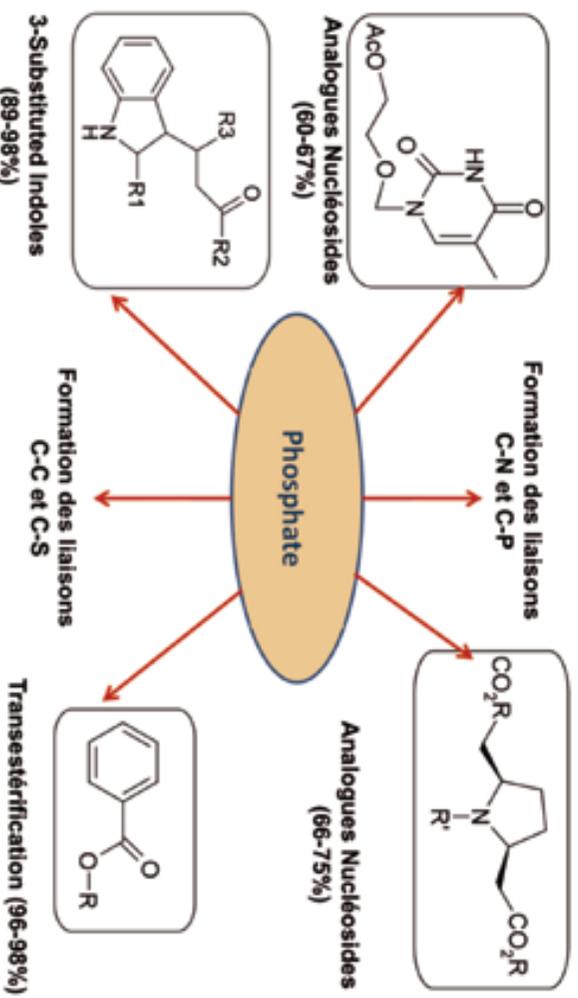


Schéma 10

Une autre application très intéressante du phosphate naturel est son utilisation dans la photocatalyse [47]. Le dopage de NP par le titane, en utilisant la méthode sol/gel conduit au catalyseur désiré. L'étude de l'effet du chauffage, l'agitation mécanique, des microondes et des ultrasons a permis de montrer le rôle positif joué par NP dans l'oxydation de l'isopropanol (Schéma 11).

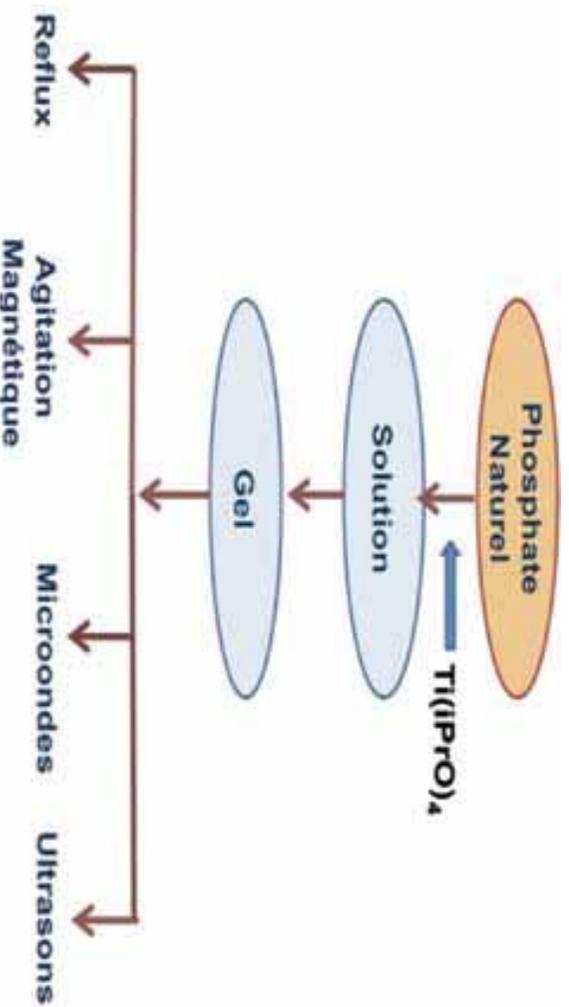


Schéma 11

Généralement, la porosité et les effets de surface sont des caractéristiques fondamentales pour un catalyseur hétérogène. En effet, l'une des étapes clés du processus catalytique est l'adsorption des réactifs sur la surface du solide. Pour cela, un certain nombre de catalyseurs sont connus aussi pour être efficaces en tant que matrice solide permettant l'adsorption des polluants métalliques ou organiques. Ainsi, nous avons utilisé le phosphate naturel seul ou activé pour dépolluer les eaux chargées en métaux lourds ou en colorant. Cette procédure a été appliquée aussi aux rejets miniers de l'industrie du phosphate (Schéma 12). Les résultats obtenus sont très satisfaisants et montrent que le phosphate marocain peut être valorisé aussi dans ce domaine [49-51]. A titre d'exemple, NP permet la sorption du plomb à partir d'une solution aqueuse avec une capacité supérieure à 85 mg de Pb par g de NP, ce qui correspond à un bon résultat en comparaison avec la littérature (Tableau 5)

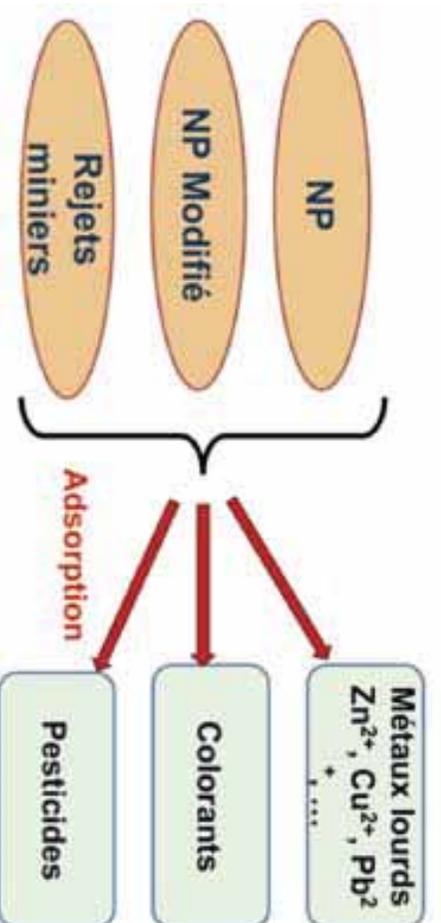


Schéma 12

Tableau 5. Comparaison avec la littérature de la capacité d'adsorption du Pb par NP.

Matériau	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
Phosphate activé	155,04	Ce travail
NP	86,06	
Biomasse séchée	25,22	[52]
Sago waste	46,64	[53]
Zéolite	70,58	[54]
Peat	103,07	[55]
Rhizopus nigricans	166	[56]

#### 4. Perspectives

De nombreux travaux de recherche mettant en jeu NP sont actuellement en cours de réalisation, par un groupe marocain spécialisé dans la valorisation du phosphate naturel. Ce groupe est constitué de laboratoires et équipes appartenant à plusieurs institutions (Faculté des Sciences Ben M'Sik Casablanca (Prof. Saïd SEBTD), Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia (Prof. Mohamed ZAHOUJLY), Faculté des Sciences Semlalia (Prof. Hassan Bihl LAZREK) et INANOTECH (Dr. Abderrahim SOLHY). Bien évidemment, nous entretenons des collaborations spécifiques avec des laboratoires au niveau international afin de développer et d'approfondir les connaissances dans ce domaine. Le schéma 13 représente les différentes thématiques et applications du phosphate marocain dont une grande partie est en cours de finalisation.

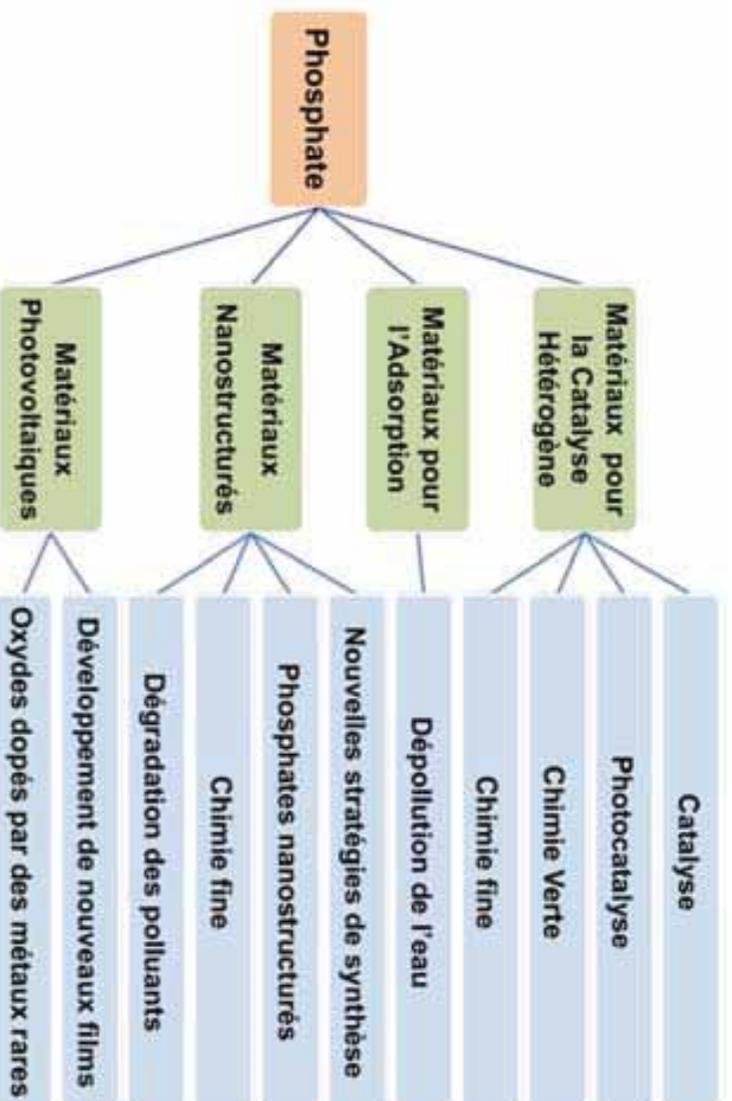


Schéma 13

## Conclusion

Le phosphate naturel marocain a été utilisé avec succès, pour la première fois, en tant que nouveau catalyseur performant. La préparation de nouveaux supports ou catalyseurs à base de phosphate naturel a permis l'émergence d'une nouvelle famille de nouveaux matériaux très performants dont l'activité est égale ou supérieure à celle des catalyseurs les plus connus actuellement. Ainsi, ces catalyseurs peuvent concurrencer, très favorablement, les meilleurs catalyseurs du moment tels que la silice, l'alumine ou les argiles et ceci dans de nombreuses synthèses organiques. D'autre part, vu que le phosphate naturel a montré son efficacité dans des procédés propres qui intègrent parfaitement le protocole de la chimie verte, sachant qu'il possède une grande stabilité thermique et qu'il peut être recyclé facilement, on peut considérer que le phosphate naturel est un ami de l'environnement.

## Références

- [1] J.C. Elliott, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry" Elsevier, Amsterdam London New-York, Tokyo (1994).
- [2] J.M. Hughes, M. Cameron, K.D. Crowley, *Am. Mineral* 76 (1991) 1857.
- [3] N. Leroy, E. Bres, *Eur. Cells Mater.* 2 (2001) 36.
- [4] B. Perdikatsis, *Mat. Sci. Forum* 79/82 (1991) 809.
- [5] K. Parida, J. Das, *J. Mol. Catal. A* 151 (2000) 185.
- [6] A. Saber, Mémoire de CEA, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca (1991).
- [7] A. Rihhil, Mémoire de CEA, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca (1992).
- [8] S. Sebtı, A. Saber, A. Rihhil, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 9399.
- [9] S. Sebtı, M. Zahouily, H.B. Lazrek, J.A. Mayoral, D.J. Macquarrie, *Curr. Org. Chem.* 12 (2008) 203.
- [10] J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando, T. Hanbafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, (1983) 1885.
- [11] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 5195.
- [12] H. Moison, F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron* 43 (1987) 537.
- [13] F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4927.
- [14] S. Sebtı, A. Rihhil, A. Saber, M. Laghrissi, S. Boulaajaj, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 3999.
- [15] S. Sebtı, A. Rihhil, A. Saber, N. Hanafi, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 6555.
- [16] S. Sebtı, A. Rihhil, A. Saber, *Chem. Lett.* 8 (1996) 721.
- [17] S. Sebtı, H. Boukhal, N. Hanafi, S. Boulaajaj, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 6207.
- [18] H.B. Lazrek, A. Rochdi. Y. Kabbaj, M. Taourirte, S. Sebtı, *Synth. Commun.* 28 (1999) 1057.

- [119] S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir, S. Boulaajaj, J.A. Mayoral, J.M. Fraile. A. Kossir, H. Oumimoun, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 7953.
- [120] A. Alahiane, A. Rochdi, M. Taourite, N. Redwane, S. Sebti, H.B. Lazrek, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 3579.
- [121] J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, S. Sebti, R. Tahir, *Green Chem.* 3 (2001) 271.
- [122] Y. Abrouki, M. Zahouily, A. Rayadh, B. Bahlaouan, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 8951.
- [123] S. Sebti, A. Solhy, A. Smahi, H. Oumimoun, *Catal. Commun.* 3 (2002) 335.
- [124] S. Sebti, A. Smahi, A. Solhy, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 1813.
- [125] D.J. Macquarrie, R. Nazih, S. Sebti, *Green Chem.* 4 (2002) 56.
- [126] S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir, A. Smahi, S. Boulaajaj, J.A. Mayoral, J.I. Garcia, J.M. Fraile, A. Kossir, H. Oumimoun, *J. Catal.* 213 (2003) 1.
- [127] M. Zahouily, B. Bahlaouan, A. Solhy, S. Sebti, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78 (2003) 129.
- [128] A. Alahiane, A. Rochdi, M. Taourite, N. Redwane, S. Sebti, J.W. Engels, H.B. Lazrek, *Nucleos. Nucleot. Nucl.* 22 (2003) 109.
- [129] A. Rochdi, M. Taourite, N. Redwane, S. Sebti, J.W. Engels, H.B. Lazrek, *Nucleos. Nucleot. Nucl. Acids* 22 (2003) 679.
- [130] M. Zahouily, M. Salah, B. Bahlaouan, A. Rayadh, A. Houmam, E.A. Hamed, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.* 60 (2004) 1631.
- [131] M. Zahouily, B. Bahlaouan, M. Aadil, A. Rayadh, S. Sebti, *Org. Process Res. Dev.* 8 (2004) 275.
- [132] M. Zahouily, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4135.
- [133] H. El Badaoui, F. Bazi, S. Tamani, S. Boulaajaj, M. Zahouily, H.B. Lazrek, S. Sebti, *Synth. Commun.* 35 (2005) 2561.
- [134] M. Zahouily, H. Charki, Y. Abrouki, B. Mounir, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Lett. Org. Chem.* 2 (2005) 354.
- [135] M. Zahouily, A. Mezdar, J. Rakik, A. Elmaksoudi, A. Rayadh, S. Sebti, *J. Mol. Catal. A* 233 (2005) 43.
- [136] H.B. Lazrek, M. Taourite, A. Rochdi, N. Redwane, D. Ouzebila, L. Baddi, S. Sebti, J. Vasseur, *Nucleos. Nucleot. Nucl. Acids* 24 (2005) 1093.
- [137] S. Sebti, A. Saber, A. Rhibil, R. Nazih, R. Tahir, *Appl. Catal. A* 206 (2006) 217.
- [138] F. Bazi, H. Elbadaoui, S. Tamani, S. Sokori, A. Solhy, D.J. Macquarrie, S. Sebti, *Appl. Catal. A* 1301 (2006) 211.
- [139] M. Zahouily, B. Bahlaouan, Y. Abrouki, M. Salah, O. Bahlaouan, A. Rayadh, M. Aadil, S. Sebti, *J. Chem. Res.* 6 (2006) 34.
- [140] M. Zahouily, A. Mezdar, A. Elmaksoudi, B. Mounir, A. Rayadh, S. Sebti, H.B. Lazrek, *ARKIVOC* (ii) (2006) 31.

- [41] R. Tahir, K. Banert, S. Sebti, Appl. Catal. A 298 (2006) 261.
- [42] F. Bazi, H. El Badaoui, S. Sokori, S. Tamani, M. Hamza, S. Boulaajaj, S. Sebti, Synth. Commun. 36 (2006) 1585.
- [43] M. Zahouily, A. Elmakssoudi, A. Mezdar, A. Rayadh, S. Sebti, Catal. Commun. 8 (2007) 225.
- [44] M. Zahouily, B. Mounir, H. Cherki, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 182 (2007) 1203.
- [45] H.B. Lazrek, L. Baddi, M. Smietana, J.J. Vasseur, S. Sebti, M. Zahouily, Nucleos. Nucleot. Nucl. Acids 27 (2008) 1107.
- [46] M. Dakkach, Y. Mahha, A. Atlamsani, S. Sebti, Phys. Chem. News 44 (2008) 80.
- [47] L. Baddi, M. Smietana, S. Sebti, J.J. Vasseur, H.B. Lazrek, Lett. Org. Chem. 7 (2010) 196.
- [48] J. Hidalgo-Carrillo, J. Sebti, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, S. Sebti, F.J. Urbano, J. Colloid Interf. Sci. 344 (2010) 475.
- [49] A. Akil, M. Moufih, S. Sebti, J. Hazard. Mater. 112 (2004) 183.
- [50] M. Moufih, A. Akil, S. Sebti, J. Hazard. Mater. 119 (2005) 183.
- [51] M. Moufih, A. Akil, N. Jahroud, M. Gourai, S. Sebti, Hydrometallurgy 81 (2006) 219.
- [52] G. Yan, T. Viraraghavan, Water Res. 37 (2003) 4486.
- [53] S.Y. Quek, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Water SA 24 (1998) 251.
- [54] R. Shawabkeh, A. Al-Harashsh, M. Hami, A. Khlafat, Fuel 83 (2004) 981.
- [55] B. Chen, C.M. Hui, G. McKay, Water Res. 35 (2001) 3345.
- [56] Z.R. Holan, B. Volesky, Appl. Biochem. Biotechnol. 53 (1995) 133.

**Pr. Tijani BOUNAHMIDI (Modérateur)**

Merci Pr. Sebti pour cet exposé qui traite de la problématique du développement d'un nouveau catalyseur à base de phosphate marocain. Vous avez décrit toute la démarche, les difficultés rencontrées, les limitations pour la mise sur le marché de ce nouveau catalyseur; ces travaux de laboratoire méritent d'aller au banc d'essais et d'être testés sur le terrain. Vous êtes sur une voie de chimie verte, domaine très intéressant pour la recherche et l'innovation et donc pour l'économie nationale. Il serait intéressant de tirer quelques leçons à travers cette séance sur la façon de développer cette chimie fine au niveau de la formation : est-ce qu'on en fait suffisamment, est-ce qu'on forme nos ingénieurs de génie des procédés dans cette démarche d'ingénierie fine et comment pour permettre à notre pays de développer de nouvelles technologies.

Nous allons maintenant passer à la séance de débat et y consacrer une trentaine de minutes.

## DISCUSSION

**Pr. Ahmed BOUHAOUSS** (Faculté des Sciences - Rabat)

J'ai deux remarques pour le Pr. Assobhei qui nous a donné des chiffres qui datent de 2002 sinon avant. Je me demande si ces chiffres n'ont pas été actualisés depuis ?

Concernant l'impact des pesticides sur l'écosystème, Personnellement, ayant beaucoup travaillé depuis 25 ans sur les pesticides, je dis que toutes les nappes sont contaminées et malheureusement les résidus sont plus dangereux puisqu'ils ont une demi-vie beaucoup plus longue que les molécules mères. Les problèmes dus aux pesticides ne peuvent pas être évités puisqu'on doit les utiliser, mais c'est surtout la question d'entreposage qui pose problème. Je crois qu'il y a du nouveau concernant les produits phytosanitaires, c'est ce qu'on essaie d'appliquer actuellement avec les bio-pesticides du fait que l'utilisation des organochlorés et des organophosphorés commence déjà à être abandonnée dans certains pays.

Je voudrais également m'adresser au Pr. Sebtî pour dire que je suis réticent quant à l'utilisation du phosphate comme catalyseur. Le phosphate naturel est une roche sédimentaire qui contient pratiquement tous les éléments du tableau de Mendeleiev dont des métaux lourds (cadmium) et des éléments radioactifs. Je vois mal comment on peut l'utiliser. Il y a beaucoup de travaux qui ont été faits sur les apatites synthétiques. Pouvez-vous nous éclairer sur la méthode de lavage et d'analyse des résidus ainsi que le mécanisme d'action de votre catalyseur? Merci.

**M. Mohamed BENJELLOUN** (Directeur de Société d'Ingénierie, Casablanca)

Si vous permettez, j'ai deux questions :

La première pour le Pr. Dal Pont sur les procédés et le génie des procédés. Est-ce que l'optimisation d'un procédé industriel plus un management de la maintenance industrielle permet un développement durable sans impact sur l'environnement.

Quant aux rejets ou les déchets solides, il y a des méthodes très simples à mettre en œuvre au niveau des digues pour assurer une certaine étanchéité. Autre question que vous avez soulevée dans votre exposé concerne le fait que l'OCP ne peut pas implémenter beaucoup de résultats de recherche, cela est dû au manque d'une vraie ingénierie industrielle ou génie des procédés à l'échelle nationale.

**Pr. Ah BOUKHARI** (Membre correspondant, CITTT)

Tout d'abord, je tiens à remercier les trois intervenants qui ont pris la parole lors de cette première partie du panel sur «la chimie verte et le développement durable». J'avais beaucoup de questions à poser, mais M. le Pr. Ahmed Bouhouss les a vraiment traitées avant moi, je vais donc restreindre mon intervention. Le Pr. Assobhei a développé les problèmes inhérents à la chimie et l'agrochimie et les problèmes du développement mais aussi l'augmentation de la population mondiale qui va encore être plus dans 40-50 ans. Actuellement, on voit apparaître les produits bio dont nous connaissons les rendements; c'est ce qui est demandé actuellement par le grand public que ce soit dans les pays très développés ou des pays en développement. Alors, et c'est là ma question, comment joindre une grande productivité et avoir un caractère bio des produits agro-alimentaires tout en préservant l'environnement? Ce qui nous paraît difficile à gérer.

J'ai une autre question pour M. Sebtî, que je tiens aussi à féliciter pour ce travail sur la catalyse à l'aide des produits naturels. Je ne comprends pas. Il était tout le temps admis que la surface spécifique joue un rôle important dans la catalyse. Est-ce qu'il y a

d'autres facteurs qui entrent en action pour que la surface spécifique n'intervienne pas beaucoup? Est-ce que ce sont les impuretés qui montrent que cette surface spécifique n'a pas beaucoup d'importance? Ou bien c'est carrément un bouleversement, ce qui peut être gênant pour les gens du domaine et pour les utilisateurs. Comment sont préparés vos échantillons? Vous avez parlé aussi du retraitement du catalyseur, ça dépend aussi de la température, vous pouvez changer la composition ou créer des micro-domaines de composition. Vous pouvez aussi changer les surfaces spécifiques. Qu'en est-il quand on part dans ce sens-là et qu'on ces traitements pour les catalyseurs? Merci.

**Pr. Mahfoud ZIYAD** (Membre correspondant, CITT)

J'ai juste une petite question pour le Pr. Sebt. Quand vous faites de la photosensibilisation, vous mettez du PO2 sur votre NP, je ne vois pas quel est le rôle de NP parce qu'il a une surface souple. Merci.

**Pr. Jean-Pierre DAL PONT** (Président de la Société Française de Génie des Procédés)

Aujourd'hui, des nouveaux concepts d'ingénierie regroupent ce que j'ai appelé tout-à-l'heure FMDS. Il y a quelques années, on se limitait à la sécurité d'approche déterministe. La fiabilité, c'est l'absence de pannes. La maniabilité, c'est justement concevoir l'installation pour qu'elle soit réparée plus facilement. La disponibilité, c'est le temps que vous pouvez espérer que l'installation soit en service. La robustesse, c'est ce concept d'avoir une installation qui vous permet de placer de la confiance dans votre système, autrement dit c'est l'aptitude de résister à l'attaque extérieure. La résilience, c'est l'aptitude à résister à un impact (coupure d'électricité par exemple). L'optimisation, c'est de bien de prendre tout ça en compte.

**Pr. Omar ASSORBHEI** (Membre correspondant, CTETM)

Par rapport à la question du Pr. Bouhouss concernant l'impact des pesticides sur la qualité des écosystèmes, il n'y a pas beaucoup d'études publiées; il y a des études qui ont été réalisées, mais qui sont restées des documents internes à certains départements ministériels. Pour ce qui est des biopesticides, c'est un marché nouveau et qui est très prometteur. En ce qui concerne l'entreposage des pesticides, il n'y a pas pour le moment de réglementation spécifique au Maroc.

En réponse au Pr. Boukhari, l'agriculture biologique n'est pas une solution de masse. C'est vrai qu'elle se développe progressivement dans de nombreux pays et que plus en plus de surface agricole utile lui est dédiée, mais ça reste un luxe pour une certaine catégorie de consommateurs. Pour nourrir la majorité de la population humaine il n'y a pas d'autre alternative, pour l'instant, à l'agrochimie.

**Pr. Said Sebt** (Professeur à l'Université Hassan II Mohammedia-Casablanca, Maroc)

Je vais essayer de répondre très rapidement au Pr. Bouhouss. Le phosphate naturel brut subit un traitement avant son utilisation en catalyse. Les argiles sont éliminées par un lavage à l'eau suivi d'une séparation granulométrique (fraction inférieure à 100 micromètre). Les carbonates et la matière organique sont éliminés par calcination et la chaux formée lors de la calcination est éliminée par lavage. Ce traitement est réalisé afin d'obtenir un matériau dont la réactivité est reproductible. La grande partie des métaux lourds présents dans le phosphate naturel ne peut être éliminée par lavage du fait que ces métaux sont imbriqués dans la matrice du phosphate. L'analyse de l'eau de lavage du phosphate utilisé dans la catalyse ne montre aucune présence des métaux lourds.

Pr. Boukhari a parlé de surface spécifique. En effet, il est bien connu que la catalyse hétérogène nécessite une grande surface spécifique. Dans notre cas, le phosphate naturel utilisé a donné de très bons résultats malgré sa très faible surface spécifique. Nous avons plusieurs théories pour expliquer ce phénomène mais nous n'avons aucune preuve scientifique pour l'instant. D'autre part, lorsque nous avons broyé NP pour augmenter sa surface spécifique, le rendement de la réaction a été amélioré.

Le Pr. Mahfoud Ziyad a fait allusion au titane et au rôle du phosphate naturel pour la réaction photochimique. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) utilisé seul donne de bons résultats dans la catalyse de la réaction photochimique étudiée mais il ne peut pas être régénéré facilement. Par contre, si on utilise  $\text{TiO}_2$  avec le phosphate naturel, le nouveau catalyseur obtenu peut être réutilisé, ceci est déjà un gain en soi. On observe aussi un effet synergique entre NP et  $\text{TiO}_2$ , ce qui conduit à une amélioration du rendement de la réaction en comparaison avec l'action de l'oxyde de titane seul.



**PANEL II**  
**CHIMIE ET SANTÉ**



## PANEL II

### CHIMIE ET SANTÉ

*Moderateur : Pr. Taieb Chkili*

*Membres du Panel : Pr. Jean-Pierre Majoral, Pr. El Mokhtar Essassi,  
Dr. Bernard Meunier*

#### **Moderateur :**

Pr. Taieb Chkili, Membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,  
Professeur à l'Université Mohamed V-Souissi, Rabat, Maroc



#### **Membres du Panel :**

Pr. Jean-Pierre Majoral, Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (CLL), Toulouse, France



Pr. El Mokhtar Essassi, Membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,  
Professeur à l'Université Mohamed V-Agdal, Rabat, Maroc



Dr. Bernard Meunier, Président Directeur Général de PALUMED,  
Membre de l'Académie des Sciences, France



**Pr. Taieb CHKILI** (modérateur)

Monsieur le Secrétaire perpétuel,

Monsieur le Chancelier,

Chers collègues,

Mesdames et Messieurs,

Nous allons consacrer la fin de cet après-midi au panel intitulé «Chimie et santé». Je crois que je n'apporte rien de nouveau en disant que la chimie était souvent considérée comme source de nombreux ennuis et de maladies pour l'homme et ceci à la faveur d'épisodes divers. Rappelons simplement le douloureux épisode de la thalidomide, la tragique question de l'amiante et plus récemment le problème du Mediator, sans parler d'accidents de l'industrie chimique tel que le drame de Sevezo, de Gopal, ou d'AZT. Ainsi, la chimie mobilise les medias, elle alarme les opinions et suscite les inquiétudes les plus diverses quant à ses retombées sur la santé. Or, s'il est vrai que la chimie a favorisé le développement de dépendance à l'égard de certaines substances : les hallucinogènes, les produits stupéfiants, les excitants, elle est au fait au cœur de la plupart des innovations du monde moderne et joue un rôle essentiel dans la qualité de notre vie et de notre bien-être.

Chimie et santé constituent en effet un véritable couple, un couple au service de notre bien-être. Leur synergie contribue à une meilleure contribution au fonctionnement normal et pathologique du vivant, à la chaîne moléculaire et aide à saisir les interactions subtiles entre les composantes auxquelles se rattachent toutes les fonctions de la vie. Pierre Potier, qui est le père de la «nouvelle vie», disait que la chimie est à la biologie ce que le solfège est à la musique. Mais la chimie est encore plus que cela, c'est elle qui a permis non seulement de comprendre le vivant mais aussi de concevoir des stratégies de prévention, de traitement de l'eau, de stérilisation d'instruments et de locaux, etc...

C'est un fait aujourd'hui si nous sommes en meilleure santé et que nous vivons 12 ans de plus qu'il y a 50 ans, c'est en partie dû aux innovations de l'industrie chimique. Elle a permis le développement des moyens de plus en plus sophistiqués pour diagnostiquer précocement les affections qu'elles soient microbiennes, dégénératives, métaboliques, cancéreuses, ou encore génétiques ou environnementales, et ceci grâce à l'imagerie, aux tests et marqueurs biologiques ainsi qu'au génie génétique.

Grâce à la chimie, nous sommes également en mesure d'élaborer des stratégies thérapeutiques spécifiques, de plus en plus efficaces et de moins en moins nocives, et de poser certaines prescriptions prédictives. Aujourd'hui, la chimie s'attaque à de nouveaux défis : maladies neuro-génétiques, cancer et dégénérescence. Elle fournit à l'industrie des molécules naturelles ou synthétiques, capables d'inhiber ou de renforcer certaines activités biologiques. Elle ouvre également des perspectives nouvelles, grâce aux nanotechnologies, biotechnologies, nano-médicaments ou médicaments personnalisés à la thérapie génique. Ainsi, l'apport de l'industrie chimique, et des innovations auxquelles elle donne lieu, est totalement à l'origine de prothèses de plus en plus complexes, d'implants sophistiqués, d'organes de remplacement fabriqués à partir de nouveaux matériaux.

Pour illustrer ces apports de la chimie à la santé, nous allons donner la parole successivement à :

- Monsieur le professeur Jean-Pierre Majoral, directeur de recherche au Laboratoire de Chimie et de Coordination à Toulouse en France.
- Monsieur le professeur El Mokhtar Essassi, membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques et professeur à l'Université Mohammed V-Agdal, Rabat.
- Monsieur le professeur Bernard Meunier, Président Directeur-Général de PALUMED et membre de l'Académie des Sciences de France.

Je vais tout de suite donner la parole à M. le Pr. Jean-Pierre Majoral qui va nous traiter le sujet : Les dendrimères phosphorés et leurs applications - illustration de l'apport de la chimie en biomédecine et science des matériaux.



## LES DENDRIMÈRES PHOSPHORÉS ET LEURS APPLICATIONS: ILLUSTRATION DE L'APPORT DE LA CHIMIE EN BIOMÉDECINE ET SCIENCE DES MATÉRIAUX

*Pr. Jean Pierre MAJORAL*

*Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS 205  
Route de Narbonne, 31077-TOULOUSE Cedex 4 France  
et INANOTECH (MASCIR), Avenue de l'Armée  
Royale, Al Irfane-Rabat, Maroc*



On ne mentionnera jamais assez le rôle clé de la recherche fondamentale dans le développement de nos sociétés : la prise de risque nécessaire qu'elle doit entraîner amène à des découvertes dont les effets se font sentir quelquefois plusieurs dizaines d'années après les premiers résultats obtenus. Nul ne pouvait imaginer, même pas les pionniers dans le domaine des dendrimères, que ces macromolécules allaient connaître un développement aussi important quelques décades après la première publication concernant la synthèse de l'une d'entre elles. En effet, le nombre de publications et brevets, par an, est passé de 20 en 1992 à près de 1800 en 2009 ! Leurs propriétés et applications dans de très nombreux domaines, allant de la biologie/médecine à la science des matériaux sans oublier la catalyse, en sont certainement responsables.

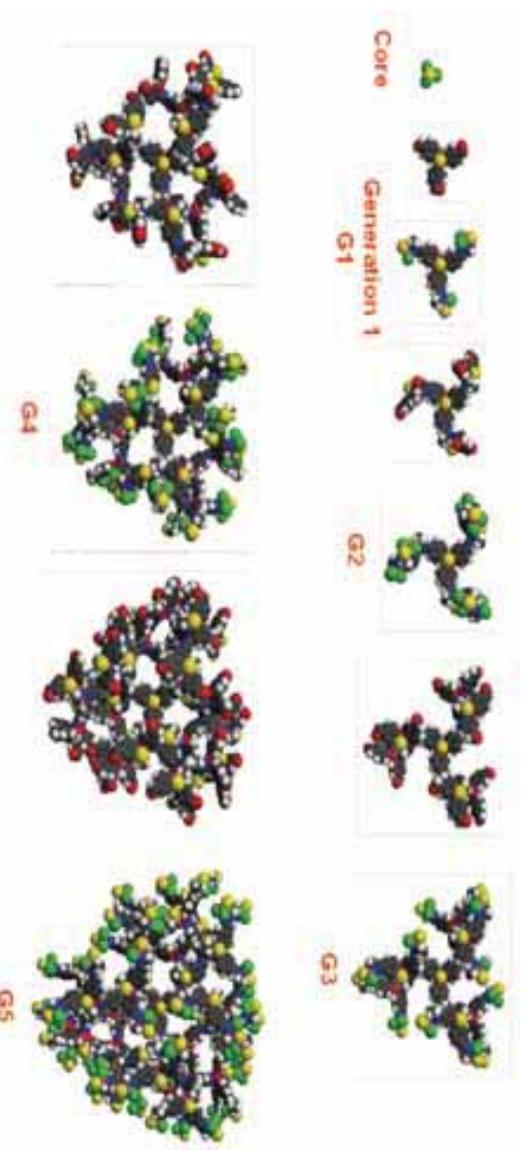
L'idée de «ramification» est présente à toutes les échelles dans la nature, de la ramure des arbres à la structure des neurones mais pas à l'échelle moléculaire. Ce concept a d'abord été développé par Flory [1] au milieu du siècle précédent, avant que Vögtle le concrétise en 1978 [2], puis que Tomalia crée le mot «dendrimer» [3].

Mais avant tout, que sont ces objets chimiques? Comment peut-on les définir?

Les dendrimères sont des macromolécules hyper-ramifiées (arborescentes), à structure répétitive parfaitement définie et hautement fonctionnalisée. Ils sont synthétisés étape par étape («couche après couche»), ce qui permet un contrôle parfait de leur structure. La Figure 1 montre la modélisation moléculaire d'une famille de dendrimères phosphorés que nous avons synthétisée. Chaque étape permettant de multiplier le nombre de fonctions terminales crée une génération (notée G), il nous faut 2 étapes (quantitatives) pour créer

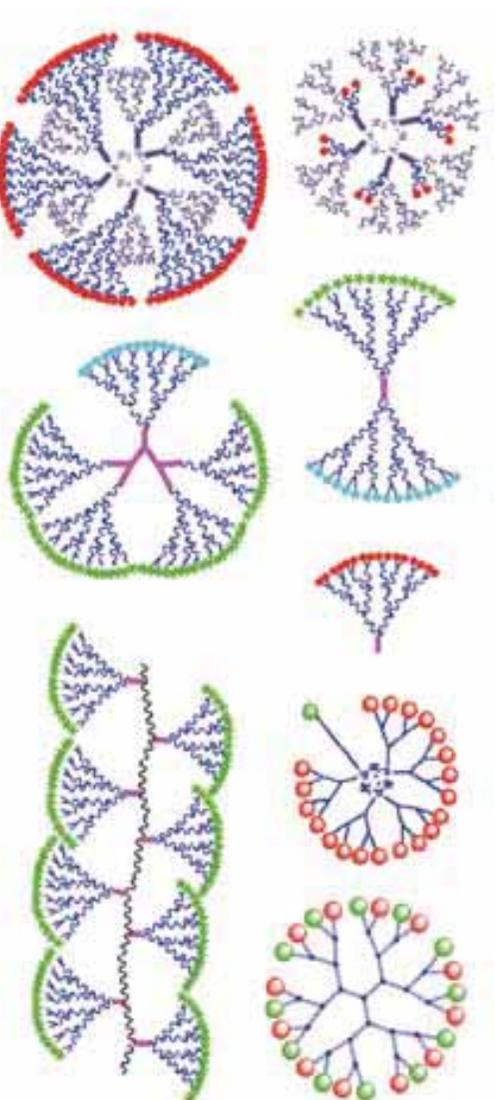
une nouvelle génération. C'est la présence de très nombreuses fonctions chimiques terminales, facilement accessibles et donc facilement modifiables, qui constitue le principal attrait des dendrimères et leur confère des propriétés uniques.

### Molecular modeling



**Figure 1.** Modélisation moléculaire d'une série de dendrimères phosphorés, montrant l'accroissement de taille en fonction de la génération.

Quel est notre apport dans ce domaine? Notre première publication sur le sujet date de 1994 [4]; nous avons proposé une méthode de synthèse de dendrimères particulièrement performante puisqu'elle a permis d'obtenir la génération 12, qui est encore aujourd'hui la plus haute génération de dendrimères à structure définie. Notre équipe fait donc partie des pionniers dans le domaine des dendrimères et a constamment accru son activité depuis cette date. C'est ainsi que nous avons mené à bien de très nombreuses synthèses non seulement de dendrimères phosphorés mais également de systèmes macromoléculaires dendritiques, ceci grâce à la grande réactivité offerte par la chimie du phosphore, élément clé de nos dendrimères. La Figure 2 illustre la diversité des structures dendritiques élaborées [5].



**Figure 2.** Quelques exemples de structures dendritiques que nous avons synthétisées.

Il est à noter que ces dendrimères phosphorés possèdent des propriétés de rigidité et d'hydrophobie de la structure interme qui les différencient de la plupart des autres types de dendrimères. La Figure 3 résume les applications principales de nos dendrimères que nous illustrerons par quelques exemples choisis non seulement pour leur diversité thématique mais également parce qu'ils ont été développés à diverses interfaces grâce à des collaborations avec des partenaires essentiellement académiques pour le moment aux compétences complémentaires aux nôtres. Certaines de ces applications sont aussi développées dans d'autres laboratoires avec d'autres types de dendrimères, en particulier dans le domaine des sciences de la vie; mais certaines sont spécifiques aux dendrimères phosphorés

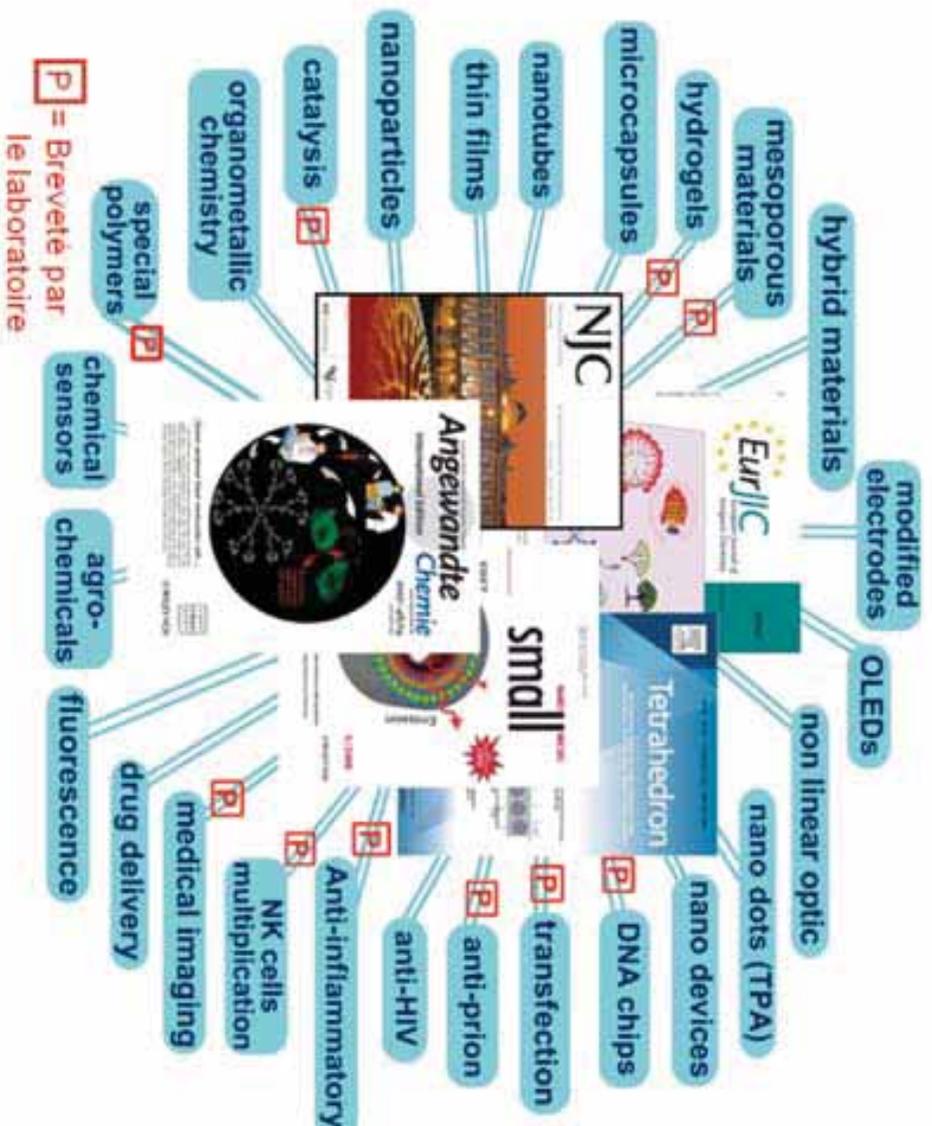
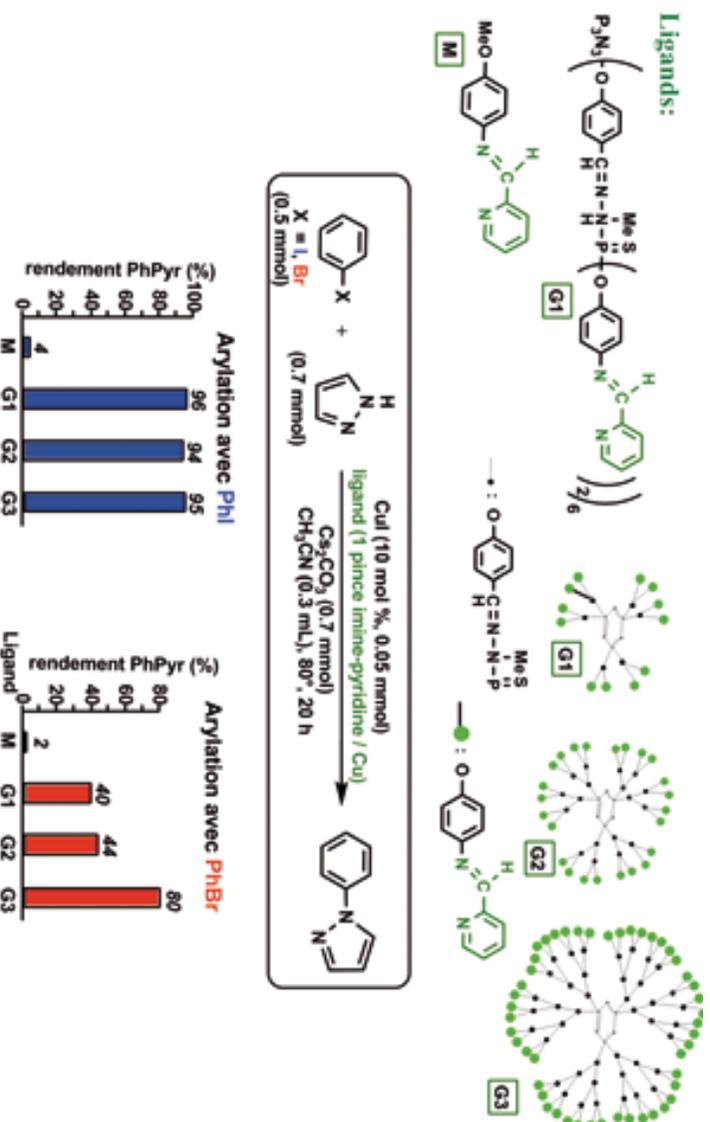


Figure 3. Quelques domaines d'application des dendrimères phosphorés

### Dendrimères et Catalyse

Les dendrimères offrent les avantages à la fois de la catalyse homogène (ils sont solubles dans de nombreux solvants y compris l'eau, facilement adaptables) et de la catalyse hétérogène (ils sont facilement récupérables et réutilisables grâce à leurs dimensions : quelques nanomètres contre quelques angströms pour la plupart des produits). Dans certains cas, on peut observer un effet de synergie entre les différents sites catalytiques qui sont d'autant plus proches les uns des autres que la génération du dendrimère augmente. Les dendrimères phosphorés ont été utilisés en catalyse énantiosélective, en catalyse en milieu aqueux, avec des métaux peu coûteux et non (ou moins) toxiques.

A titre d'exemple, un effet dendritique très marqué a été observé pour le couplage du pyrazole par une catalyse au cuivre (collaboration avec M. Taillefer, ENSC Montpellier). Dans ce cas, le catalyseur monomère est quasiment inactif, alors qu'il devient très actif lorsqu'il est lié à un dendrimère et d'autant plus actif que la génération est élevée [61] (Figure 4).



**Figure 4.** Un exemple d'utilisation des dendrimères en catalyse, montrant un effet dendritique positif (augmentation de l'efficacité de la catalyse avec l'accroissement de la génération du dendrimère, pour une même quantité de Cu).

## Dendrimères et Diagnostique

La demande exponentielle de diagnostics liée à l'évolution de nos modes de vie et alimentaire, impose d'innover dans la production quantitative de tests. La conception d'outils et de méthodes dédiés au diagnostic médical, vétérinaire, environnemental et agroalimentaire représente donc un défi important pour notre société.

### Puces à ADN

Les dendrimères phosphorés peuvent être utilisés pour recouvrir et fonctionnaliser des surfaces afin de permettre l'immobilisation de biomolécules, démontrant trois avantages par rapport aux chimies de fonctionnalisation existantes : augmentation de la densité de sondes par unité de surface, accessibilité de l'échantillon aux sondes avec une hybridation en 3D et non en 2D, diversité des fonctions réactionnelles portées par les dendrimères qui permettent l'immobilisation de tout un large spectre de biomolécules (ADN, protéines, sucres) et même de cellules. Une des techniques utilisées consiste en une aminosilansation préalable d'une surface de verre; sur les fonctions  $\text{NH}_2$  ainsi greffées vont se condenser les fonctions aldéhydes de nos dendrimères. Sur les fonctions aldéhydes restantes peuvent être greffés des oligonucléotides ou fragment d'ADN simple brin. En utilisant les réactions d'hybridation avec un oligonucléotide ayant les fonctions strictement complémentaires et marqué par fluorescence, on réalise une puce à ADN (Figure 5) (collaboration avec

J.M. François, INSA Toulouse, B. Meunier LCC, Toulouse). Ces « dendripuces » sont particulièrement sensibles (détection au picomolaire  $10^{-12}$ M), très stables et réutilisables sans perte des propriétés [7].

Une start-up dédiée à la production de biopuces à diagnostic à été créée en juin2009 en association avec J.M. François et R. Fabre. Les applications visées concernent plusieurs domaines :

- *Medical* : infections pulmonaires, infection du parodonte, infections urinaires, pronostic de risque du cancer du sein,
- *Sécurité alimentaire* : identification de bactéries pathogènes
- *Sécurité environnementale* : identification de légionelles

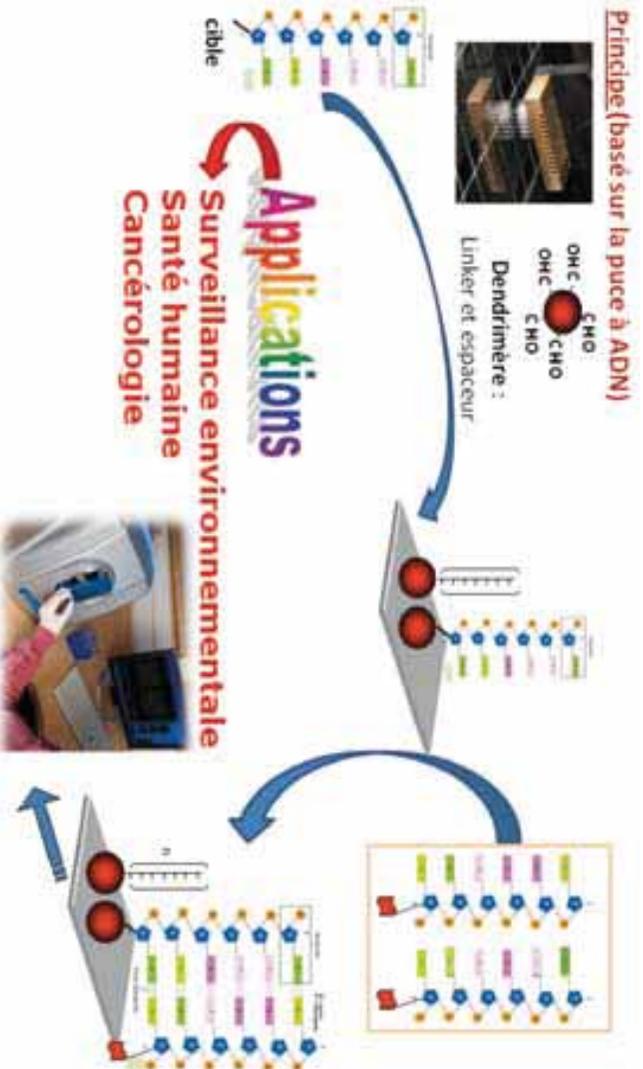


Figure 5. Principe d'une puce à ADN élaborée à partir de dendrimères

D'autres méthodes de dépôts plus sophistiquées mettant en œuvre des dendrimères polycationiques et polyanioniques permettent de proposer de nouveaux agents de diagnostic extrêmement performants (détection au niveau atomolaire :  $10^{-18}$ ) (Fig 6).

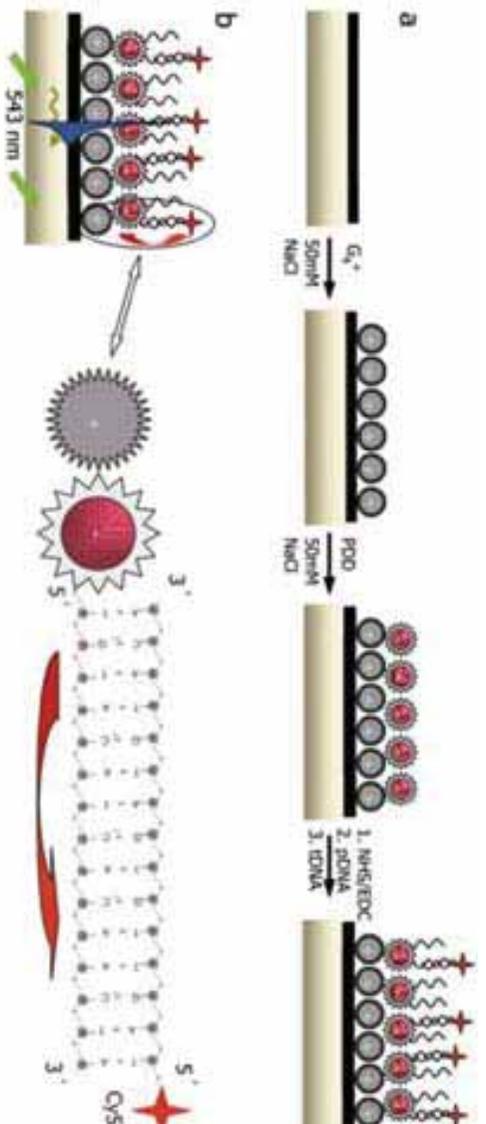
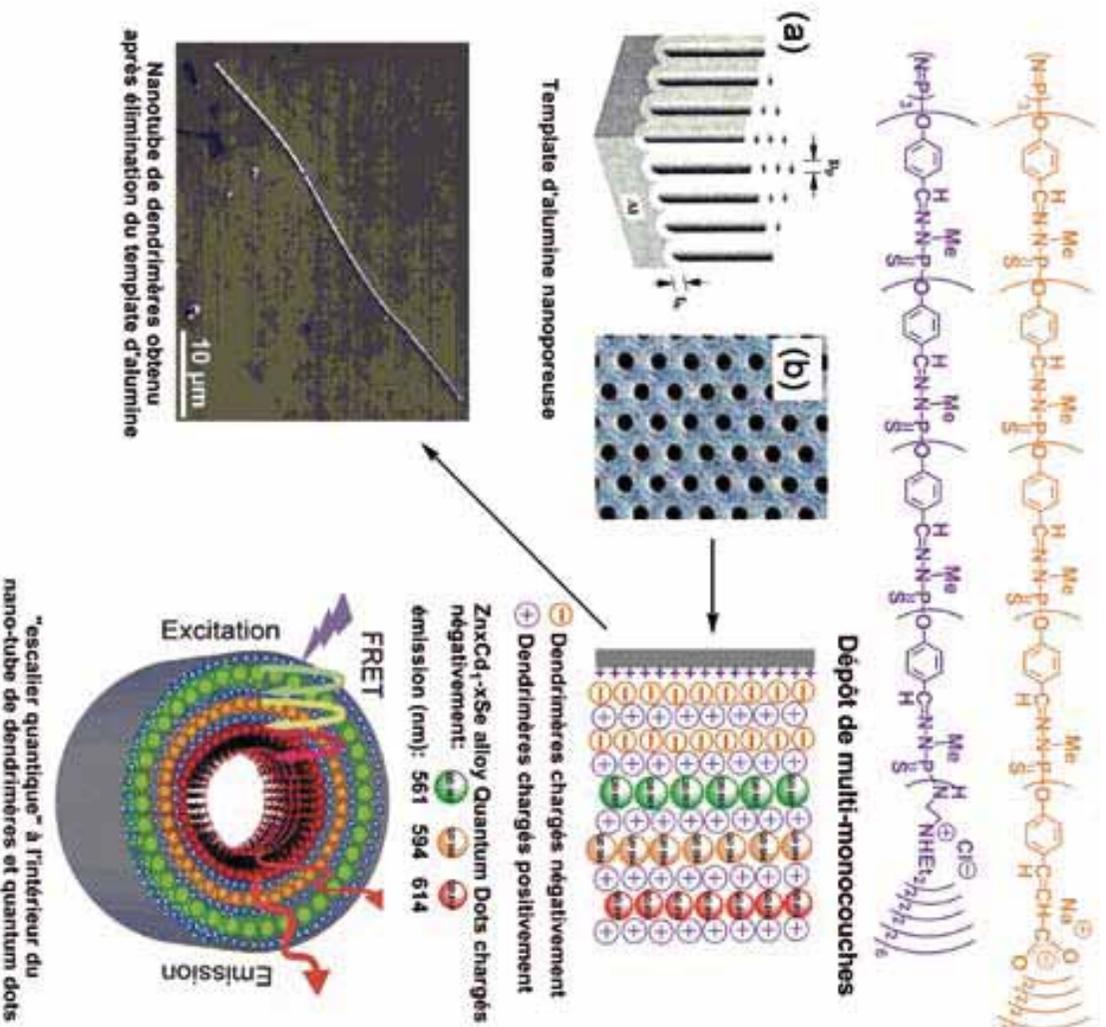


Fig 6 Réalisation de biopuces sur surface d'argent et à partir de dendrimères phosphorés polycationiques et de dendrimères perylène polyanioniques : greffage d'oligonucléotides et hybridation.

### Nanotubes, Microcapsules à base dendrimère

Dans le cadre d'une collaboration avec W. Knoll (Max Planck Institute, Mainz), des dendrimères chargés positivement ou négativement ont été déposés en monocouches successives, en faisant tremper une matrice constituée par de l'alumine nano-poreuse (voir Figure 7) en alternance dans des solutions de dendrimères chargés négativement et positivement. Le dépôt des couches successives de dendrimères (jusqu'à 20 bicouches) suivi de l'élimination chimique de la matrice permet d'isoler des nanotubes (400 nm de diamètre extérieur, 320 nm de diamètre intérieur) constitués exclusivement de dendrimères associés par des interactions électrostatiques extrêmement fortes parce que multivalentes [8]. Le même processus de dépôt monocouche par monocouche mais en alternant des couches de dendrimères chargés positivement avec des couches de quantum dots (nanocristaux inorganiques) chargés négativement, suivi par le greffage d'oligonucléotides et de l'hybridation avec des oligonucléotides complémentaires marqués par un groupement fluorescent (voir ci-avant puces à ADN) permet d'améliorer de façon spectaculaire la sensibilité de ces puces à ADN [9].



**Figure 7.** Nanotubes obtenus par dépôt en alternance de dendrimères chargés négativement et positivement. L'utilisation de quantum dots à la place des dendrimères chargés négativement permet d'obtenir un «escalier quantique» permettant un transfert et une exaltation de fluorescence et son utilisation pour détecter l'hybridation de l'ADN.

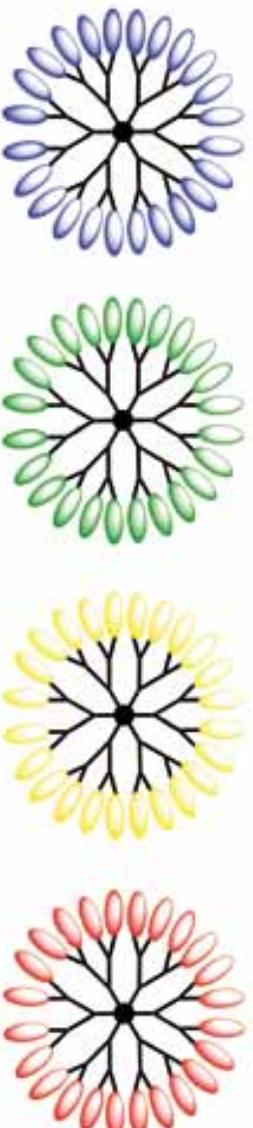
La même technique de dépôts successifs de dendrimères polycationiques et polyanioniques a été appliquée à diverses surfaces. On peut citer en particulier des microbilles qui, après leur dissolution, ont donné des microcapsules dont la paroi est constituée de dendrimères. Ces microcapsules permettent, grâce à leur porosité contrôlée, d'encapsuler un certain nombre de substances actives. On citera l'encapsulation de l'ADN et l'hybridation d'oligonucléotides complémentaires à l'intérieur de ces microcapsules. Des dépôts successifs de dendrimères différemment chargés ont été effectués aussi sur des surfaces de verre sur lesquelles ont ensuite été cultivés des neurones. L'état de charge de la dernière couche de dendrimères est particulièrement important : les ammoniums en couche terminale (dendrimères polycationiques) permettent un meilleur accrochage des neurones sur la surface, une prolifération plus rapide et une plus grande connectivité des réseaux neuronaux que les groupements carboxylates (dendrimères polyanioniques).

Dans un tout autre domaine, la technologie de fabrication d'hydrogels et d'aérogels à partir de très petites quantités de dendrimères hydrosolubles (0.25 % en masse de dendrimères dans l'eau) a été mise au point. Ces hydrogels obtenus dans des conditions très douces sont composés de plus de 99% d'eau, sont solides et peuvent être découpés en morceaux ou broyés. Une seule molécule de dendrimère de quatrième génération permet de gélifier plus de 500.000 molécules d'eau ! L'existence de liaisons hydrogènes, d'interactions hydrophiles/hydrophobes et d'interactions électrostatiques sont responsables du phénomène observé. Ces gels lors de leur formation sont capables d'encapsuler de grandes quantités de diverses substances hydrosolubles (aminoacides, métaux, par exemple jusqu'à 30% d'acétate de nickel...).

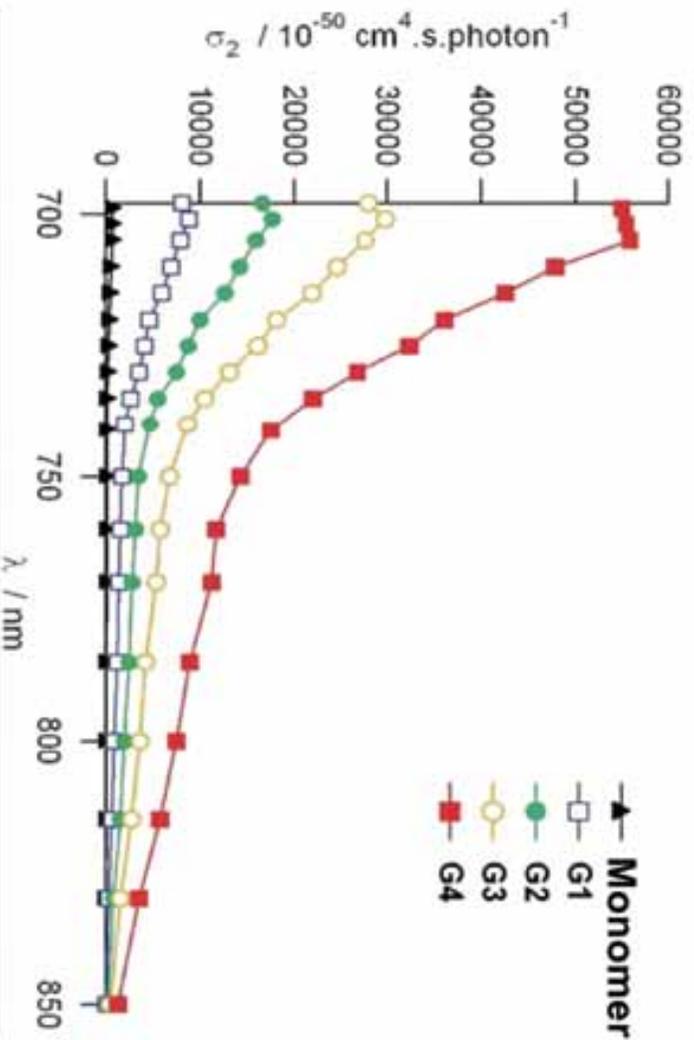
### **Imagerie biomédicale**

Nous avons synthétisé des dendrimères fluorescents pour des utilisations dans le domaine de la biologie (voir ci-après), mais une part importante de notre activité dans le domaine de l'imagerie a été effectuée en collaboration avec Mireille Blanchard-Desce (Université de Rennes). Son équipe synthétise des fluorophores spéciaux capables d'absorber simultanément 2 photons. Ce domaine prend une importance croissante, en particulier en lien avec la biologie. En effet, l'absorption à 2 photons permet d'utiliser une irradiation dans le proche infrarouge au lieu d'une irradiation dans l'ultra-violet utilisée pour beaucoup de fluorophores classiques. L'utilisation d'une longueur d'onde moins énergétique provoque moins de dommages biologiques. Il existe différents types de nano-cristaux inorganiques fluorescents (« quantum dots ») qui possèdent ces propriétés d'absorption à 2 photons, mais ils sont généralement constitués de métaux toxiques. Le but de notre collaboration a été de synthétiser des équivalents organiques à ces nano-cristaux inorganiques (du point de vue de leurs propriétés).

Nous avons dans un premier temps greffé ces fluorophores particuliers en surface de différentes générations de nos dendrimères (Figure 8). La présence d'un nombre croissant de fluorophores se traduit par une augmentation de la section efficace d'absorption à 2 photons, qui atteint pour la quatrième génération la valeur très élevée de 56 000 GM (GM en l'honneur de Maria Goeppert-Mayer; à titre de comparaison des valeurs de quelques dizaines de GM sont généralement observées pour des petites molécules fluorophores), comme le montre le graphe ci-dessous (Figure 9) [10]. Cette valeur d'absorption est comparable (voire supérieure) à celles obtenues avec les meilleurs quantum dots. Nous avons ainsi obtenu les premiers véritables « manodots » organiques.

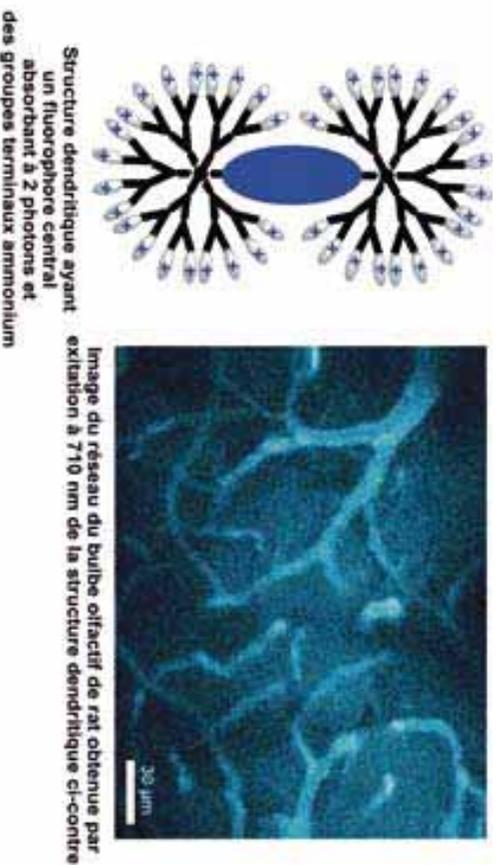


**Figure 8.** Représentation de dendrimères de deuxième génération, comportant différents fluorophores absorbant 2 photons, en surface et émettant du bleu au rouge.



**Figure 9.** Augmentation de la section efficace d'absorption à 2 photons en fonction de la génération des dendrimères

D'autres dendrimères fluorescents ont été synthétisés pour des études biologiques. C'est en particulier le cas pour des dendrimères ayant un seul fluorophore absorbant à 2 photons au cœur, et lié à 2 dendrons (un dendron est un dendrimère porteur d'une fonction particulière au niveau du cœur) terminés par des ammoniums, pour assurer la solubilité de l'ensemble dans l'eau. Cette structure dendritique a été injectée par voie intraveineuse à un rat, et a permis l'observation du réseau veineux du bulbe olfactif de ce rat par fluorescence après une excitation dans le proche-IR, donc pour une absorption à 2 photons. Ce travail a été effectué par l'équipe de Serge Charpak (INSERM Paris). L'image ci-après (Figure 10) montre ce réseau avec une excellente netteté (image obtenue sur le rat vivant). Du fait de sa taille, la structure dendritique utilisée n'a que peu tendance à diffuser dans les tissus voisins, contrairement à ce qui se passe avec un petit fluorophore. Il s'agit là du premier exemple d'utilisation d'un «manodot» organique pour l'imagerie biomédicale [11].



**Figure 10.** Structure schématisée d'un dendrimère ayant un fluorophore au cœur et image du réseau du bulbe olfactif d'un rat après injection intraveineuse de ce dendrimère.

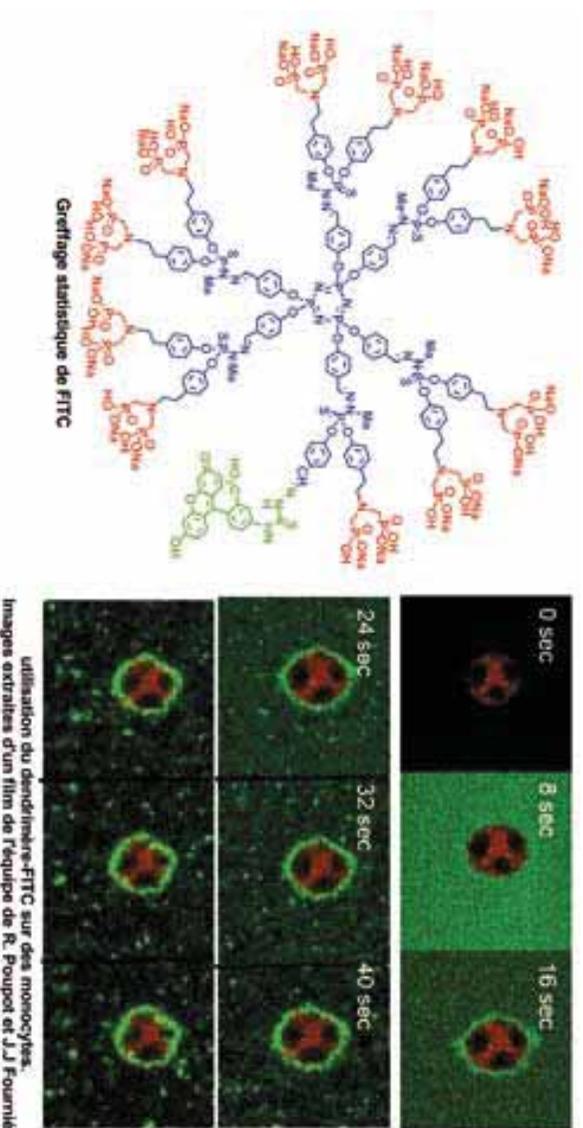
### Applications biomédicales des dendrimères phosphorés

Nous avons démontré l'activité anti prion de certains dendrimères phosphorés hydrosolubles inhibant la production de PrP<sup>Sc</sup> (forme scrapie de la protéine du prion). Ces dendrimères sont à l'heure actuelle parmi les meilleurs agents thérapeutiques contre les maladies à prion et représentent des exemples concrets d'agents inhibant la répllication de la protéine pathogène *in vivo*.

L'essentiel de notre activité dans le domaine biologique a été consacré à la collaboration que nous avons depuis maintenant 6 ans avec Rémy Poupot et Jean-Jacques Fournié du Centre de Physiopathologie du CHU Toulouse-Purpan, INSERM U563. Cette équipe est spécialisée dans l'étude des cellules immunitaires du sang humain. Nous avons préalablement montré que certains de nos dendrimères à extrémités sels de sodium d'acide phosphonique avaient la propriété de faire se multiplier une catégorie de cellules immunitaires, appelées NK (pour Natural Killer), qui normalement ne se multiplient pas en culture. Ces cellules NK jouent un rôle-clé dans l'immunité innée; elles ont des propriétés antivirales, antibactériennes, et anticancéreuses. Après la découverte de cette capacité totalement inattendue des dendrimères, il a fallu vérifier si les cellules NK obtenues en présence des dendrimères avaient, d'une part gardé leurs propriétés « tueuses » vis-à-vis de cellules cancéreuses; et d'autre part n'avaient pas acquis des propriétés délétères vis-à-vis des cellules saines venant du même donneur [12].

Ces deux points ayant été validés, notre rôle a consisté à synthétiser un grand nombre de dendrimères dérivés du premier sur lequel l'activité avait été mise en évidence; et à fournir aux biologistes des outils (en particulier des dendrimères fluorescents) pour les aider à élucider le mécanisme d'action. Il ressort de ces nombreuses études que le mécanisme d'action n'est pas direct : sur des cellules NK isolées, le dendrimère n'entraîne pas leur multiplication.

Par contre, l'utilisation d'un dendrimère fluorescent (un groupe FITC greffé statistiquement en surface) a permis de mettre en évidence une interaction immédiate avec les monocytes, comme le montrent les images ci-dessous (Figure 11) extraites d'un film effectué par l'équipe de J.J. Fournié et R. Poupot. En fait, l'activation des monocytes par les dendrimères est la première étape du processus. Ces monocytes vont ensuite transmettre l'information aux cellules NK (via des cytokines) de se multiplier.

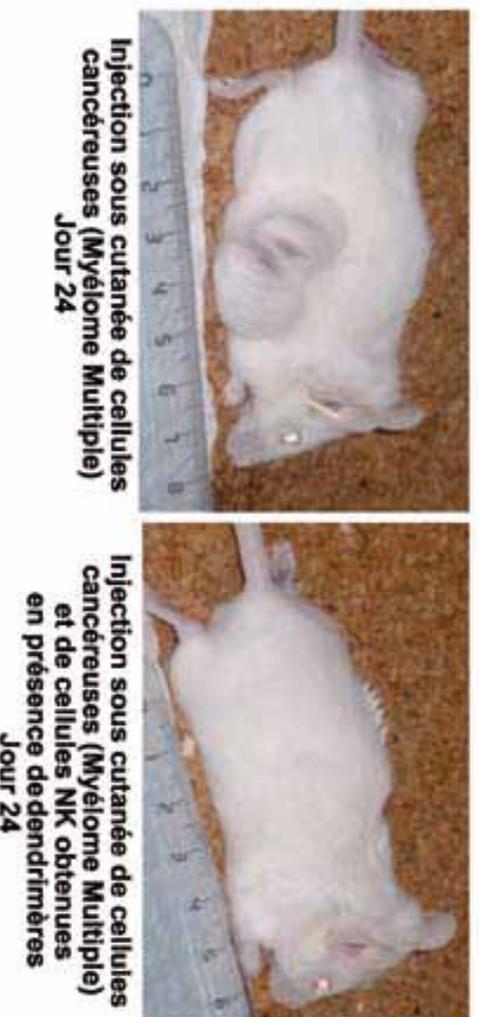


Parallèlement aux études de mécanisme, c'est toute une bibliothèque de composés qui ont été testés. Quelques règles générales concernant l'influence de la structure sur les propriétés ont pu être mises en évidence :

- Même si les interactions électrostatiques jouent un rôle fondamental, elles ne sont pas suffisantes : mettre par exemple des carboxylates à la place des phosphonates fait perdre la possibilité de multiplier les cellules NK.
- La pince aminobisphosphonate à la géométrie adéquate : les monophosphonates sont beaucoup moins actifs, et même les aminobisphosphonates non symétriques (rattachés au dendrimère non par l'azote central mais par le carbone lié à un phosphonate) sont beaucoup moins actifs.
- La première génération est la plus active : la génération zéro est peu active, et la génération 2 semble très active mais précipite rapidement dans le milieu de culture.
- Notre savoir-faire dans la fonctionnalisation sélective du cœur cyclotriphosphazène nous a permis de synthétiser des molécules dendritiques ayant spécifiquement une, deux, trois, quatre ou cinq branches manquantes au niveau du cœur par rapport à notre dendrimère de référence qui en a six. Les molécules à une ou deux branches manquantes ont quasiment la même activité que le dendrimère de référence, mais l'activité décroît très rapidement avec moins de 4 branches.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour l'immunothérapie cellulaire anticancéreuse pour laquelle un très grand nombre de cellules NK est nécessaire : c'est le cas par exemple du traitement du myélome multiple par greffe de moelle osseuse.

Un travail récent dans ce domaine a permis de démontrer *in vivo* l'efficacité des cellules NK obtenues en culture avec des dendrimères. Les photos ci-dessous (Figure 12) montrent que des souris auxquelles ont été injectées des cellules d'un cancer virulent de la moelle osseuse (Myélome Multiple, MM) développent une grosse tumeur en seulement 24 jours. Si des cellules NK (obtenues avec des dendrimères) sont injectées le même jour que les cellules MM, il n'y a pas de trace de tumeur après 24 jours.



**Figure 12.** Influence des cellules NK obtenues grâce aux dendrimères sur l'apparition ou non d'une tumeur.

Nous avons très récemment découvert une autre propriété extrêmement intéressante (activation de monocytes via une voie anti-inflammatoire) permettant d'envisager de nouvelles stratégies thérapeutiques pour le traitement de la polyarthrite rhumatoïde ou de maladies inflammatoires auto-immunes. (collaboration R. Poupot, J.L. Davignon).

En conclusion, ces quelques exemples (voir aussi Figure 3) illustrent les potentialités offertes par les dendrimères et notamment les dendrimères phosphorés dans de très nombreux domaines où leur taille et leur fonctionnalisation modulables à souhait apportent à façon des propriétés nouvelles. Les dendrimères constituent de formidables outils permettant des avancées significatives dans diverses disciplines, et plus particulièrement aux interfaces de la chimie avec la biologie, la science des matériaux ou la physique [13,14].

L'auteur tient à remercier non seulement tous les étudiants en thèse et les chercheurs postdoctoraux qui ont apporté leur contribution à ce travail mais également les chercheurs permanents de l'équipe (Régis Laurent et Cédric-Olivier Turrin, plus récemment Béatrice Delavaux-Nicot et Armelle Ouali) et surtout le Dr Anne Marie Caminade avec qui cette thématique de recherche a été menée depuis le début. Mes remerciements vont aussi à nos collègues dont les noms apparaissent dans cette présentation, qui ont permis, grâce à leur dynamisme et leur implication, d'obtenir les résultats décrits ci-dessus.

## Références

- [1] Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, p 1877; Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1561.
- [2] Buhleier E., Wehner F., Vögtle F. *Synthesis* **1978**, 78, p 155.
- [3] Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallós G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. *Polymer J.* **1985**, 17, p 117.
- [4] Launay N., Caminade A.M., Lahana R., Majoral J.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, p. 1589.

- [5] Galliot C., Larré C., Caminade A.M., Majoral J.P., *Science* **1997**, 277, p 1981. Maraval V., Laurent R., Donnadieu B., Mauzac M., Caminade A.M., Majoral J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, p 2499.
- [6] Ouali A., Laurent R., Caminade A.M., Majoral J.P., Taillefer M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, p 15990.
- [7] Le Berre V., Trevisiol E., Dagkessamanskaia A., Sokol S., Caminade A.M., Majoral J.P., Meunier B., François J., *Nucleic Acids Res.* **2003**, 31, e88. Trevisiol E., Leberre-Anton V., Leclaire J., Pratiel G., Caminade A.M., Majoral J.P., François J.M., Meunier B., *New J. Chem.* **2003**, 27, p 1713.
- [8] Kim D.H., Karan P., Göring P., Leclaire J., Caminade A.M., Majoral J.P., Gösele U., Steinhart M., Knoll W., *Small* **2005**, 1, p 99.
- [9] Feng C.L., Zhong X.H., Steinhart M., Caminade A.M., Majoral J.P., Knoll W., *Adv. Mater.* **2007**, 19, p. 1933.
- [10] Mongin O., Rama Krishna T., Werts M.H.V., Caminade A.M., Majoral J.P., Blanchard-Desce M., *Chem. Commun.* **2006**, p. 915.
- [11] Krishna T.R., Parent M., Werts M.H.V., Moreaux L., Gmouh S., Charpak S., Caminade A.M., Majoral J.P., Blanchard-Desce M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, p. 4645.
- [12] Poupot M., Griffe L., Marchand P., Maraval A., Rolland O., Martinet L., L'Faqihi-Olive F.E., Turrin C.O., Caminade A.M., Fournié J.J., Majoral J.P., Poupot R., *FASEB J.* **2006**, 20, p 2339.
- [13] Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. *Dendrimers and other dendritic polymers*, John Wiley and Sons, Chichester, **2001**. Newkome, G.R.; Moorefield, C.N.; Vögtle, F., *Dendrimers and dendrons. Concepts, syntheses, applications*, Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [14] Revues récentes: Newkome G.R., Shreiner C.D., *Polymer* **2008**, 49, p 1. Niederhafner P., Reimis M., Sebestik J., Jezek J., *J. Pept. Sci.* **2008**, 14, p 556. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, p 7422. Caminade A.M., Servin P., Laurent R., Majoral J.P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, p 56. Caminade A.M., Hameau A., Majoral J.P., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, p 9270. Astruc D., Boisselier E., Ornelas C., *Chem. Rev.* **2010**, 110, p 1857. Caminade A.M., Turrin C.O., Majoral J.P., *New J. Chem.* **2010**, 34, p 1512. Caminade A.M., Majoral J.P., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, p 2034. Newkome G.R., Shreiner C.D., *Chem. Rev.* **2010**, 110, p 6338.

Pr. Taieb CHKILI (modérateur)

Merci M. Jean-Pierre Majoral pour cet exposé extrêmement instructif et passionnant. Je crois que vous nous avez démontré comment à partir de ces dendrimères on peut arriver à des choses concrètes et porteuses d'avenir.

Je vais maintenant donner la parole à M. le Pr. El.Mokhtar.Essassi qui va nous parler de La chimie hétérocyclique et ses applications médicales.

## CHIMIOTHEQUES ET CRIBLAGE MOLECULAIRE: ELEMENTS CLES DE LA DECOUVERTE DE NOUVEAUX MEDICAMENTS

*Pr. El Mokhtar ESSASSI*

*Membre résident de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques*

*Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique,  
URAC 21, Pôle de Compétences Pharmacochimie,  
Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc*



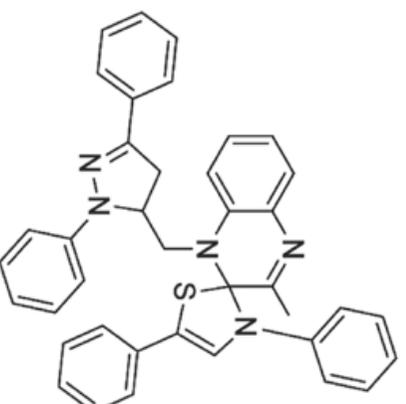
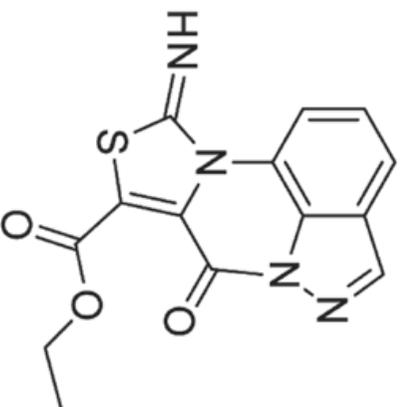
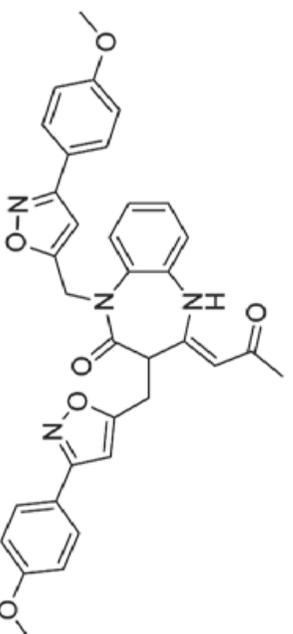
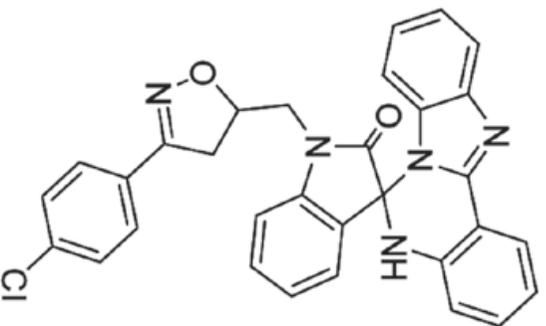
### Résumé :

De nouvelles technologies ont été utilisées pour découvrir de nouvelles molécules présentant un intérêt thérapeutique potentiel.

Ainsi, l'élaboration de chimiothèques, le décodage du génome humain, permettant de mettre en évidence, de milliers de nouvelles protéines (ciblothèques) auxquelles est attribuée une fonction biologique, et le criblage moléculaire, ont permis d'accélérer les recherches dans ce domaine.

Les récentes avancées scientifiques dans des domaines comme la cristallographie aux rayons-X, la RMN à haut champ, la bioinformatique et la chimie combinatoire, ont permis une approche rationnelle de la recherche de produits chimiques intéressants.

Le fruit de trois décennies de recherche dans le domaine de la synthèse organique, nous a permis de constituer une chimiothèque de grande richesse, caractérisée par une grande diversité moléculaire (Benzodiazepines, benzimidazoles, quinoxalines, indazoles, indoles, azolopyridines, azolopyrimidines, polyhétérocycles, aminoacides, glycomolécules, stéroïdes, complexes métalliques hétérocycliques,...).



Cette chimiothèque pourrait constituer l'élément fondateur d'une chimiothèque nationale susceptible de jouer un rôle primordial dans la découverte de nouveaux médicaments potentiels.

Les résultats de l'évaluation des propriétés psychotropes, antibactériennes et anti-cancéreuses, de certains composés préparés, seront présentés.

L'industrie pharmaceutique connaît ces dernières années des moments difficiles à cause de la complexité des processus nécessaires à la mise sur le marché de nouveaux médicaments. Les critères utilisés par de nombreuses instances comme la US Food and Drug Administration (FDA), sont devenus de plus en plus drastiques. Ainsi, seulement 9 autorisations de Mise sur le Marché (AMM) ont été accordées en 2009 par rapport à 51 en 1996 (Fig 1).

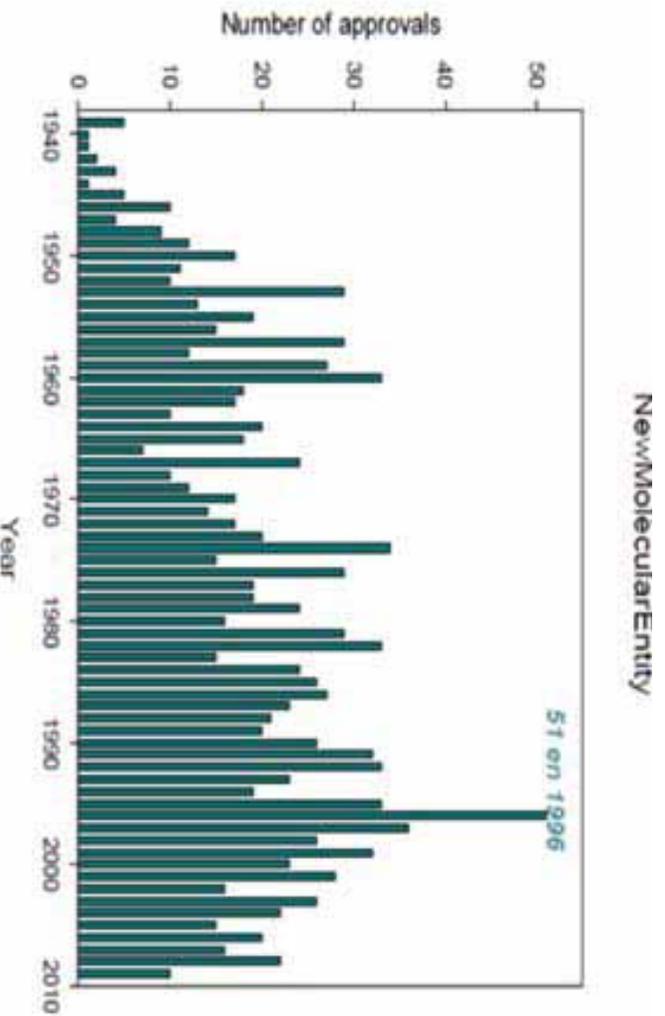


Figure 1

Ceci se traduit par une augmentation du coût et de la durée de la mise au point d'un médicament (10-14 ans et 800 millions à 2 milliards d'euros). Il est donc nécessaire d'optimiser toutes les étapes permettant le développement de nouveaux médicaments. (Fig 2).



Figure 2

Ainsi, l'élaboration de chimiothèques, le décodage du génome humain - permettant de mettre en évidence de milliers de nouvelles protéines (ciblothèques) auxquelles est attribuée une fonction biologique - et le criblage moléculaire ont permis d'accélérer les recherches dans ce domaine.

Il est à noter que la modélisation de molécules thérapeutiquement actives s'appuie sur le concept qui met en jeu l'union de la molécule médicament avec une macromolécule de l'organisme (une protéine en général) qui est à l'origine de l'effet pharmacodynamique et donc de la réponse thérapeutique. On parle de «la clé (le médicament) dans la serrure (la cible, un récepteur le plus souvent)». Il est donc nécessaire de connaître la structure tridimensionnelle

de la cible à atteindre dans l'organisme pour prévoir les structures que devront présenter les molécules thérapeutiques pour pouvoir s'unir à elle. La sélection s'effectue après en utilisant des tests rapides automatisés. On parle alors de criblage à haut débit.

Les récentes avancées scientifiques dans des domaines comme la cristallographie aux rayons-X, la RMN à haut champ, la bioinformatique, la chimie combinatoire, celle des substances naturelles et la synthèse organique, ont permis une approche efficace de la recherche de produits chimiques à visée thérapeutique, faisant également appel à des études approfondies en pharmacologie et physiopathologie.

### A- La chimiothèque

C'est une collection de produits chimiques, organisée de façon rationnelle,

Les molécules sont à la chimiothèque, ce qu'ont les livres à la bibliothèque. On distingue quatre types de chimiothèques :

- Chimiothèque virtuelle : l'espace chimique virtuel regroupe tous les composés qu'il serait possible de synthétiser. Ce nombre est grossièrement estimé à  $10^{60}$ .
- Chimiothèque tangible : l'espace tangible contient toutes les molécules qui peuvent être facilement synthétisées. Ce nombre de composés est compris entre  $10^{20}$  et  $10^{24}$
- Chimiothèque globale : l'espace global regroupe tous les composés synthétisés. On estime très approximativement ce nombre à 80 millions.
- Chimiothèque réelle : l'espace réel correspond à tous les composés possédés par un organisme. Le nombre de composés maximum que possède une société est estimé à 10 millions.

Il est très laborieux et fastidieux de réaliser le criblage de toutes les molécules synthétisables. Ainsi, il est nécessaire d'extraire de la chimiothèque un nombre limité de molécules assimilables par voie orale à l'instar de la plupart des médicaments, permettant d'identifier les composés drug-like, en utilisant la règle des 5 de Lipinski.

D'après cette règle, les composés ne validant pas au moins deux des critères suivants ont de très fortes chances d'avoir des problèmes d'absorption ou de perméabilité :

- masse moléculaire  $\leq 500$  Da
- $\log P \leq 5$
- accepteurs de liaisons H  $\leq 10$
- donneurs de liaisons H  $\leq 5$

Il est à noter que la «règle des 5» a été mise au point à partir de composés administrables par voie orale ayant passé avec succès la phase II des tests cliniques.

Un composé est «lead-like» s'il est «drug-like», avec le nombre d'accepteurs de liaisons H  $\leq 9$ , la masse moléculaire  $\leq 460$ ,  $-4 \leq \log P \leq 4,2$ , les liaisons pouvant tourner  $\leq 10$  et les cycles  $\leq 4$ .

## B- Criblage moléculaire

On distingue deux types de criblage :

- le criblage réel à haut débit (HTS : High throughput screening) qui permet d'évaluer, in vitro, l'activité biologique des composés.
- le criblage virtuel réalisé in-silico, qui permet d'effectuer de manière rapide et à moindre coût, les tests des molécules.

La méthode QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) est utilisée lorsqu'on ne dispose pas de la structure tridimensionnelle de la cible biologique. Par contre, la méthode Docking est mise en jeu lorsque la structure de la cible est connue (Fig. 3).

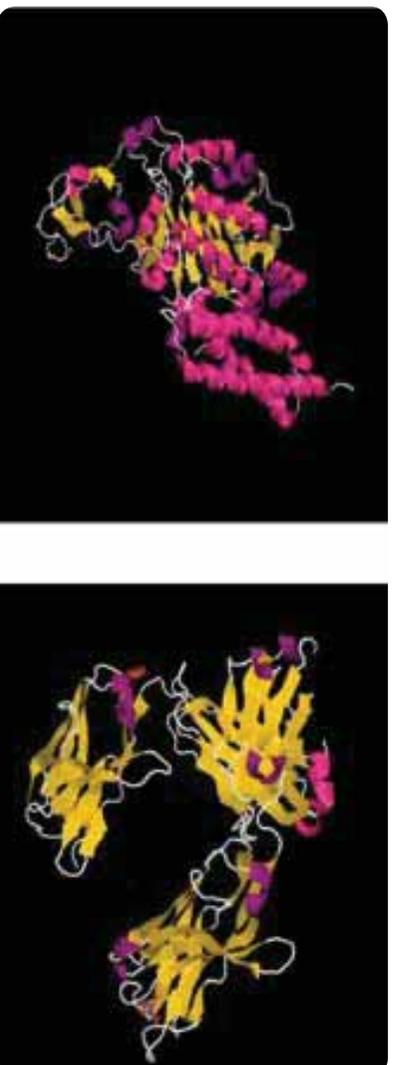
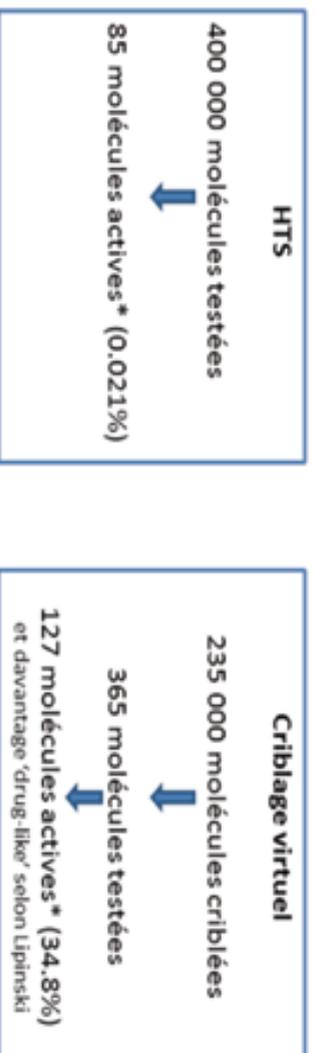


Figure 3

L'étude suivante permet de montrer que les criblages réel et virtuel sont complémentaires avec un léger avantage au criblage virtuel (fig. 4).

Exemple de la Protéine tyrosine phosphatase (PTP1B) impliquée dans le diabète de Type II\*\*



**Peu de doublons**  
**D'où une complémentarité des méthodes**

\* 1  $\mu\text{M}$   $\leq$  IC50  $\leq$  100  $\mu\text{M}$   
\*\* Doman et al., *J.Med.Chem.*, 45, 2002, 2218-2221 (Pharmacia Corp.)

Figure 4

## C- Construction de notre chimiothèque

Le fruit de trois décennies de recherche dans le domaine de la synthèse organique, nous a permis de constituer une chimiothèque de grande richesse, caractérisée par une grande diversité moléculaire (benzodiazépines, benzimidazoles, quinoxalines, indazoles, indoles,

azolopyridines, azolopyrimidines, polyhétérocycles, aminoacides, glycomolécules, stéroïdes, complexes métalliques hétérocycliques,...).

Les méthodes de synthèse adoptées mettent en jeu un nombre restreint de réactifs.

Ce sont des composés azotés, oxygénés et soufrés qui présentent des propriétés nucléophiles et/ou électrophiles et engagés dans des réactions de cyclocondensation, ou de cycloaddition dans des conditions conventionnelles ou activées par des catalyseurs ou sous micro-ondes. (Fig. 5).

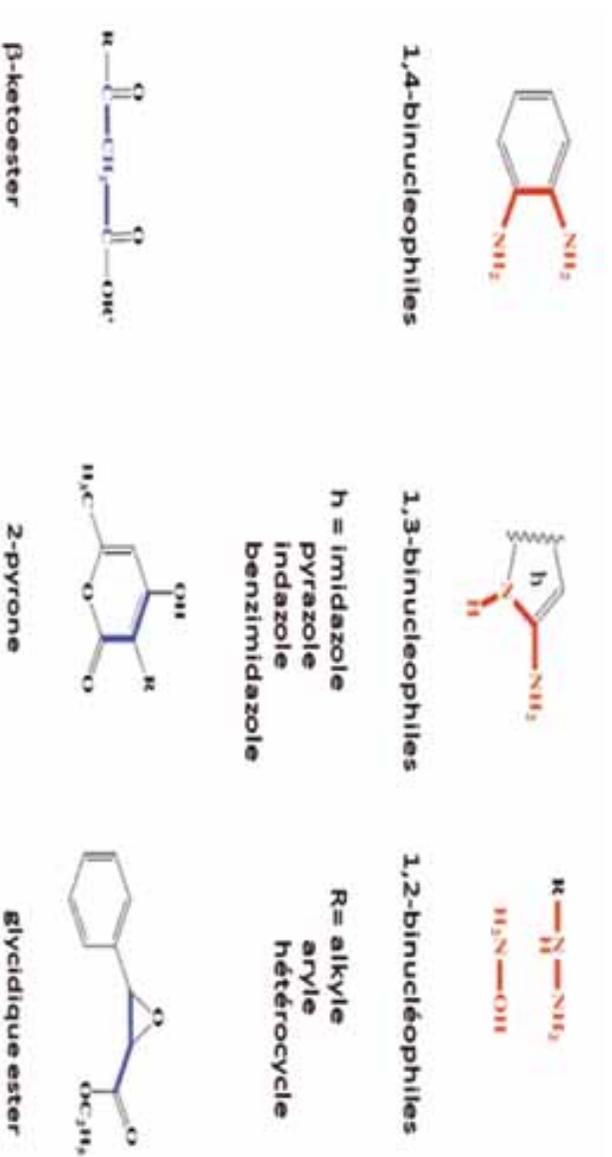


Figure 5

Les hétérocycles ainsi préparés ont été utilisés comme matières premières pour réagir avec différents réactifs permettant d'introduire divers atomes ou groupements susceptibles de rendre les composés précurseurs plus solubles, tout particulièrement dans l'eau (Fig. 6).

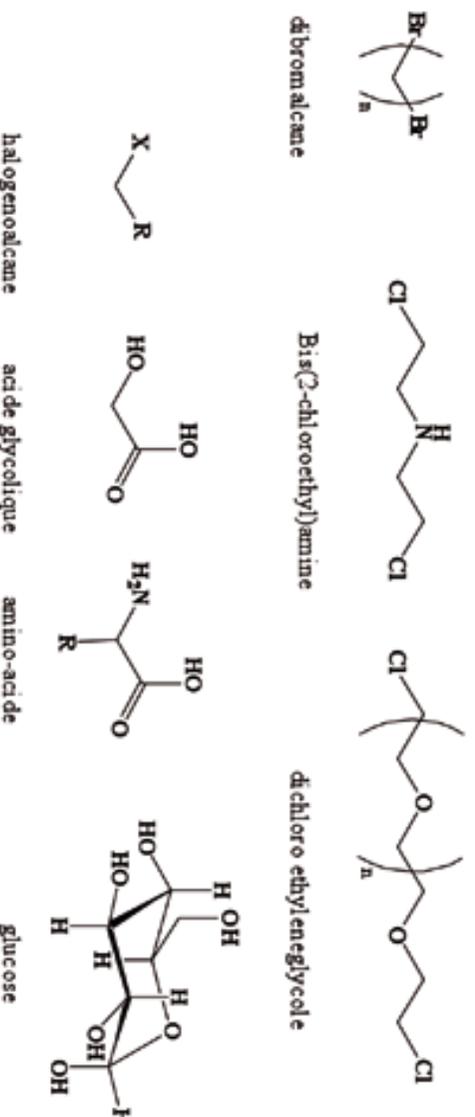


Figure 6

Il est à noter que nous avons mis au point des réactions de réarrangement originales qui nous ont permis de préparer de nouveaux systèmes hétérocycliques difficiles à synthétiser par d'autres voies de synthèse (Schéma 1).

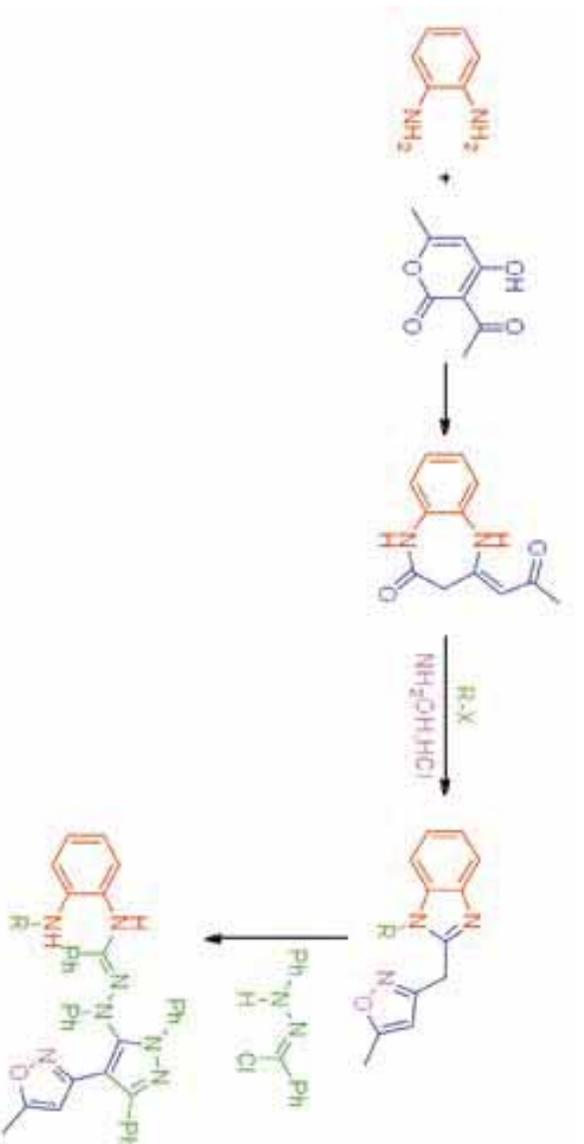


Schéma 1

Les structures des composés hétérocycliques ainsi préparés ont été caractérisées en faisant appel aux méthodes spectroscopiques les plus récentes (Fig. 7-9).

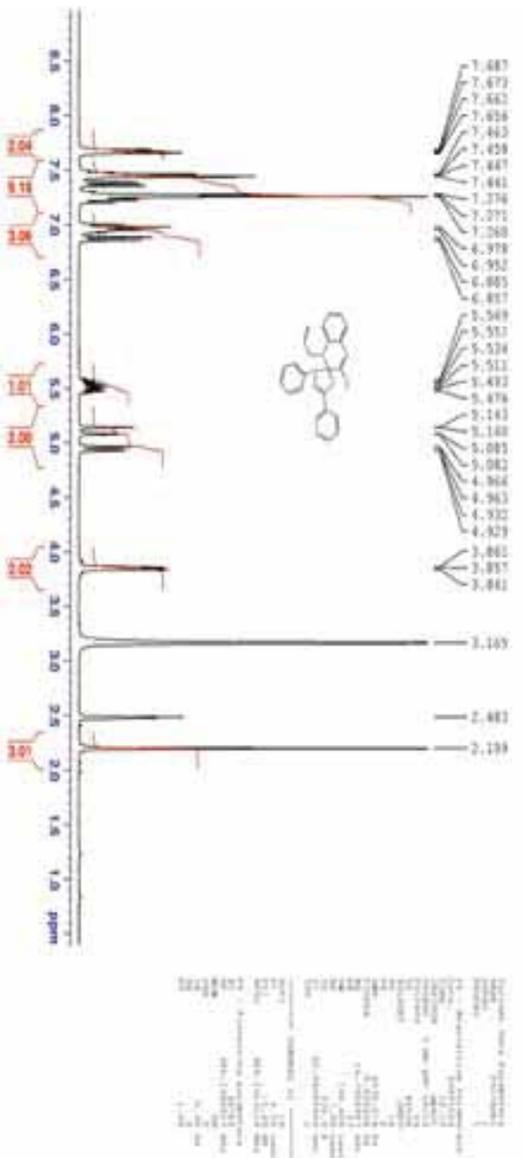


Figure 7. Spectre de RMN<sup>1</sup>H

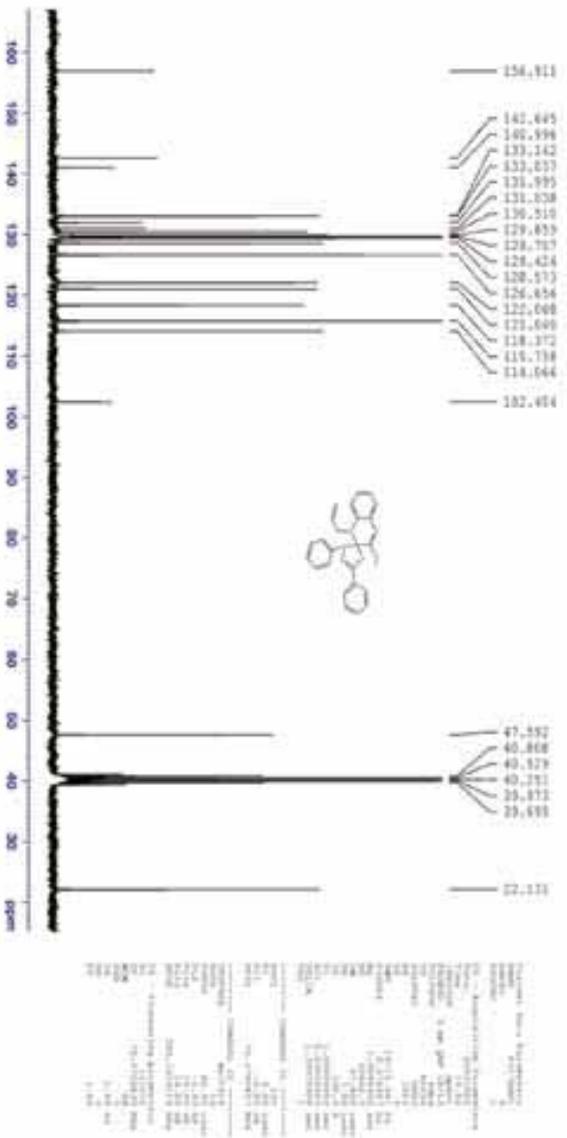
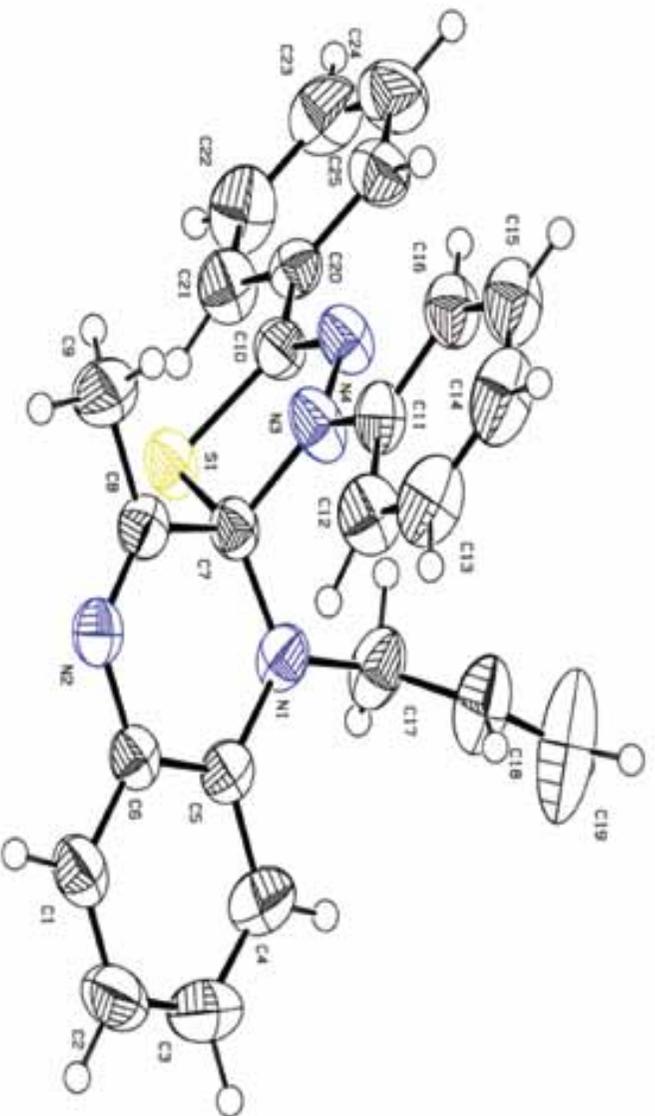
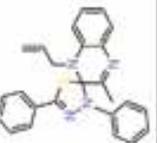
Figure 8. Spectre de RMN $^{13}\text{C}$ 

Figure 9. DIFFRACTION AUX RAYONS X

<b>Structure 2D et 3D</b>	 
<b>Formule brute</b>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S
<b>Nomenclature</b>	1-Allyl-3-methyl-3',5'-diphenyl-1H,3'H-spiro[quinoxaline-2,2'-(1,3,4)thidiazole]
<b>Masse moléculaire</b>	410
<b>RMN<sup>1</sup>H</b>	(DMSO-d <sub>6</sub> ) δ ppm : 2.20 (3H, s, CH <sub>3</sub> ); 3.88(2H, dd, CH <sub>2</sub> ); 5.51 (1H, m, CH); 4.95 (1H, dd, J = 17.4 Hz, CH); 5.11 (1H, dd, J = 17.4 Hz, CH); 6.86-7.69 (14H, m, Har)
<b>RMN<sup>13</sup>C</b>	(DMSO-d <sub>6</sub> ) δ ppm : 22.1 (CH <sub>3</sub> ); 47.6 (CH <sub>2</sub> ); 118.4 (=CH <sub>2</sub> ); 131.1 (CH); 114.1; 115.7; 121.1; 122.1; 126.6; 128.6; 129.4; 129.7; 129.8; 130.5; 133.1 (CHAr); 102.4; 132.0; 133.0; 133.1; 141.0; 142.6; 157.0 (Cq).
<b>Spectrométrie de masse</b>	HRMS (ESI) [M+H] <sup>+</sup> : m/z = 411.1640.
<b>ClogP</b>	6.3434
<b>tPSA</b>	31.2

Nous avons également évalué les propriétés biologiques, des produits de synthèse. Ainsi, par exemple, les 1,4 et 1,5 benzodia(thia)zépines ont été testées pour leurs propriétés psychotropes, les dérivés de la quinoxaline ont été testés pour leur propriétés anticancéreuses; les dérivés de l'indole de structures proche de l'indométacine ont été étudiés pour leurs propriétés anti-inflammatoires et antalgiques. Enfin les pyridopyrimidines ont été évaluées pour leurs propriétés antivirales. Des composés dérivés de la thienoquinoxaline, présentant des propriétés fluorescentes, ont été utilisés dans la détection du peptide bêta-amyloïde qui intervient dans la maladie d'Alzheimer (fig. 10).

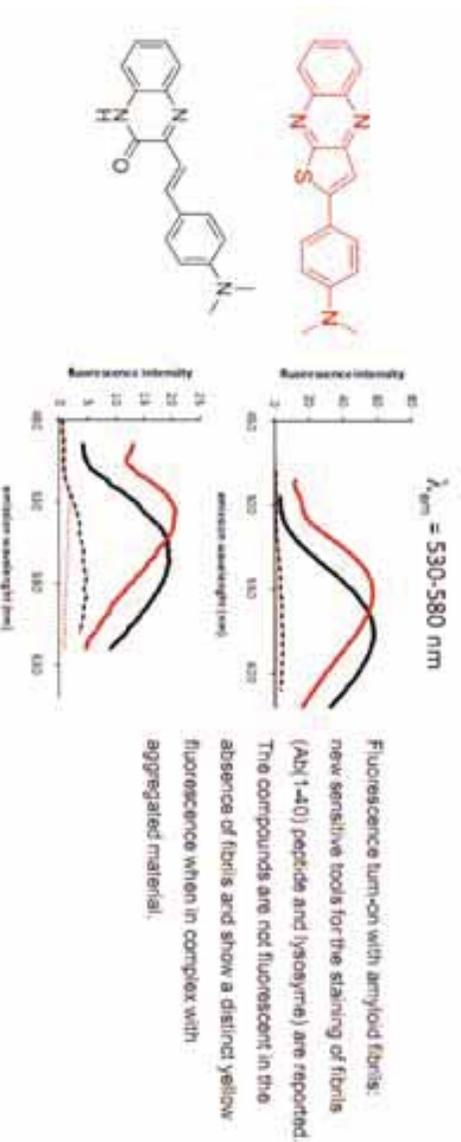


Figure 10

Les travaux de recherche réalisés ont fait l'objet de plusieurs thèses (thèses de doctorat d'état, de doctorats et de doctorats de troisième cycle). Ils nous ont permis de construire une chimiothèque susceptible d'être utilisée pour découvrir un composé présentant un éventuel intérêt thérapeutique.

Ces travaux de recherche ont pu être réalisés grâce à l'apport financier de certains programmes initiés par le Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, comme le Pôle de Compétences Pharmacochimie, les Programmes PARS et PROTARS. La coopération internationale nous a été également très utile puisque certains travaux décrits ont été réalisés dans le cadre des Actions intégrées ou du Laboratoire International Associé (LIA) regroupant les universités de Toulouse, Mohammed V-Agdal, Cadi Ayyad, Sidi Mohammed Benabdellah et Al Akhawayn.

Cette chimiothèque a déjà joué un rôle primordial dans la formation de cadres marocains et étrangers. En effet les chercheurs nationaux qui ont développé ces recherches exercent actuellement dans les différentes universités marocaines ou dans des établissements publics ou privés. Les chercheurs étrangers ont intégré les universités de la Guinée, de la Côte d'Ivoire, de la République du Congo démocratique, du Cameroun, de la Mauritanie et du Yémen. Nous avons ainsi contribué à une collaboration Sud-Sud.

Nous souhaitons que cette chimiothèque joue le rôle d'élément fondateur d'une chimiothèque nationale permettant de découvrir un nouveau médicament.

## Références

- Ertl, P. J. *Chem. Inf. Comput. Sci.* 2003, 43, 374-380.
- Lipinski CA, Lombardo F, Dominy BW, Feeney PJ. *Adv Drug Deliv Rev.* 1996; 23:3-25.
- Doman et al., *J. Med. Chem.*, 45, 2002, 2213-2221
- B El Azzaoui, R Bouhfid, ML Dounbia, EM Essassi, H Gornitzka, J Bellan, *Tetrahedron Letters* 47(2006), 8807-8810
- Zellou A; Keita A; Cherrah Y; Essassi E M; Hassar M *Synthesis and pharmacologic study of 1,5-dialkyl-1,5-benzodiazepine-2,4-dithiones. Therapie* (1999), 54(5), 645-9
- Zellou, A.; Charrah, Y.; Essassi, E.-M.; Hassar, M. *Synthesis and pharmacological study of 1,5-benzodiazepine-2,4-dithiones and alkyl derivatives. Annales Pharmaceutiques Françaises* (1998), 56(4), 175-180
- Fertra, S.; Zellou, A.; Essassi, E. M.; Cherrah, Y.; Hassar, M. *Synthesis and pharmacological study of three alkyl derivatives of 3-[(ethoxycarbonyl)methylene]-2-quinoxalinone. Annales Pharmaceutiques Françaises* (2002), 60(5), 341-344.
- Ahoya A. Caleb, Daouda Ballo, Bouhfid Rachid, Hangali Amina, Bousmina Mostapha, Zerzout Abdelfettah, El Aouad Rajae, and Essassi El Mokhtar, *ARKIVOC* 2011 (ii), 217 - 226.
- Bouhfid, R.; Joly, N.; Ohmani, F.; Essassi, E. M.; Leguart, V.; Banoub, J.; Kheddid, K.; Charof, R.; Massoui, M.; Martin, P. *Letters in Organic Chemistry*, 5, 1, 2008, 3-7(5)
- Ibtissam Bassoude, Sabine Bertena-Raboin, Jean-Michel Leger, Christian Jarry, El Mokhtar Essassi, Gérald Guillaumet, *Tetrahedron*, 2011, 67, 2279-2286

## Pr. Taieb CHKILI (modérateur)

Merci M. Essassi pour cet exposé qui nous démontre combien on peut avancer et progresser quand on travaille ensemble et entre plusieurs disciplines (psychologues, pharmacologues, médecins, biologistes,...) aussi bien à l'intérieur comme à l'extérieur.

Je vais maintenant donner la parole à M. le Pr. Bernard Meunier pour nous parler de : La nouvelle approche thérapeutique dans le traitement de la maladie d'Alzheimer.

## NOUVELLE APPROCHE THERAPEUTIQUE DANS LE TRAITEMENT DE LA MALADIE D'ALZHEIMER

*Pr. Bernard MEUNIER*

*Membre de l'Académie des Sciences de France  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4*



Parmi les maladies liées au vieillissement, la maladie d'Alzheimer est celle qui constitue un des problèmes majeurs. Cette maladie touche de plus en plus de personnes (plus de 5 millions de personnes aux USA) en créant des contraintes hors normes pour les patients, leurs proches, les personnels soignants et in fine pour les budgets sociaux.

Le traitement actuel de la maladie repose sur cinq molécules peu efficaces : quatre inhibiteurs de la choline estérase (tacrine, donépézile, rivastigmine et galantamine) et un antagoniste du récepteur de la NMDA (mémantine).

La dérégulation de l'homéostasie des ions cuivre dans le cerveau est un des facteurs essentiels de la pathologie. Une approche thérapeutique sera présentée en mettant en évidence les effets d'un chélateur spécifique du cuivre (PA1637) capable de maintenir 100% de la mémoire épisodique chez les souris ayant reçu de l'amyloïde A $\beta$ 1-42 par voie icv.

Les résultats présentés sont le résultat d'une collaboration entre Palumed (Frédéric Coslédan) et le Centre de recherche sur la cognition animale, UMR CNRS-Université de Toulouse (Johnatan Ceccom, Hélène Halley, Bernard Francès, Jean-Michel Lassalle).

Palumed : 3 rue de l'Industrie, 31320 Castanet-Tolosan.

CRCA : 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9.

La maladie d'Alzheimer est actuellement un des problèmes majeurs de santé publique dans le monde. Cette maladie est liée au vieillissement de la population et sa prévalence augmente au fur et à mesure de l'augmentation de l'espérance de vie. Depuis les années 1950, on observe une très forte augmentation de l'espérance de vie dans la plupart des pays du Monde. L'amélioration des conditions de vie, l'utilisation massive de vaccins efficaces, l'accès facilité aux médicaments essentiels comme les antibiotiques ont conduit à une augmentation de l'espérance de vie sans précédent. En France, l'espérance de vie est passée de 63 ans en 1950 à 77 ans en 2005 pour les hommes et atteint 85 ans pour les femmes. Rappelons qu'en 1950, l'âge de départ à la retraite était de 65 ans et était descendu à 60 ans en 2005, ce qui explique très simplement les problèmes des caisses de retraite depuis une dizaine d'années!

Le vieillissement correspond à l'ensemble des processus physiologiques et psychologiques qui modifient notre organisme et notre cerveau à partir de l'âge mûr. Autant il est facile de suivre les différentes étapes du vieillissement de notre corps (aspect, rhumatismes, réduction de la motricité, dysfonctionnements divers), autant nous oublions que notre cerveau se modifie avec l'âge. Nous perdons environ 10% de notre masse cérébrale au cours de notre vie. Cette perte de neurones se produit principalement dans le cortex cérébral, au niveau de la substance grise, siège de la motricité, de la pensée et des sens. Heureusement, nous compensons ce phénomène par une accumulation avec l'âge de savoirs et de connaissances : c'est la sagesse des aînés face à l'esprit fougueux de la jeunesse! Nous jouons, selon les termes de Jean-Pierre Changeux, sur la «plasticité des synapses» : les circuits neuronaux se font par apprentissage et se défont par inactivité. N'hésitons pas à faire fonctionner notre cerveau, ce bel et puissant «ordinateur moléculaire». Un cerveau normal compte environ 100 milliards de neurones (un fœtus en fabrique à une vitesse étonnante : près de huit neurones par seconde). Les connections entre neurones sont très nombreuses, on considère qu'il existe entre  $10^{14}$  et  $10^{15}$  synapses dans le cerveau humain. Chaque millimètre cube contient de l'ordre d'un milliard de synapses.

La maladie d'Alzheimer est liée au vieillissement : elle affecte environ 10% de la population au-delà de 65 ans et de l'ordre de 30% chez les plus de 85 ans. En France, le nombre de personnes atteintes par cette maladie était de l'ordre de 430 000 en 2000, et les projections laissent penser que le nombre de cas pourrait dépasser le million en 2020.

Est-ce une maladie d'origine génétique? Non, plus de 90 à 95% des cas sont sporadiques, seuls 5 à 10% des cas sont d'origine génétique (cas «familiaux») et se produisent plus précocement que les cas sporadiques.

Oublier le nom d'une personne ou d'un collègue est un phénomène normal vers 65 - 80 ans, de même que d'avoir des difficultés à trouver le mot juste. Nous compensons ce dernier point en trouvant un équivalent sans perdre le sens de la phrase. Par contre, un malade remplacera un mot par un autre sans lien avec le contexte, rendant ainsi la phrase difficile à comprendre. Chez le malade, la désorientation devient grave : celui-ci se perd dans sa propre rue. Il devient confus, renfermé et passif, avec des variations d'humeur brutales. Cette maladie longue, avec une très forte dégradation du mode de vie des patients, est très difficile à prendre en charge pour l'entourage familial et pour les personnels soignants. Par ailleurs, la durée de la maladie, 5 à 8 ans, induit des coûts très élevés pour les budgets familiaux et sociaux.

### *Pourquoi les progrès thérapeutiques sont-ils si lents ?*

En dépit d'efforts de recherche très importants entrepris depuis plus de 20 ans dans les grands groupes pharmaceutiques et les laboratoires universitaires, force est de constater que les progrès sont lents, très lents. L'essentiel des traitements actuels repose sur quatre inhibiteurs d'acétylcholine estérase (tacrine, donepézil, rivastigmine et galantamine, médicaments connus respectivement sous le nom de cognex, aricept, exelon et remimyl) et d'un antagoniste non compétitif du récepteur du *N*-méthyl-D-aspartate des neurones (NMDA), la mémantine (ou naméda). Aucun de ces médicaments ne permet une inhibition forte de la progression de la maladie, au mieux une stabilisation de l'état des patients.

N'oublions pas que c'est une maladie localisée dans le cerveau, zone difficile d'accès, avec une forte protection assurée par la barrière hémato-encéphalique contre les éléments venant de l'extérieur, filtre laissant passer les éléments nutritionnels pour le cerveau et malheureusement les drogues constituées par des molécules de faible taille et agissants sur plusieurs récepteurs du système nerveux central. Cette barrière assure pour certains éléments chimiques une homéostasie différente de celle observée dans la circulation sanguine.

Par ailleurs, les progrès thérapeutiques sont facilités dès lors qu'il existe un modèle animal simple, robuste et prédictif de l'effet curatif de candidats-médicaments. Nombre de ces modèles animaux utilise la souris, les autres animaux étant réservés à des usages plus spécifiques afin d'éviter une utilisation inconsidérée de ces mêmes animaux de laboratoire. Dans le cas de la maladie d'Alzheimer, les souris transgéniques, avec deux ou trois mutations, ont été largement utilisées comme modèles pour la sélection de candidats-médicaments. Il ne serait pas incongru de se poser la question de la pertinence de ces modèles basés sur des considérations génétiques pour une maladie qui n'est pas génétique, en dehors d'un faible pourcentage des malades, comme nous l'avons indiqué ci-dessus. L'utilisation de ces souris transgéniques n'ont pas conduit à la mise au point de nouveaux médicaments efficaces au cours des quinze dernières années; aussi est-il légitime de remettre en cause leur validité. Le coût élevé de ces souris, de l'ordre de 1200 euros chacune pour moins de 10 euros pour une souris classique de laboratoire, est le reflet de la difficulté de manipulation de ces animaux fragiles.

### *La dérégulation de l'homéostasie du cuivre dans le cerveau des patients est-elle un des éléments clés de la maladie d'Alzheimer ?*

Les recherches de mon équipe ayant principalement porté depuis les années 1980 sur le rôle des ions métalliques dans les systèmes biologiques, nous avons porté un intérêt particulier à un fait expérimental portant sur le dosage post-mortem du cuivre dans les plaques d'amyloïdes des cerveaux de personnes décédées de la maladie d'Alzheimer. Alors que la concentration du cuivre est de 10  $\mu\text{M}$  dans le sang, celle-ci est de 70  $\mu\text{M}$  dans un cerveau normal et atteint 400  $\mu\text{M}$  dans les plaques d'amyloïdes des malades. Cette augmentation très importante est probablement à l'origine du stress oxydant responsable de la perte importante de neurones chez les malades (diminution de 30% de la masse du cerveau en fin de maladie). D'où vient ce stress oxydant? Par stress oxydant, il faut comprendre la formation incontrôlée de radicaux hydroxyle (HO $\cdot$ ) provenant de la

réduction catalytique de l'oxygène moléculaire par un système catalytique mettant en jeu un ion métallique redox (typiquement, le cuivre ou le fer, très abondants dans le cerveau humain, car nécessaires à la constitution de métallo-enzymes ou de métallo-protéines) et une source d'électrons endogènes (réducteurs biologiques, réductases, ...). Rappelons que les plaques d'amyloïdes sont issues de l'agrégation excessive de peptides formés de 40 ou 42 acides aminés ( $A\beta_{1-40}$  et  $A\beta_{1-42}$ , ce dernier étant considéré comme le plus toxique dans la maladie d'Alzheimer, car conduisant à des polymères hautement réticulés), ces peptides étant issus eux-mêmes d'une protéine trans-membranaire dite APP. Dans les conditions normales, ces amyloïdes sont en équilibres entre les formes oligomériques et polymériques. Par contre, dans les situations pathologiques, ces amyloïdes fortement réticulés deviennent des pièges à cuivre, ces mêmes ions cuivre contribuant à la réticulation quasi-irréversible de ces amyloïdes. Devenus inaccessibles aux protéines régulatrices de la circulation du cuivre au sein de cerveau, il n'est pas surprenant qu'une déplétion de cuivre soit observée au sein des neurones et entraîne une diminution de la production de neuromédiateurs issus de l'hydroxylation de la tyrosine faite par une enzyme à cuivre spécifique, la tyrosine hydroxylase. Manque de cuivre à l'intérieur des neurones, excès de cuivre à l'extérieur des neurones, voici comment on peut comprendre la perte de l'homéostasie de cet ion redox essentiel pour le bon fonctionnement du cerveau.

### *Des chélateurs spécifiques du cuivre pour traiter la maladie d'Alzheimer?*

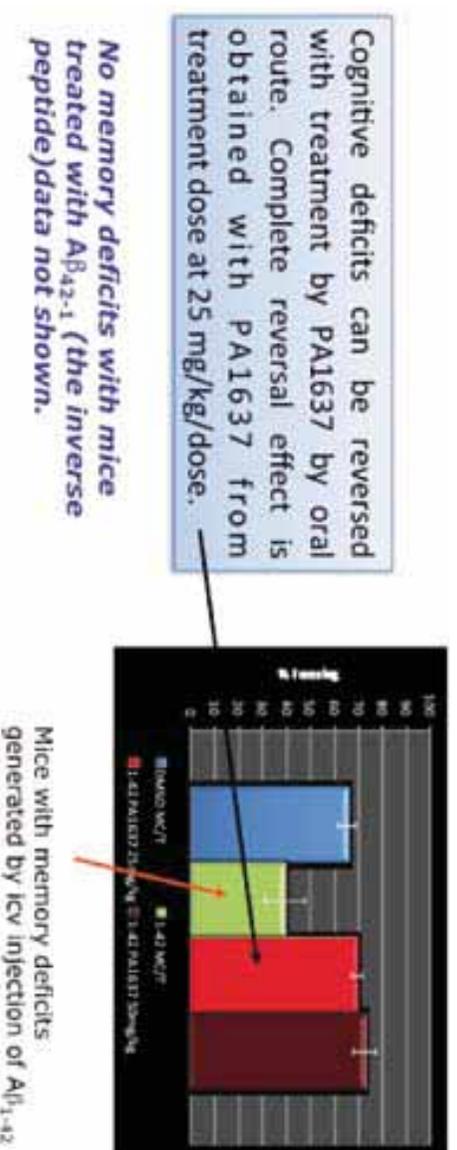
L'équipe d'Ashley Bush de l'Université de Harvard, en collaboration avec une société de biotechnologie australienne dénommée Prana BioTech, a été la première à aborder cette possibilité d'utilisation de chélateurs du cuivre pour traiter la perte d'homéostasie du cuivre dans la maladie d'Alzheimer. Afin d'aller au plus vite, son choix s'est porté sur une molécule déjà utilisée dans la pharmacopée pour traiter des diarrhées, le clioquinol, une 8-hydroxy-quinoléine capable de complexer fortement le cuivre, mais également d'autres éléments comme le fer ou le zinc. Ce dernier élément impliqué dans les interactions allostériques entre protéines neuronales est en concentration très élevée dans le cerveau (de l'ordre de  $350 \mu\text{M}$  dans une situation normale). Des effets positifs ont été observés chez les souris transgéniques et chez les patients traités lors des premiers essais cliniques (pour une revue récente, voir Barnham *et al.*, *Nature Rev. Drug Disc.*, 2004, 3, p. 205). Toutefois, la très forte toxicité de cette molécule n'a pas permis de poursuivre les études cliniques. Le clioquinol, responsable de paralysies des membres inférieurs au Japon dans les années 1960-1970 a été retiré de ce pays en 1975 (Konogaya *et al.*, *J. Neurolog. Sci.*, 2004, p. 85).

Au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse, dès 2001-2002, nous nous sommes intéressés à la mise au point de chélateurs spécifiques du cuivre comme nouvelle approche thérapeutique dans le traitement de la maladie d'Alzheimer. Ces nouveaux chélateurs du cuivre sont des bis-hydroxy- ou bis-aminoquinolines apportant quatre sites de coordination dans la même molécule, contrairement aux dérivés du clioquinol qui nécessitent deux ligands pour compléter la sphère de coordination du cuivre. Nos travaux ont conduit à plusieurs publications entre 2007 et 2008 (*Chemistry*, 14, 682-696, 2008; *Eur JIC*, 5622-5631, 2008) et nous ont permis de sélectionner une bis-8-aminoquinoline (code PA1637), chélateur très fortement spécifique du cuivre, sans aucune interaction avec le zinc. Un travail de pharmacologie effectué par la jeune société Palumed indique que cette molécule présente un profil favorable pour un développement

pré-clinique réglementaire (J.M. Lassalle, J. Ceccom, F. Coslédan et B. Meunier, travaux non-publiés). Notre propre expérience sur l'utilisation de souris transgéniques pour l'évaluation de chélateurs du cuivre (*ChembioChem*, 6, 1976-1980, 2005) nous a permis de réaliser les difficultés de ces modèles animaux : coûts élevés, temps d'expériences longs (plus de neuf mois) et résultats peu prédictifs.

Aussi, nous nous sommes attachés à mettre au point un modèle d'évaluation des capacités de ces chélateurs à inhiber les pertes de mémoire épisodiques, basé sur l'utilisation de souris non-transgéniques. Ce projet a été mené à bien avec l'équipe de Jean-Michel Lassalle du Centre de recherche sur la cognition animale, unité mixte de l'Université Paul Sabatier et du CNRS à Toulouse. Une seule injection intracérébro-ventriculaire (icv) de petits oligomères d'amyloïdes  $A\beta_{1-42}$  dans le cerveau de souris normales déclenche en moins de 20 jours une perte de mémoire épisodique qui est mise en évidence par le test de la « peur au contexte ». La perte de mémoire épisodique est un des éléments signant les stades précoces de la maladie d'Alzheimer.

Un traitement des souris à l'aide du chélateur PA1637 pendant trois semaines, trois fois par semaine à 25 mg/kg par voie i.p., permet de restaurer complètement la mémoire épisodique des souris (voir schéma ci-dessous).



Ce modèle a été validé en utilisant des comparateurs comme le clioquinol et la mémantine. Dans ce dernier cas, l'agent thérapeutique ayant un mécanisme d'action totalement différent de celui des chélateurs, il est donc permis de penser que ce modèle d'évaluation de molécules n'est pas limité aux seuls chélateurs, mais présente un intérêt général pour l'évaluation rapide de nouveaux pharmacophores. Seule la poursuite des recherches permettra de dire si ce modèle est effectivement le plus pertinent pour sélectionner des candidats-médicaments.

En conclusion, trouver des thérapies efficaces et limiter la période d'invalidité et de dépendance de la maladie d'Alzheimer est un des enjeux majeurs de la recherche pharmaceutique en ce début de siècle.

*Remerciements.* L'auteur tient à remercier ses collaborateurs du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse et tout particulièrement Jean-Michel Lassalle et son équipe du CRCA de l'Université Paul Sabatier à Toulouse et Frédéric Coslédan de la société Palumed à Castanet-Tolosan.

**- Pr. Taieb CHKILI** (modérateur)

Merci M. le Pr. Meunier. Merci d'abord de nous avoir réservé la primauté de présentation des résultats de votre travail. Merci aussi de donner de l'espoir à beaucoup d'entre nous qui ont dépassé la soixantaine devant une maladie qui est de plus en plus fréquente, difficile à diagnostiquer précocement et jusqu'à maintenant sans grande efficacité thérapeutique. Votre travail permet de devenir, tant aux médecins qu'à aussi bien aux citoyens tout court, plus optimistes quant à l'avenir. Je vais donc sans plus tarder ouvrir rapidement le débat.

## DISCUSSION

**Pr. Claude GRISCELLI (CSTV)**

Je voudrais poser une question à monsieur Bernard Meunier. Je suppose qu'il y a une relation, mais c'est une question quant même, entre la concentration de substance  $\beta$ -amyloïde et de protéine- $\tau$  d'un côté et l'augmentation de la quantité de cuivre trouvée dans le cerveau des malades d'Alzheimer. S'il y'avait une corrélation, le concept qui conduit à capter le cuivre alors même qu'il s'accumule, ce serait un traitement préventif plutôt que curatif parce que le mal est fait quand il y a une concentration de cuivre pendant un certain temps, et les traitements qui cherchent à réduire ou à capter la substance  $\beta$ -amyloïde en utilisant par exemple les anticorps monoclonaux dirigés contre la substance  $\beta$ -amyloïde ou encore les vaccins évitant cette accumulation. Autrement dit, si on compare, s'il y a bien une relation entre les deux, au fond il y a les deux manières de gérer la question; vous avez choisi celle qui consiste à capter le cuivre ou à le réguler dans le cerveau. Alors quelle est la place, au fond très chèrement, de ce que les grandes industries sont en train d'être tentées de mener en s'adressant à la substance  $\beta$ -amyloïde? Après tout, dans les modèles animaux transgéniques, elles obtiennent aussi avec les anticorps monoclonaux des résultats intéressants morphologiquement peut être par récupération de mémoire. Donc c'est autour de ces questions-là que j'aimerais que vous vous exprimiez.

**Pr. Bernard MEUNIER (PDG de PALUMED, Membre de l'Académie des Sciences de France)**

Le problème du vaccin dans la régulation des amyloïdes, compte tenu de la taille du vaccin, ça se passe à l'extérieur du cerveau dans la circulation sanguine. En situation pathologique, nous avons un équilibre hémodynamique et différentes formes d'amyloïdes. On espère modifier ces équilibres en essayant d'avoir des interactions avec des vaccins; sauf qu'on ne peut pas faire des expériences in vitro sur le cerveau comme on pourrait le souhaiter pour pouvoir valider toutes nos hypothèses en même temps. Tant qu'il n'y a pas de suragrégation des amyloïdes, et le cuivre et le zinc participent à cette suragrégation, les équilibres se font. Je pense que l'approche vaccinale va se développer, l'approche des petites molécules capables de passer la BBB va se développer. Et je pense, qu'in fine, le traitement de la maladie d'Alzheimer sera probablement une poly-chimiothérapie parce que les différents facteurs influant sur le déclenchement de la maladie d'Alzheimer c'est un peu plus compliqué que dans les perturbations du système nerveux central classiques, disons qu'il faudrait plusieurs approches thérapeutiques.

Je vais maintenant revenir sur la première partie de votre question : quelles sont les relations entre le cuivre, les amyloïdes et la protéine- $\tau$ . Il y a eu un moment deux blocs, d'un côté les supporteurs des amyloïdes et de l'autre côté les supporteurs de la protéine- $\tau$ . Je crois que ces deux blocs sont en train de se fissurer pour la simple et bonne raison c'est que l'on s'aperçoit de la toxicité des amyloïdes, ce sont les oligomères d'amyloïdes porteurs du cuivre et qui sont capables d'aller transporter le cuivre à l'intérieur des neurones et certaines de ces petits oligomères sont capables de déclencher l'hyper-phosphorylation de la protéine- $\tau$ . On est au début de la compréhension de tous ces phénomènes biochimiques de régulation à l'intérieur des synapses et à l'extérieur des neurones. En attendant, soit on peut passer 15 ans à essayer de comprendre et rien faire, soit il faut essayer de revenir sur des modèles animaux simples et efficaces. L'avantage par rapport aux souris transgéniques

c'est qu'en 20 jours on a une réponse, l'expérience sur les souris transgéniques dure en moyenne 8 à 12 mois et le coût est chaque fois de 500.000 euros minimum. Donc, j'ai essayé de convaincre qu'on pourrait peut-être accélérer le processus.

**Pr. Albert SASSON (CSTV)**

Dans le sens de ce que dit le Pr. Griscelli, vous avez répondu effectivement à l'une de mes premières préoccupations. Si vous rééquilibrez la circulation du cuivre dans le cerveau, et donc vous agissez sur les plaques, qu'est ce qui se passe au niveau de l'intérieur des neurones que les deux choses ont des relations et qu'en agissant sur l'une, vous pouvez réguler l'autre. Mais cela pose au fond la question cruciale, c'est que vous sachiez exactement à quel moment commence à s'accumuler les plaques que vous voulez éliminer et cela pose alors le problème du diagnostic. Et malheureusement, pendant des années, et encore aujourd'hui, on ne sait pas encore très bien diagnostiquer le moment chez une personne qui va faire une Alzheimer. Bien sûr qu'il y a les aspects cliniques, mais il y a un effort à faire pour avoir un diagnostic fiable le plus précoce possible.

**Pr. Ali BOUKHARI (CSPC)**

Merci monsieur le Président. Ma question s'adresse à M. le Pr. Essassi, tout en lui adressant mes félicitations pour les nombreuses molécules qu'il a synthétisées. Quel est le rendement d'une réaction chimique? Y a-t-il des isomères? Si oui, comment vous arrivez à les distinguer les uns (actifs) des autres (non actifs)?

**Pr. El Mokhtar ESSASSI (CSPC)**

Lorsqu'on fait de la synthèse organique, le but c'est de faire des réactions simples en utilisant des composés disponibles. Dans notre cas, on a choisi des réactions : lorsqu'on fait réagir les deux réactifs, qu'on chauffe dans un solvant, le produit précipite et il suffit juste de filtrer pour avoir le composé. En général lorsque le produit précipite, ça veut dire que la réaction se fait facilement. Donc, souvent, les rendements des réactions qu'on a réalisées sont bons. La preuve, j'ai dit que lorsqu'on fait la synthèse d'une molécule, on essaie de l'utiliser encore elle-même comme matière première, ce qui veut dire qu'on a une quantité importante de ce produit pour pouvoir préparer encore d'autres réactions. L'astuce, en fait, n'est pas de faire des réactions sophistiquées dans des conditions difficiles, mais plutôt de faire des réactions simples et obtenir des produits avec un bon rendement, et cette molécule doit posséder des fonctions réactionnelles pour pouvoir l'utiliser elle-même.

Ce qui caractérise notre travail ce sont des réactions de réarrangement qui sont très importantes parce qu'on a besoin d'une grande quantité de molécules et on a proposé la chimie combinatoire pour avoir le plus grand nombre de molécules. Mais la chimie combinatoire, en dehors de la synthèse des protéines, elle présente des limites puisque les réarrangements sont rencontrés par hasard. La richesse de la chimie expérimentale repose sur le fait que lorsqu'on fait une réaction, et on s'attend à un résultat, on obtient un résultat différent. Avec le réarrangement, on a un produit qui peut avoir plusieurs structures qui peuvent être assimilées à des isomères. Nous avons trouvé que la cristallographie est la meilleure méthode pour déterminer la structure.

**Pr. Naima LYOUSSI** (Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès)

J'ai deux questions pour le Pr. Majoral. Est-ce qu'il y a une spécificité d'action pour les dendrimères? La deuxième question concerne la nature de la solution injectée aux souris et est-ce qu'il y a une différence entre les voies orale, veineuse et intrapéritonéale pour déterminer la DL50 chez les souris? Merci.

**Pr. Abdeaziz SEFIANI** (CSTV)

Ma question s'adresse au Pr. Essassi. Vous nous avez présenté le processus classique de production de médicaments qui était valable jusqu'au moment où on a vu les mécanismes physiopathologiques des maladies. Ce processus classique est très onéreux et pourrait aboutir parfois à un médicament efficace mais retiré après des essais cliniques lorsqu'il présente des effets indésirables. Est-ce que vous ne pensez pas que les médicaments de demain, sinon d'aujourd'hui, sont plutôt issus d'une meilleure compréhension des mécanismes physiopathologiques des maladies? On connaît si bien aujourd'hui : la protéine qui manque, celle qui se dépose et celle qui s'accumule, la voie métabolique qui est bloquée. Il serait plutôt plus judicieux, à partir de ces mécanismes, d'identifier par la chimie des choses, et on a eu à cet égard une très belle présentation par le Pr. Meunier sur la maladie d'Alzheimer qui, avec une molécule ou deux, il a fait son essai. Donc, est-ce que vous ne pensez pas que la chimie doit s'adapter aujourd'hui ne ou du moins tenir compte des mécanismes physiopathologiques de la maladie?

**Pr. Jean-pierre MAJORAL** (Laboratoire de chimie et de coordination (Toulouse, France) Je vais répondre tout d'abord à la première question qui concerne la spécificité d'action. Oui, il y a une spécificité d'action. Je prends l'exemple de la polyarthrite rhumatoïde, qui est due à un moment donné à un déséquilibre entre la production d'ostéoblastes pour former l'os et la production d'ostéoclastes qui détruisent l'os. Ça c'est un premier phénomène, et le deuxième phénomène est une production accélérée de cytokines. On a démontré qu'à partir que, à partir d'un autre dendrimère, on bloque cette transformation inopportune des ostéoblastes en ostéoclastes et on bloque la production de cytokines. Donc, là réellement, il y a une spécificité d'action.

En réponse à la deuxième question concernant la voie d'administration, on a travaillé d'abord par voie veineuse puis on a voulu voir si par voie orale on avait des résultats semblables parce que si on veut, un arriver à des résultats réels, il faut passer par la voie orale, et on avait remarqué que par la voie orale on avait pratiquement la même activité.

**Pr. Claude GRISCELLI** (CSTV)

Je voudrais poser une question au Pr. Majoral. Votre exposé m'a beaucoup intéressé, il y avait beaucoup de choses. Si je retiens simplement la partie concernant «Natural Killer Cells», c'est le gène K qui fait partie de l'immunité innée, c'est-à-dire qui contient des granules avec de nombreuses activités enzymatiques dont les porphyrines. J'ai un commentaire et une question.

Le commentaire c'est que, il se trouve que je décris une maladie génétique qui est caractérisé par un défaut sélectif de ces cellules NK. Ce sont des enfants qui peuvent vivre jusqu'à 15-18 ans. Maintenant, on leur fait une transplantation médullaire, donc on

les sauve; mais les premiers que j'ai suivis, aucun d'entre eux n'a développé de cancer. Donc, la relation entre une anomalie spécifique des cellules NK et le cancer est sûrement complexe. Ça c'était le commentaire, et la question qui va avec c'est que vous avez montré fort bien dans votre film : la destruction des cellules cancéreuses par les cellules NK, cela concerne quel type de cancer, par quel mécanisme de reconnaissance, quel type de récepteurs faut-il rencontrer au niveau de la cellule cancéreuse pour que cette cible soit détruite, est-ce que la destruction se fait quel que soit le cancer?

**Pr. Jean-pierre MAJORAL** (Laboratoire de chimie et de coordination (Toulouse, France) Première réponse : nous avons testé sur 14 types de cancers (cancers liquides ou cancers solides, carcinomes, leucémies,...) et dans tous les cas nous avons montré que ces cellules NK amplifiées par les dendrimères avaient une activité comparable aux cellules NK non traitées par les dendrimères. Nous avons énormément travaillé sur le mécanisme et nous avons pu démontrer que le premier stade consistait en une amplification du nombre de monocytes dont on change la granulosité et la taille. Et ce qui est tout à fait remarquable aussi pour les biologistes, on augmente de façon assez conséquente la durée de vie de ces monocytes, on mesure ceci par le taux de lysosomes quand un monocyte est détruit. Nous avons également montré qu'il y avait une relation entre ces monocytes là et les cellules dendrimères : il y a une activation des cellules dendrimères. Ce que nous n'avons pas encore prouvé pour le moment c'est que se passe-t-il au niveau des cellules NK après activation par des cellules dendrimères. Ça fait 5 ans qu'on travaille là-dessus avec des biologistes de l'hôpital Purpan à Toulouse et il y a encore cette partie qu'il nous faudrait résoudre.

Maintenant, sur les cellules NK et les maladies auto-immunes, il est certain aussi qu'il y a des applications extrêmement importantes, tout ce qui est anti-inflammatoire peut en effet s'étendre aux maladies auto-immunes.

**Pr. El Mokhtar ESSASSI (CSPC)**

En réponse à la question du Pr. Seffani, le rôle du chimiste consiste d'abord à préparer de nouvelles molécules. Pour cela, il doit collaborer aussi avec des biochimistes et des biologistes qui, de par leur connaissance des maladies et des types de molécules actives sur telle ou telle maladie, peuvent demander au chimiste de préparer des structures analogues. Les molécules qui ont une structure analogue ont presque la même activité. Personnellement, je crois au hasard parce que plusieurs médicaments ont ainsi été trouvés souvent par la chimie combinatoire.

**PANEL III**  
**CHIMIE ET INDUSTRIE :**  
**Exemples de la France, de l'Allemagne et du Maroc**



## PANEL III

### CHIMIE ET INDUSTRIE :

#### Exemple de la france, de l'Allemagne et du maroc

*Moderateur : Pr. Jean-Jacques Bonnet*

*Membres du Panel : Dr. Bernard Bigot, Pr. Gerard Férey, Michael Dröscher,*

*M. Khalid Lahlou Mimi, Dr. Mohamed Smani, Dr. Abdelaali Kossir,*

*Dr. El Moutaouikkil ElBaraka*

#### **Moderateur :**

Pr. Jean-Jacques Bonnet, Membre Associé de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques



#### **Membres du Panel :**

Dr. Bernard Bigot, Administrateur Général du CEA, France



Pr. Gerard Férey, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur émérité de l'université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ), France



Michael Dröscher, Président de la société Allemande de Chimie, Directeur du Comité de l'IUPAC chargé de la Chimie de l'Industrie



Dr. Mohamed Smani, Directeur de l'Association R&D Maroc, Maroc



Dr. Abdelaali Kossir, Directeur R&D (Office Chérifien des Phosphates, Maroc)



Dr. El Moutaouikkil El Baraka, Office Chérifien des Phosphates, Maroc



**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Mesdames et Messieurs, bonjour,

Nous allons démarrer cette nouvelle session qui s'intitule «chimie et industrie – exemples de la France, de l'Allemagne et du Maroc». Nous aurions pu la nommer «le partenariat recherche-industrie, une nécessité au cœur du progrès». Je ne prendrai qu'un seul exemple pour illustrer cette nécessité, celui des énergies renouvelables dont le développement est suspendu à la résolution d'un problème majeur, celui du stockage de l'énergie. Nous avons en effet, on l'a vu hier au travers des divers exposés, de l'eau, du soleil, du vent, mais nous peinons à stocker de l'électricité ainsi produite. Pour résoudre ce problème, nous aurons besoin que s'unissent les talents scientifiques et industriels. En fait, cet esprit de partenariat irrigue en profondeur le monde de la chimie, où recherche fondamentale et industrie ont toujours avancé de concert, à un point tel que lorsqu'on parle de chimie, on ne sait plus très bien si l'on évoque la science ou l'industrie.

Sept exposés illustreront ce matin ces liens étroits entre recherche et industrie. La matinée étant chargée, je demanderai aux conférenciers de respecter le temps de parole qui leur est accordé. Je passerai donc la parole au premier conférencier M. Hervé Bernard qui remplace M. Bernard Bigot, retenu à Paris pour les raisons que vous pouvez imaginer notamment aider le Japon dans les circonstances actuelles. Hervé Bernard a été un artisan essentiel dans la localisation du grand projet international ITER à Cadarache.

## LA CHIMIE, UNE SCIENCE AU COEUR DES ENERGIES D'AVENIR

*Dr. Hervé BERNARD*

*CEA (Commission à l'Energie Atomique),  
France*



Il n'y a pas de transformation chimique sans consommation ou libération d'énergie, sous forme de chaleur, de travail mécanique, de lumière, d'électricité,... Et réciproquement, il n'est de production ou de consommation d'énergie sans qu'intervienne à un moment ou un autre une transformation chimique particulière, qui représente une étape clé, et que l'on cherche, éventuellement, à éviter une ou plusieurs autres réactions chimiques concurrentes, qui réduisent l'efficacité du procédé, ne serait-ce par exemple les réactions de corrosion.

Les énergies d'avenir, le nucléaire de fission ou de fusion, les énergies renouvelables (solaires, éoliennes, marines, hydrauliques, géothermiques, productrices de biocarburants,...), ces énergies qui contribuent peu à l'accroissement du risque de changement climatique, et sont durables pour une population de plus de 6 milliards d'habitants, toutes reposent sur le savoir et le savoir-faire des chimistes.

Cette réalité d'une chimie au cœur des problématiques de l'énergie et qui invitent à développer ou maintenir une activité de recherche et développement, et une activité industrielle de chimie fortes, sera illustrée sur quelques exemples particuliers sur lesquels la France fonde une politique énergétique de long terme.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Merci M. Hervé Bernard de cet exposé. Je dirai qu'il y a que des défis pour les chimistes que vous venez d'évoquer pour une problématique majeure c'est-à-dire l'énergie dans l'avenir. Vous avez évoqué déjà le problème des minerais et là je ne manquerai pas de mentionner le rôle des industriels pour les découvertes de Marie-Curie qui a eu recours deux partenariats majeurs pour extraire le radium dont elle avait besoin. Vous avez évoqué le problème des minerais: ce pays est particulièrement sensible à ce point pour les traces d'uranium contenu dans les phosphates.

Vous avez évoqué les problèmes d'analyse chimique, la nécessité de disposer d'outils analytiques performants, la chimie des procédés pour savoir comment régler ce problème d'avenir de ces matériaux, la chimie des matériaux, la cinétique des corrosions, la radiolyse avec des cinétiques ultra-rapides, que des défis pour les chimistes, les nanomatériaux, les siliciums qui sont semble-t-il très prometteurs et puis enfin vous avez évoqué ce que nous avons prévu dans cette académie comme thème principal c'est-à-dire la chimie et le développement durable, la chimie verte et toutes les possibilités du côté biomasse et du côté de la chimie bio-inspirée. Merci M. Bernard.

Nous allons passer donc à la deuxième conférence qui sera donnée par le Pr. Gérard Férey qui est un homme de l'Académie des Sciences de France et qui a reçu la médaille d'or du CNRS pour ses travaux sur les composés poreux très particuliers, et donc je lui passe la parole.

## DE L'INTÉRESSANT A L'UTILE : L'APPORT DES SOLIDES POREUX A LA SOCIÉTÉ

*Dr Gerard FERREY*

*Membre de l'Académie des Sciences,  
Professeur émérite de l'Université de Versailles  
Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ), France*



L'histoire des solides poreux débute en 1756 en Suède, mais l'énorme développement de ce thème durant ces vingt dernières années fait de cette classe de solides des nouveaux matériaux stratégiques.

L'exemple des solides poreux hybrides - qui résultent de l'association tridimensionnelle par liaisons fortes d'entités inorganiques et organiques - illustre ce que doit être l'approche intégrée des chimistes, depuis la recherche la plus fondamentale jusqu'à la production industrielle, pour fournir des solutions aux problèmes sociétaux actuels dans les domaines de l'énergie, des économies d'énergie, du développement durable et de la santé.

La maîtrise d'une synthèse 'sur mesure' passe par la connaissance des mécanismes de formation de ces solides. Une fois acquise, elle permet, jouant sur leurs différentes caractéristiques (réseau, pores et surface spécifique interne), d'introduire de nouvelles propriétés, de moduler à l'envie les tailles de pores, et même de prédire la structure de nouveaux édifices au titre d'un cahier des charges autorisant l'application et le développement industriel dans des domaines extrêmement divers.

C'est ainsi que les solides poreux hybrides sont d'excellents matériaux pour le stockage à 77K de l'hydrogène, et des gaz à effet de serre à température ambiante. Leur pouvoir séparateur pour des mélanges de gaz est très économe en énergie. Ce sont par ailleurs d'excellents catalyseurs et, très récemment, ces solides se sont révélés être les meilleurs nanovecteurs pour le stockage et la restitution sur le long terme de médicaments anti-tumoraux et antirétroviraux. Leur facilité d'obtention en grande quantité débouche pour certains d'entre eux sur une production industrielle.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Merci Pr. Ferey pour cet exposé qui me fait penser à l'émerveillement sans cesse renouvelé des chimistes et qui ont la particularité de construire leurs propres objets d'étude, et donc que de plaisir à découvrir toute l'architecture sur laquelle ils mettent toute leur imagination. Vous nous avez présenté un domaine de nouvelles architectures hybrides, inorganiques, organiques, finalement ces composés pleins de trous mais qui ont une utilité tout-à-fait extraordinaire dans divers domaines. Comme vous avez illustré parfaitement ce que nous souhaitons dans cette matinée c'est-à-dire l'étroite collaboration entre la science et l'industrie. Merci.

Je passerai la parole maintenant au Dr. Michael DRÖSCHER, Président de la German Chemical Society et Président de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cette dernière est l'autorité reconnue pour les règles à adopter pour la nomenclature, les symboles, la terminologie des éléments chimiques et de leurs dérivés.

## CHEMISTRY IN GERMANY - FACTS AND CHALLENGES

*Prof. Dr. Michael DROESCHER*

*President of the German Chemical Society  
(GDCh)*



The German chemical industry, including Pharma, is number 4 in the world. 2010 the turnover has already recovered from the financial crisis to 171 billion €. The employment is 414 thousand. Germany leads the world in chemical exports, whereof most of it go to EU partner countries.

Chemical industry is knowledge based and capital-intensive. Innovation is a major focus. R&D spending was 9.4 billion, again including Pharma. The large companies, as BASF, Bayer or Evonik Degussa spend about 3% of turn over for R&D.

Since the beginning of chemical industry in Germany, cooperation with academia and research organizations was a strong base for innovation. Basic science to applied research and development are well represented. At 80 universities and applied universities nearly 1200 professors teach 40.000 chemistry students. Yearly about 3000 diploma and master degrees are awarded, and about 2000 PhDs leave the universities for a PostDoc or assistantship at university, or, mostly to start a professional carrier in a SME or industry.

Besides the universities large organizations as Helmholtz-Association, Max-Planck Society, Leibniz Association, and Fraunhofer are well recognized pillars of respectively basic and applied research.

Funding from the German Research Foundation, other governmental sources on federal and state level and EU programs, supports the research and development together with industrial contributions.

Research focuses on the challenges of today and the future. It is well understood that solutions for the global challenges are and will always be based on chemical contributions.

Areas of major interest are e.g. energy, food, materials, and mobility. Key innovation drivers are competences, innovative organization, open innovation/cooperation, system integration, solid intellectual property, innovation culture and communication.

Let me start with the chemical industry indicators. Please note that the data are also including Pharmaceuticals: Sales of the German chemical industry have come up from 112 billion to 171 billion € since 1995. The dip in 2009 to 145 billion € has already been recovered in 2010. There are two reasons for this fast recovery. First, in the value chain the basic chemicals are the foundation. Processing industries are the direct customers who provide the intermediates for the final products. With empty shelves the processing industry had to fill in the stocks first, before they could start the production. Second, although the employment had gone down to 414,000 in 2009 from 536,000 in 1995, it remained constant during the crisis, due to the German “Kurzarbeit” scheme, where employees worked short shifts or even stayed at home with about 80 to 90 % of income, partly supported by the government.

The production range of the chemical and pharmaceutical industry in Germany covers a wide field. About 9% are inorganic basic materials, 16% petrochemicals, 18% polymers, 25% fine and specialty products, 24% pharmaceuticals and 8% detergents and personal care products. All together the production value is about 110 billion €.

German chemical industry is led by BASF, the largest chemical company worldwide. Other leading companies are e.g. Bayer, Henkel, Evonik Degussa. Besides these large companies we have many Small and medium Entreprises (SMEs) in Germany. About 93% of all chemical companies have less than 500 employees.

Compared to the other industrial sectors in Germany, chemical industry has more fixed assets, spends more on R&D and needs nearly twice the energy than average as based on sales.

Exports and imports are also higher than average.

Let us now have a look on R&D expenditures in more details. The rise from 5.3 billion € in 2005 to 9.4 billion € in 2010 has followed somewhat the economical cycles, but with a rather small amplitude. Even during the financial crisis, R&D spending continued on a high level. Typically a company as BASF or Evonik Degussa spends about 3% of sales on R&D, pharmaceutical companies clearly spend more, from 8 to 15% of sales.

Now let us compare the German chemical industry on a global scale. In 2009 Germany was number 4 with sales of 158 billion €, behind the US with 522 billion €, China with 509 billion €, and Japan with 172 billion €, leading France and Italy.

Even the average annual growth rates from 2003 through 2008 was with 2.8% quite high for Germany, being one of the old economies. Clearly China is up front with 12.8%, followed by India with 8.6%, both boosting the world average to 3.7%. It should be noted that India is growing from a comparably low sales volume of 52 billion €.

In chemical exports, Germany is the world champion with a volume of €134 billion, followed by the US. China is with €47 billion still far behind, mostly exporting finished

products, not basic chemicals. Clearly, China is a huge home market and draws many investments into the chemical parks.

Where do the German exports go to Europe is and will stay the main focus. More than 60% of the exports go to countries of the EU, 11% to other European countries. Asia is a strong and growing market, but Africa is only 1.6%.

To finish up facts and figures, let us look on the change of the global share of sales of the German chemical industry. Because of the strongly growing economies like China and India, the German share is declining continuously. Germany's share on global sales of chemicals came down from 11% to about 7% in the last 20 years. This is a 40% loss. As we look on the share of German companies including their foreign subsidies, we also see a decline, but less steep from 13% to 10% of the world market.

Now, let us turn to chemical education and science in Germany, again starting with some facts and figures.

The German higher education system distinguishes between universities, which grant PhDs, and applied universities, which are teaching more practice than theory. In the last years we see some converging of both systems and also cooperation between universities and applied universities.

There are 56 departments of chemistry at universities and 24 at applied universities, with 916, respectively 159 tenured professors. In 2009, about 34000 students were registered at universities and 5 500 at applied universities, of which 6,400 and 1500 were freshmen. Nearly 1,700 PhDs were granted, 2,700 diplomas, and 2,500 bachelor and master degrees. From these numbers it is clear that most German chemists leave university with a PhD, even when they do not consider to start an academic career. Industry prefers to hire PhDs for their R&D departments. Later in their career these chemists will move on to applied technical service, controlling, management or other jobs.

All German universities and applied universities have switched to the Bachelor/Master system, recently, due to the EU wide so-called Bologna process. Today, all freshmen start in a Bachelor courses. However, for Bachelor graduates from universities there are few jobs available. Mostly, students go on to a master course, either in chemistry related sciences or economics.

Since the beginning of chemical industry in Germany, cooperation with academia and research organizations has been a strong base for innovation. Besides the universities, we have a broad academic landscape in Germany. These are all well known institutions.

I start with basic research. Here, the Helmholtz Association of German Research Centers contribute to solving major challenges facing society, science and industry with top scientific achievements in six research areas: Energy, earth and environment, health, key technologies, structure of matter, transport and space. With 30,000 employees in 17 research centers and an annual budget of approximately €3 billion, the Helmholtz Association is Germany's largest scientific organization. Its work follows in the tradition of the great natural scientist Hermann von Helmholtz (1821-1894).

Probably the best known scientific organization in Germany is the Max Planck Society. It is based on the motive “Insight must precede application.” by Max Planck. The Max Planck society was established in 1948, following the Kaiser-Wilhelm-Society. The 80 Max Planck Institutes publish more than 13,000 publications each year in internationally renowned scientific journals. 13 of the institutes are related to chemical research.

Also well known is the Gottfried Wilhelm Leibniz Scientific Community, also called Leibniz Association. It covers the range from basic to applied research. The organization is the umbrella organization for 87 institutions, of which six are chemistry related, conducting research or providing scientific infrastructure. Some 7,100 scientists and scholars work in the humanities and social sciences, economics, spatial and life sciences as well as in mathematics, the natural and engineering sciences, and in environmental research. Altogether, ca. 16,000 people are employed at Leibniz Institutes, which have a combined annual budget of 1.3 billion €.

The last example is the Fraunhofer organization. It is Europe’s largest application-oriented research organization with activities in health, security, communication, energy and environment. There are more than 80 research units at different locations in Germany.

The annual research budget totals €1.65 billion, of which 1.40 billion is generated through contract research.

The last topic in this part of my talk is funding for R&D in Germany. Research funding is available from European, federal and state sources. Funding for basic research activities comes from the EU, e.g. from the 7. framework program, the German Research Foundation (DFG), and recently, the excellence initiative of the federal government.

Example for the funding for SMEs and applied research is the German Federation of Industrial Research Association (AIF). Funding for international academic cooperation comes from organizations like the Alexander von Humboldt foundation and DAAD.

Now let us turn to the global challenges. You will all agree that five categories of macro trends will have an important impact on the global business environment: Globalization, demographics, changing consumer patterns, preservation of natural resources and environment, and also regulation and activism. For the value chain these trends provide a market pull, whereas new technologies push the development. But as we have seen recently in Japan with horror, there are also wild cards which cannot be foreseen and predicted. They also may have a strong impact on future developments and innovation.

Let us have a short look on the five macro trends. In globalization, flow of knowledge and flow of goods may be the most important drivers for chemistry. For demographics, urbanization is an important driver. Changing consumption patterns have a strong impact on the products and materials needed and therefore drive innovation. The preservation of natural resources and environment may be the key driver of today. In many chemical processes we are looking for new ways to reroute large product streams. The CO<sub>2</sub>-reduction is also a key driver for innovation. Especially in Europe, the REACH process and other regulation activities have a strong impact on innovation activities.

Let me give you some research topics, we in the German Chemical Society consider to be of high interest: One example is green chemistry with all its facets, like catalysis, atom efficient synthesis, reaction cascades, chemistry without protective groups, chemical contribution to new energy solutions, new resources for chemical products, miniaturisation of reactors, chemistry in confined geometries, and water as solvent.

Second, material research is very important, as in organic and inorganic nanotechnology, stimulus responsive materials, carbon materials, organic-inorganic hybrid materials, organic and anorganic materials for electronics.

Third, biotechnology is an important field of research, with the examples protein protein interaction, protein design, origin of life, and chemical biology.

Finally, two more areas of high interest are polymer science with e.g. controlled polymer synthesis, polyelectrolytes, and computational chemistry, and water with areas of research as remediation, chemistry in water, and ultra low concentration analysis of solutes.

This list is clearly not complete. It is an invitation to add other areas of interest and fields of research.

Coming back from research to innovation, where the ideas and results from scientific investigations are turned into products and thus money, I will end my presentation with a list of drivers for innovation, which, I think, are the most important for success. The key drivers are competences, advanced innovation management, an innovative organization, the open innovation concept, system integration, strong and solid intellectual property, and over all an innovative culture and communication.

But in the end, the most important factor for success in innovation, business and society is people. No process or protocol is leading to success by itself, if the people who perform the work do not do it right in the right environment.

Funding from the German Research Foundation, other governmental sources on federal and state level and EU programs, supports the research and development together with industrial contributions.

Research focuses on the challenges of today and the future. It is well understood that solutions for the global challenges are and will always be based on chemical contributions. Areas of major interest are e.g. energy, food, materials, and mobility. Key innovation drivers are competences, innovative organization, open innovation/cooperation, system integration, solid intellectual property, innovation culture and communication.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Thank you for your lecture. Before you even started this presentation, we knew the power of the German chemical industry. Thank you for having pointed out facts and challenges. Thank you also for reminding us of the European protocol (EURPECH) which is connected to chemistry and sustainable development and also for mentioning topics for the future which are important for both science and industry.

Avec l'accord de notre Secrétaire perpétuel, nous allons apporter une toute petite modification à notre programme. En effet, monsieur Hervé Bernard doit nous quitter avant midi, si bien qu'il serait difficile de l'avoir parmi nous lors des discussions, et donc ce que je vous propose c'est que nous fassions un premier tour de table de débat et de discussion après ces trois premières conférences.

## DISCUSSION

**Pr. Jean-Pierre MAJORAL** (Directeur de recherche, CNRS, Toulouse, France)

J'ai deux questions : une question triple au Pr. Gérard Férey et une question au Pr. Hervé Bernard.

La première question concerne l'encapsulation : Comment peut-on réguler le relargage d'une drogue au niveau de cellules tumorales, est-ce en jouant sur la porosité du matériau en faisant varier sa taille? Pour amener une drogue au niveau d'une cellule cancéreuse, il faut introduire quelque chose qui va être reconnue par les récepteurs de la cellule par exemple l'acide folique. Est-ce qu'on peut imaginer d'encapsuler cette molécule, l'acide folique, ou un autre matériau hybride organique ou inorganique qui agit comme un cargo au niveau de la cellule tumorale? Peut-on imaginer d'utiliser des brides organiques qui soient des groupements fluorescents permettant le suivi du matériau néo-poreux jusqu'au niveau où on veut qu'il arrive?

La deuxième question concerne les phosphates qui ont été utilisés par le Pr. Hervé Bernard: est-ce qu'il y a encore des efforts à faire pour avoir une meilleure complexation des radioéléments utilisés?

**Pr. Mostapha BOUSMINA** (Chancelier)

J'ai deux questions.

La première pour le Pr. Férey : est-ce que c'est envisageable d'inclure soit pendant la synthèse soit après synthèse des nanoparticules tel que le TiO<sub>2</sub> ou d'autres particules qui interagissent beaucoup mieux avec l'hydrogène que ce que vous avez présenté dans votre conférence.

Ma deuxième question s'adresse au Dr. Dröschner mais je souhaite avoir un commentaire du Pr. Dercourt ou du Pr. Griscelli : ce que vous nous avez présenté est extrêmement impressionnant. La chimie allemande est très forte et recrute plutôt des docteurs, alors que nous savons que la chimie française fait appel plutôt à des ingénieurs. Est-ce que vous pouvez nous donner des commentaires de part et d'autres pour que nous puissions placer notre pays sur l'échelle des valeurs scientifiques. Merci.

**Serge**

J'ai deux questions pour le Pr. Férey.

La première rejoint la question du Pr. Majoral concernant le relargage. Pouvez-vous contrôler les médicaments incorporés à l'intérieur des nano-carriers qui sont soit actifs parce qu'ils sont dépendants de la concentration maximum du composé, à ce moment-là on risque d'avoir un problème de toxicité puisqu'on dépasse la dose toxique du composé ou alors ça dépend de la courbe de la concentration du produit relargué et là il y a un risque d'être en-dessous de la dose active du composé? Comment vous pensez résoudre ces problèmes avec votre nouveau système de relargage?

La deuxième question concerne la redistribution dans les tissus. Vous envisagez la voie passive. Est-ce que cette voie a été meilleure ou pas?

**Pr. Ali BOUKHARI (CSPC)**

J'ai quelques questions, que je me pose moi-même tout d'abord, adressées à Monsieur Hervé Bernard. Qu'en est-il de la recherche de nouveaux matériaux pour le stockage des déchets radioactifs? A un certain moment, il y a eu beaucoup de recherches sur l'utilisation des phosphates sous forme de verre comme le nasikon pour stocker ces déchets radioactifs. Nous savons que le Maroc est un pays où il y a de grands gisements et nous voulons aussi mettre notre expérience à profit.

Deuxième question : pourquoi depuis qu'on a mis au point la bombe atomique jusqu'à maintenant on n'arrive pas à maîtriser cette énergie nucléaire? Et le problème que connaît le Japon actuellement est un exemple frappant, on n'arrive pas à maîtriser tout le processus de sécurité. Ça fait peur et ça met en péril la vie des gens.

Autre question que j'adresse à monsieur Gérard Férey concernant les solides poreux. Nous savons qu'il existe des plâtrâtes, qui piègent un certain nombre de composés, mais aussi des composés inorganiques à tunnels qui piègent des ions hydrogène. Maintenant ce sont des composés mixtes inorganiques organiques. Quelle est la stabilité de ces composés vis-à-vis de la température et de la pression?

**Pr. GUESSOUS** (Faculté des Sciences de Rabat, Maroc)

Je voudrais poser deux questions à monsieur Hervé Bernard sur les matériaux de batteries au lithium. La cathode actuellement utilisée pour la voiture électrique est à base de LiFePO<sub>4</sub>. Je voudrais savoir ce qu'il en est pour le LiMnPO<sub>4</sub> vu qu'il présente une puissance supérieure de sa tension et est-ce que sa capacité qui faiblit avec le temps est dû aux changements de structure LiMnPO<sub>4</sub> ou encore à sa résistivité?

Pour la deuxième question, je voudrais savoir ce qu'il en est des matériaux à base de NaXFePO<sub>4</sub> vu que le lithium, à long terme, va devenir une denrée rare. Merci.

**Pr. Claude GRISCELLI (CSTV)**

Je voudrais poser deux questions à monsieur Gérard Férey.

La première question est en continuité avec celle posée par Jean-Pierre Majoral sur les nano-vecteurs, que vous décrivez et qui sont très intéressants. Donc vous changez beaucoup

la biodisponibilité d'un produit quand vous prenez l'exemple de l'ibuprofène, il est libéré en plusieurs heures. Et puis vous avez comparé la robustesse de ces nano-vecteurs avec la relative fragilité des liposomes. D'une manière générale, on essaie de cibler avec ces nano-vecteurs les cellules que l'on veut toucher, n'est-ce pas. Réfléchissez-vous à cette question-là qui me paraît être intéressante?

La deuxième question a trait aux effets désirés puisque tout médicament en a, fort heureusement, et puis c'est un futur médicament très intéressant qui pourrait être une nouvelle forme galénique. La robustesse, quand vous parlez des nano-vecteurs n'est-elle pas un inconvénient possible puisque c'est si robuste, est-ce que, malgré tout, elle est biodégradable?

**Dr. Othmane SKIREDDJ** (Consultant)

Ma question s'adresse à monsieur Hervé Bernard. Nous avons rêvé beaucoup de la fusion atomique depuis plus de 50 ans avec les fameux projets Tomahawk américains parce que nous pensons que, pour l'avenir lointain, c'est la principale source d'énergie. Quels sont les progrès qui ont été réalisés dans ce secteur depuis cette date?

**Dr. Mohamed SMANI** (Directeur de R&D Maroc)

Ma question s'adresse à monsieur Michael Dröschner. Vous avez parlé des facteurs de succès de l'innovation dans le secteur de la chimie, en particulier en Allemagne, et vous avez évoqué tout un ensemble de facteurs. Je voudrais savoir, si vous pouvez nous donner quelques indications spécifiques, particulières, qui font le succès de la relation entre le monde de l'industrie et le monde académique en Allemagne. Merci

**Pr. Mohamed BELAICHE** (CSPC)

Ma question s'adresse à monsieur Gérard Férey qui a dit tout-à-l'heure en ce qui concerne la dimensionnalité on a 0D ou 3D, mais on sait qu'il existe des molécules hybrides 1D et 2D. Pourquoi ne pas considérer dans le cas des 2D, par exemple, les couches lamellaires et piéger les médicaments entre les couches 2D et comme ça vous pouvez faire du largage? Merci

**Dr. Michael DRÖSCHNER** (President, German Chemical Society)

Talking about PhDs and engineers hired by the German industry, out of 1.600 PhDs about 300 go to the larger companies. These companies also hire engineers, but for their research they normally hire PhDs, the engineers go to process development (maybe 300 chemists and 100 engineers). Nowadays, it's not only chemists but also biologists, computer scientists; the group of teams has very much diversified to become interdisciplinary. Chemists also go to other areas, engineering companies and all kinds of industries where they need chemical knowledge.

**Pr. Claude GRISCELLI** (CSTV)

Je veux bien donner quelques éléments puisqu'on les a suscités, mais je n'ai pas de chiffres à vous donner. Simplement, il se trouve que l'on réfléchit à cette question au niveau du Haut Conseil de la Science et de la Technologie (France), auquel j'appartiens, et qui est là pour éclairer le Premier ministre français. Nous réfléchissons justement au problème des carrières scientifiques de notre pays et on se rend bien compte qu'il y a une

certaine stagnation de la motivation des jeunes pour la science, d'une part, et d'autre part une relative insuffisance d'offres d'emploi pour des carrières scientifiques dans le secteur privé en France. Pourtant, on a des grandes écoles et des universités qui ont maintenant gagné leur autonomie. Les grandes écoles, peut-être pas dans le domaine de la chimie, arrivent à former des cadres d'une excellente qualité dont beaucoup se dirigent vers les finances et la communication mais moins qu'avant vers les carrières scientifiques. Donc, il se pose un problème et nous sommes en train de faire une grande enquête, on aura la réponse seulement dans 6 mois.

**Dr. Michael DRÖSCHER** (President, German Chemical Society)

The second question was: do we have proofs that this cooperation works? Yes we do. I can give you examples; there are institutes that are specialized in catalysis in Rostock that develops one to three projects each year which are commercialized. The big companies work together with research institutes to commercialize basic science. You cannot work alone today; you need partners to develop a marketable product.

**M. Hervé BERNARD** (CEA, France)

La première question qui m'était adressée concerne les molécules extractantes sur les phosphates. L'objectif est bien d'extraire l'uranium qui se trouve à peu près dans des proportions de 170 mg/l dans l'acide phosphorique et de pouvoir l'extraire, en extraire le maximum, la totalité si c'est possible. Aujourd'hui, le procédé en place qui s'appelle le procédé URRPHOS est basé sur le fait que deux molécules qui sont en synergie, l'un est un extractant cationique, l'autre est un extractant neutre, conduit à peu près à 10 mg/l vis-à-vis du résultat final. Les molécules que j'ai évoquées ont la possibilité de faire mieux, qui pourraient n'être utilisées qu'avec une bi-fonctionnalité et qui permettraient donc d'avoir un progrès dans ce sens. Plus clairement, est-ce que cette molécule est au point de passer au stade industriel? Non, nous sommes encore au niveau du stade de laboratoire, nous optimisons et améliorons encore.

Concernant le stockage des déchets radioactifs, la question qui m'avait été posée sur les phosphates, je n'ai pas bien compris s'il s'agit de positionner les déchets radioactifs dans les phosphates, c'est bien cela. La référence française est bien de positionner les déchets radioactifs haute activité à vie longue dans l'argile qui se trouve dans le sous-sol des départements de l'Est de la France (Meuse et Haute-Marne). Nous sommes aujourd'hui dans le processus de pouvoir, au-delà du laboratoire qui était construit il y a une dizaine d'années, construire réellement le stockage industriel, qui d'après la Loi de 2006 devrait commencer à fonctionner normalement en 2025.

En ce qui concerne la question sur les matériaux d'électrodes, le choix sur le LiFePO4 a bien été fait par compromis entre les performances, la disponibilité du fer qui est un composant important dans l'électrode et de son coût. C'est à l'intérieur de ce compromis que l'on a choisi de développer ce composé élaboré. Je ne pourrais malheureusement pas répondre techniquement aux questions que vous avez posées sur les autres matériaux, mais je vous propose si vous le voulez bien de me laisser vos coordonnées, je ferai poser la question à mes équipes de Grenoble qui sont particulièrement performants dans ces électrodes et pourront vous apporter, j'en suis sûr, la réponse dans ce domaine.

Concernant la question sur la fusion; la fusion a la particularité de nous faire rêver déjà depuis au moins 50 ans et on espère pouvoir nous faire rêver encore dans les 50 prochaines années. Quels sont les progrès? C'était-là la question. Le réacteur expérimental ITER qui est en cours de construction et qui devrait démarrer d'ici à un peu moins de 8 ans sur le site proche de Cadarache va bénéficier de l'expérience de deux équipements majeurs qui ont fait leur preuve. Le premier équipement est la machine TORSUPRA qui est sur Cadarache et qui a le record mondial de durée d'un faisceau plasma. Ce record est modeste, c'est 6 mn de fonctionnement continu, malheureusement, c'était l'objet de la machine, sans production d'énergie. La deuxième machine dans laquelle on veut capitaliser l'expérience s'appelle JET (Joint European Torus), situé à Culham en Angleterre, a le record de production de puissance, donc de fusion et c'est 16 mégawatts thermiques qui ont été produits en bilan positif. Mais JET n'a été fondé pour fonctionner que 6 secondes. JET possède le record de puissance et TORSUPRA celui de la durée, donc ITER doit naturellement faire les deux. L'objectif pour ITER est de 500 mégawatts thermiques et une durée de l'ordre de 400 secondes de fonctionnement, et on a de très bons espoirs d'y arriver même si les défis sont colossaux dans ce domaine.

Je voudrais terminer avec la question sur la maîtrise de la sécurité nucléaire. Aux travers des difficultés majeures que connaissent nos amis japonais, il faut reconnaître que les centrales japonaises ont subi un séisme que le Japon n'avait jamais connu auparavant en termes de puissance (8,9 degrés sur l'échelle de Richter). Il n'y a eu aucune dégradation de ces centrales, ce qui confirme bien qu'en termes de séisme, comme l'avait été en 2006 le grand séisme qui avait touché Kawasaki, nous savons faire et nous savons résister. Là la difficulté a été le tsunami qui a été consécutif et quasiment immédiat, nos amis japonais avaient prévu une digue de 10 m de haut pour tenir un tsunami qu'ils avaient estimé être possible, or la vague a été entre 14 et 17 m. Il faut comprendre que la longueur de la vague a été de 600 km, c'est quelque chose qui n'avait pas été imaginée aujourd'hui. Donc évidemment cette eau a pulvérisé tous les systèmes de sécurité, qui étaient en parfait fonctionnement, après le séisme et en particulier les dispositifs qui devaient fonctionner pour faire circuler l'eau pour le refroidissement des réacteurs. Rien n'était opérationnel, l'électricité a été normalement coupée mais les diesels au plus près des réacteurs devaient démarrer normalement. Aujourd'hui, les japonais sont confrontés à un problème de base qui est de mettre de l'eau dans des piscines ou dans un réacteur. Il y a une lueur d'espoir depuis ce matin c'est qu'une partie de l'électricité a pu être remise en service et donc on va pouvoir redémarrer les systèmes électriques des réacteurs en fonctionnement et assurer leur refroidissement. C'est le seul point à régler dans l'immédiat. C'est des actions qui se prennent à l'échelle des millénaires. En France, on prend en compte des séismes qui ont eu lieu dans le paléolithique pour dimensionner nos centrales nucléaires. J'étais directeur de Cadarache, nous prenions en compte des séismes de magnitude 7 sur l'échelle de Richter, alors que nous savions que le plus fort séisme qui a lieu durant le millénaire précédent n'était que de 5 degrés.

**Pr. Gérard FERREY** (Membre de l'Académie des Sciences, France)

D'abord, merci de votre intérêt. Je voudrais hiérarchiser les questions et essayer de ne pas y répondre dans l'ordre dans lequel elles ont été posées.

Je commencerai par le plus simple. Vous m'avez parlé de la stabilité en température et en pression de mes produits. Ils sont tous stables à des températures supérieures à 350°C et ça peut atteindre dans certains composés d'aluminium 600°C, mais c'est exceptionnel.

Basons-nous sur une valeur moyenne de 350°C, nous serons sérieux. En pression, aucun problème, on atteint même des pressions de 100 atmosphères sans dégradation aucune. Par contre il y a une stabilité infiniment plus importante que la stabilité en température et en pression à partir du moment où l'on veut des applications industrielles, c'est la stabilité à l'humidité et c'est sûrement un des deux critères les plus importants pour un industriel. On peut avoir des pores absolument extraordinaire en termes de dimension et en termes de géométrie qui seront d'une stabilité infligente en termes d'application. J'en vois beaucoup d'exemples qui viennent de la littérature américaine qui vantent des performances absolument exceptionnelles en termes de géométrie. La performance académique est une chose, l'utilité industrielle en est une autre et j'essaie dans mes produits de combiner les deux. Ce qui m'importe c'est la stabilité à l'humidité et nous essayons de l'avoir dans l'eau bouillante pendant 6 mois.

Le deuxième point concerne les matériaux qui ne seraient pas tridimensionnels, vous avez raison. La taille de mon équipe est de 10 personnes et nous avons focalisé nos efforts sur les 3D. Historiquement, c'est la famille la plus utilisée depuis le 18ème siècle. Bien sûr il y a eu le cas des argiles et des LDH qui continuent d'avoir de la gloire. Il est beaucoup plus difficile d'obtenir des composés type argile que des composés 3D et donc pour des raisons d'efficacité nous nous sommes focalisés sur les composés 3D. Votre idée est excellente mais je n'ai pas de réponse pertinente et argumentée, j'en suis désolé.

J'en arrive maintenant à tout ce qui concerne les effets biologiques. Au risque de vous décevoir, c'est un thème extrêmement récent d'une part, ce à quoi nous nous sommes intéressés au départ c'était à la performance, est-ce que nos produits étaient susceptibles compte tenu de leur géométrie d'accueillir des médicaments et surtout à cause des fenêtres de cages qu'on utilise. Donc c'est un point de vue de chimiste des solides qui essaie de tester son matériau dans un domaine qui lui était étranger. C'était durant la période 2006-2008, 2006 pour les rigides et 2008 pour les flexibles. A partir du moment où l'on commence à parler d'efficacité ça veut dire qu'on travaille avec des spécialistes. Le travail avec l'ibuprofène a fait l'objet d'une collaboration qui s'est développée à partir de 2008 avec tout ce que ça comporte comme travail à la fois des chercheurs et notre première publication ne date que de 2010. Vous comprendrez donc que toutes les questions pertinentes, pour les spécialistes que vous êtes, je ne peux pas y apporter de réponse parce que nous n'avons pas suffisamment de recul. Les questions se posent effectivement et c'est surtout des questions du devenir à des degrés de compétence divers. Je suis désolé de vous décevoir, mais par contre ravi de votre intérêt.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Il ne nous reste plus qu'à remercier nos trois conférenciers et faire une pause avant de reprendre les travaux de notre séance.

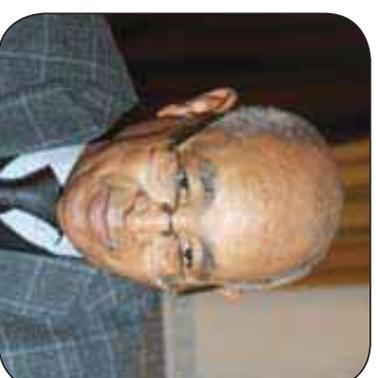
**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Nous allons reprendre notre session avec cette deuxième partie consacrée aux exemples marocains. Le premier orateur monsieur Lahlou Mimi Khalid a eu un petit incident hier. Sa conférence est donc annulée. Nous allons commencer par celle du Dr. Mohamed Smani, le Directeur de l'Association R&D Maroc. Le titre de sa conférence s'intitule «Recherche académique et monde industriel».

## CHIMIE ET PARACHIMIE AU MAROC : FILIÈRES ÉCONOMIQUES ET POTENTIEL SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE

*Dr. Mohamed SMANI*

*Directeur de R&D Maroc, Maroc*



### Résumé :

Le secteur de l'Industrie chimique et para chimique couvre un très large domaine d'activités que l'on regroupe communément en six sous-secteurs :

1. L'industrie pharmaceutique qui englobe la fabrication des produits pharmaceutiques de base et les médicaments;
2. L'industrie des savons, parfums et produits d'entretiens;
3. L'industrie chimique minérale (gaz industriels, colorants et pigments, produits azotés, engrais et autres produits chimiques inorganiques de base);
4. L'industrie chimique organique qui couvre les produits chimiques organiques de base, les matières plastiques de base, le caoutchouc synthétique;
5. La parachimie qui couvre les produits agrochimiques, les peintures et vernis, les explosifs, colles, gélatines, huiles essentielles et produits chimiques à usage industriels;
6. La fabrication de fibres artificielles ou synthétiques.

En 2008, le marché mondial de la chimie était estimé à 2 400 MM US\$, la région Asie Pacifique occupant le premier rang avec 38,7%, suivie de l'Europe avec 32,5% et les Amériques avec 26,9%. Le nombre d'emplois offerts par cette industrie est estimé à 7 millions de salariés.

Le secteur des industries chimiques au Maroc a réalisé un chiffre d'affaires de 57,5 Milliards de DH en 2008. La part des exportations du secteur a atteint 26,9 MM DH. Le nombre d'entreprises recensées atteint 244 dont 70 % sont des PME/PMI.

L'industrie chimique marocaine a connu un important développement depuis ces dernières années. Son chiffre d'affaires a connu durant les cinq dernières années un taux de croissance entre 4,5% (2006) et 51,5% (en 2008). Les exportations ont connu pour les mêmes années, des taux de croissance de 4,5% et de 78,5%, atteignant 26,8 MM DH en 2008. Ces taux de croissance ont été fortement impactés par l'industrie chimique phosphatière.

Ces entreprises ont offert 23.280 emplois en 2008.

La typologie des 244 entreprises du secteur varie en fonction du sous-secteur d'activité :

- La chimie de base compte une cinquantaine d'entreprises dont 54% sont de grandes entreprises;
- L'Agrochimie ne compte que cinq entreprises au total dont trois sont de grandes entreprises;
- Cinq grandes entreprises sont leaders dans le secteur de la peinture et vernis pour un total de 50 entreprises, soit 90% de PME/PMI;
- De grandes entreprises dominent le secteur de la pharmacie et la cosmétique (61%). Dix entreprises leaders ont un chiffre d'affaires compris entre 0,3 MM DH et 1,282 MM DH. Le CA du secteur est de près de 10 MM DH. Cette industrie couvre 80% du marché national et exporte près de 10% de sa production vers des pays d'Afrique et du Moyen Orient, ainsi que vers des pays européens. La valeur totale des importations marocaines de médicaments s'élève à 2,745 MM DH durant les cinq dernières années (en 2009).

Les entreprises du secteur de la chimie sont essentiellement localisées dans la région du grand Casablanca.

L'industrie chimique marocaine dispose d'atouts et d'un énorme potentiel de croissance compte tenu des nouvelles opportunités offertes par le marché international et le développement attendu du marché local.

Ainsi, l'industrie pharmaceutique devra accompagner la politique marocaine de la Santé Publique consistant notamment dans :

- la généralisation de la couverture maladie et donc l'élargissement du marché local.
- l'encouragement à l'utilisation des génériques. L'ambition est de porter la part de ces derniers de 25 à 70% de la consommation. Les laboratoires devront notamment engager des activités de recherche galéniques pour mettre en forme ces produits. L'externalisation de cette recherche galénique est une tendance lourde de l'industrie pharmaceutique mondiale. Les facultés de pharmacie et de sciences au Maroc ont là une opportunité pour mettre leurs compétences à la disposition des laboratoires pharmaceutiques marocains pour cette recherche galénique et construire des coopérations sur la base de projets parfaitement bien définis.

Les Enjeux de l'industrie chimique marocaine sont nombreux.

C'est un secteur très hétérogène qui regroupe des activités, du savoir-faire et des marchés finaux très différents. Cette industrie est condamnée à investir dans l'innovation pour assurer le développement de ses produits, améliorer la compétitivité et la productivité de ses opérations et faire face à une réglementation de plus en plus complexe (REACH par exemple).

Le Maroc dispose d'un potentiel scientifique et technologique important dans les domaines de la chimie et les secteurs connexes : enseignants chercheurs, laboratoires, plates-formes technologiques, centres techniques, réseaux thématiques et pôles de compétences...).

Le rapprochement de cette industrie avec ces acteurs pourrait contribuer à relever les défis auxquels elle devra faire face.

## I. Introduction :

### I.1. Les activités de la branche concernée

Cette présentation s'intéresse essentiellement aux activités liées à la branche des industries chimiques et para chimiques, branche que l'on regroupe communément dans les sous-secteurs :

- L'industrie chimique minérale ou chimie de base (gaz industriels, colorants et pigments, produits azotés, engrais et autres produits chimiques inorganiques de base)
- La parachimie qui couvre les produits agrochimiques (essentiellement les phytosanitaires, fongicides, insecticides, pesticides, herbicides) les peintures et vernis, les explosifs, colles, gélatines, huiles essentielles et produits chimiques à usage industriels
- L'industrie pharmaceutique qui englobe la fabrication des produits pharmaceutiques de base et les médicaments
- L'industrie des savons, parfums et produits d'entretien
- L'industrie chimique organique qui couvre les produits chimiques organiques de base, les matières plastiques de base, le caoutchouc synthétique

### I.2. Aperçu sur le marché mondial de la chimie

En 2008, le marché mondial de la chimie était estimé à 2.400 Milliards de US\$. Sa répartition géographique se présente comme suit :

#### • Asie - Pacifique : 38,7%

Chine : 17,3% (6,5 % en 2003)  
Japon : 7% (11 % en 2003)

Corée : 3,2 %

Taiwan : 2,4 %

Inde : 2,3 %

#### • Europe : 32,5 %

Allemagne : 7,1 %

France : 4,4 %

Royaume Uni : 3,5 %

Italie : 3 %

#### • Amériques : 26,9 %

USA : 17,8 % (25,2 % en 2003)

Canada : 3,1%

#### • Autres : 1,9 %

L'Asie est, depuis 2005, la première région mondiale de production chimique. Elle a connu une augmentation annuelle moyenne de 17% au cours de la période 2004/2008. De nouvelles capacités de production ont été installées notamment au Moyen-Orient, faisant de ce dernier un acteur important de la pétrochimie mondiale.

Le nombre d'emplois offerts par cette industrie est estimé à 7 millions de salariés.

Les entreprises leaders sont classées selon l'importance de leur chiffre d'affaires.

### Dans le domaine de la pharmacie :

L'évolution du CA des 10 premières entreprises pharmaceutiques en 2009 et 2010 montre clairement l'impact de la crise économique mondiale sur cette industrie :

2009	2010	Evolution
Pfizer : 75 Milliards US\$ - USA	Pfizer : 50	- 25 MM
Merck & Co : 47 Milliards US \$ - USA	La Roche : 45,8	+ 2,8
La Roche : 43 Milliards US \$ - Suisse	Novartis : 44,2	+ 3,2
Novartis : 41 Milliards US \$ - Suisse	Merck & co : 42,9	- 4,9
Sanofi Aventis : 35 Milliards US \$ - France	Sanofi-aventis : 39	+ 4
GlaxoSmithKline : 33 Milliards US \$ - GB	Glaxo Smith Kline: 35,9	+ 3,9
Astra Zeneca : 32 Milliards US \$ - GB	Astra Zeneca : 32,8,	+ 0,8
Abbot : 29 Milliards US \$ - USA	Johnson&Johnson: 22,5	- 2,5
Johnson & J : 25 Milliards US \$ - USA	Eli Lilly : 21,8	+
Bristol Myers S : 20 Milliards US \$ - USA	Bristol Myers Squibb: 18, 8.	- 1,2

### Dans le domaine de la chimie :

1. BASF Allemagne
2. Dow Chemical USA
3. Bayer Allemagne
4. SABIC Arabie Saoudite
5. Dupont USA

## III. Le potentiel économique de l'industrie chimique marocaine

L'industrie chimique marocaine a connu un important développement. Son chiffre d'affaires a connu durant les cinq dernières années un taux de croissance qui a fluctué de 4,5% (2006) à 51,5% (en 2008), avec un CA de 57,4 Milliards de DH. En 2008. Les exportations ont connu pour les mêmes années, des taux de croissance qui ont fluctué de 4,7% à 78,5 %, atteignant 26,8 Milliards de DH en 2008. Ces taux de croissance ont été fortement impactés par les réalisations de l'industrie chimique phosphatière.

### III.1. Evolution du Chiffre d'Affaires et de l'export de l'industrie chimique

Année	Chiffre d'affaires	Export
2003/2002	27,2/24,7 = 110%	7,9/8,2 = 96%
2004/2003	28,9/27,2 = 106%	9,4/7,9 = 119%
2005/2004	31,2/28,9 = 108%	10,5/9,4 = 111,7%
2006/2005	32,6/31,2 = 104,5%	11,6/10,5 = 104,7%
2007/2006	37,9/32,6 = 116%	15/11,6 = 129%
2008/2007	57,4/ 37,9 = 151,5 %	26,8/15 = 178,5%

En dehors des industries chimiques liées à la production des acides phosphoriques et des engrais, destinés essentiellement à l'export, 90% environ de la production de ce secteur est destinée à satisfaire les besoins du marché local : agriculture, agro-industrie, bâtiment, santé, textile, ... etc.

## **II.2. Principales grandeurs par sous branches d'activités (en millions de DH, année 2008)**

Le nombre d'entreprises recensées atteint 244 dont 70% sont des PME/PMI. Ces entreprises ont offert 23 280 emplois en 2008. Les données économiques relatives à chacune des sous branches sont données ci-après :

<b>Sous branche</b>	<b>Entreprises</b>	<b>Exportation</b>	<b>Production</b>	<b>Invest</b>	<b>Valeur A</b>
Chimie de base	48	25 673	40 219	1975	6 591
Agrochimie	5	0	107	3	60
Peintures	54	226	3080	119	780
Pharmacie	38	416	6337	404	3 200
Savons	57	488	4453	96	1 338
Autres	40	66	883	49	252
Fibres	2	19	20	8	13
<b>TOTAL</b>	<b>244</b>	<b>26 888</b>	<b>55 099</b>	<b>2 654</b>	<b>14 240</b>

## **II.3. Place des industries chimiques dans le secteur industriel national**

Production	Total des industries Dont ICP	315 258 55 099	18%
Valeur ajoutée	Total des industries Dont ICP	77 507 14 249	19%
Investissement	Total des industries Dont ICP	24 808 2654	11%
Emplois	Total des industries Dont ICP	501 429 23 600	5%
Exportations	Total des industries Dont ICP	85 216 26 888	32%
Nombre d'entreprises	Total des industries Dont ICP	7841 244	4%

## **II.4. Typologie des entreprises du secteur :**

La typologie des 244 entreprises du secteur varie en fonction du sous-secteur d'activité :

1. La chimie de base compte une cinquantaine d'entreprises dont 54% sont de grandes entreprises. Les douze premières entreprises du groupe ont réalisé un chiffre d'affaires compris entre 0,195 MM DH et 24 MM DH :

Groupe OCP	SEVAM
SNEP	Air Liquide
CHARAF	Cet Plast
FERTIMA	CPCM
PLASTIMA	Maghreb Oxygène
CADEX	SCE

Les principaux produits sont bien entendu :

- l'ensemble des productions du secteur de la chimie du Groupe OCP, à savoir : acides phosphoriques, sulfurique et engrais destinés essentiellement à l'exportation
- les productions de la SNEP qui couvrent 60% de la demande du marché pour le PVC et les compounds et qui produit également le chlore et la soude
- les gaz industriels par Maghreb Oxygène et Air Liquide.

Quatre entreprises de ce sous-secteur sont cotées en bourse : SNEP, FERTIMA, MAGHREB OXYGENE et SCE.

2. L'Agrochimie ne compte que cinq entreprises au total dont trois sont de grandes entreprises. Ces entreprises fournissent le marché local en produits phytosanitaires (fongicides, insecticides, herbicides et pesticides). Les principales entreprises sont PROMAGRI, Syngenta Maroc, Marbar Chimie

3. Peintures et vernis : cinq grandes entreprises sont leaders dans le secteur de la peinture et vernis pour un total de 50 entreprises, soit 90% de PME/PMI. Les principales entreprises sont BHF-ATLAS, Colorado, AKZO Nobel, DISTRAL, FACOP, PRODEC, Arcol, Chimicolor. Ce secteur connaît une progression importante (Plus de 4% par an) due à l'essor de l'immobilier qui absorbe 80% de la production du secteur. Moins de dix entreprises détiennent 90% du marché. Ce secteur a encore un potentiel important de développement au Maroc, la consommation de peinture par habitant étant à peine de 3Kg/an quand elle dépasse les 8Kg/an en Tunisie.

Une seule entreprise est cotée en bourse : COLORADO

4. Savons, parfums et produits d'entretien : Les PME/PMI dominent le secteur qui ne compte que cinq grandes entreprises sur un total de 59. Les leaders du marché sont : Procter & Gamble, Unilevers, Colgate, Distra et Johnson & Johnson.

5. Pharmacie et cosmétiques : Forte de plus d'un demi-siècle d'existence, l'industrie pharmaceutique constitue un secteur important de l'économie nationale. De grandes entreprises dominent le secteur de la pharmacie et la cosmétique (61%). Dix entreprises leaders ont un chiffre d'affaires compris entre 0,300 Milliards DH et 1,282 MM DH. Le CA du secteur est de près de 10 MM DH.

Cooper Maroc	Sté Pharmaceutique de Répartition
LAPROPHAN	PHARMA 5
SANOFI AVENTIS	Union Générale Pharmaceutique
MAPPHAR	BOTTU
SOTHEMA	Loreal Maroc

Deux entreprises du secteur sont introduites en bourse : (Sothema et Promopharm).

Cette industrie couvre 80% du marché national et exporte près de 10% de sa production vers des pays d'Afrique et du Moyen Orient., ainsi que vers des pays européens. La valeur totale des importations marocaines de médicaments s'élève à 2,745 Milliards de DH en 2009.

Le marché marocain du médicament représentait en 2009 près de 0,13% du marché mondial (Algérie 0,2%) marché estimé 837 milliards de dollars en 2009. La consommation de médicaments au Maroc reste très faible et ne dépasse pas 400 DH/an et par habitant (1 600 DH/an pour l'Algérie et 3 000 DH/habitant en France).

La consommation de génériques au Maroc ne représente que 20%.

#### 6. Autres produits chimiques

Cette catégorie comprend une quarantaine d'entreprises:

- les produits chimiques agro-alimentaires, colorants alimentaires, piment moulu, tomate, essences et poudres;
- les huiles essentielles;
- les produits chimiques destinés au textile (encollage, prétraitement, azurants, teintures, impression).

Ces entreprises sont toutes classées dans la catégorie des PME. Les entreprises du secteur de la chimie sont essentiellement localisées dans la région du grand Casablanca.

#### II.5. Les échanges extérieurs :

Les produits pris en considération sont couverts par la nomenclature internationale utilisée par la Direction des Douanes et l'Office des Changes : Système Harmonisé S

nomenclature	désignation
27	Huiles combustibles, minéraux bitumeux
28	Produits chimiques inorganiques
29	Produits chimiques organiques
30	Produits pharmaceutiques
31	Engrais
32	Tannins, matières colorantes et peintures
33	Huiles essentielles et produits de parfumerie
34	Savons, cires et bougies
35	Matières albuminoïdes, colles

36	Poudres
37	Produits photographiques
38	Produits divers des industries chimiques
39	Matières plastiques
40	Caoutchouc

### II.5. 1. Evolution des importations par produits

#### Les Produits chimiques inorganiques

Nombre de produits	286	
Valeur totale	2 119 417 746	
20 produits	1 670 874 163	78,84%

#### Principaux produits :

AMMONIAC ANHYDRE	732 158 743
TRIPHOSPHATE DE SODIUM	175 412 381
NITRATES DE POTASSIUM A USAGE D'ENGRAIS	127 323 609
CARBONATES DE DISODIUM DENSES EN GRANULES	63 397 817
AUTRES PHOSPHATES DE CALCIUM	61 278 376
CARBONATES DE CALCIUM	57 420 382
SULFATES DE DISODIUM	55 857 592
SOUDE CAUSTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE	40 497 065
AUTRES CARBONATES DE DISODIUM	40 389 192
OXYDES DE FER	36 399 564
HYDROXYDE D'ALUMINIUM	35 563 541
NITRATE DE CALCIUM, TENEUR AZOTE < 16%, SAUF TABLETTE, PASTILLE	32 501 301
ACIDE SULFURIQUE COMMERCIAL	31 878 342
AUTRES POLYPHOSPHATES	31 723 580

#### Pays d'origine des trois principaux produits

- AMMONIAC ANHYDRE : Ukraine et Trinidad
- TRIPHOSPHATE DE SODIUM : Espagne et Tunisie
- NITRATES DE POTASSIUM A USAGE D'ENGRAIS : France et Chili

#### Produits chimiques organiques

Nombre de produits	468
Valeur totale	3 126 474 328

Principaux produits :

ISOCYANATES	324 596 359
ETHYLENE NON SATURE	195 776 710
AUTRES ANTIBIOTIQUES	186 006 133
HYDROCARBURES ACYCLIQUES SATURES PR AUTRES USAGES	114 324 843
AUTRES COMPOSES HETEROCYCLIQUES	97 113 216
METHIONINE	92 611 045
AUTRES COMPOSES HETEROCYCLIQUES À HETEROATOME D'AZOTE	87 249 207
TOLUENE POUR USAGES DIVERS	71 199 857
AUTRES COMPOSES A CYCLE PYRIMIDINE OU PIPERAZINE	67 965 965
AUTRES COMPOSES PYRIDINES	66 927 343
ACETATE DE VINYLE	66 850 370
PENICILLINES ET LEURS DERIVES	63 434 183
AUTRES COMPOSES HETEROCYCLIQUES À HETEROATOME (S) D'OXYGENE	53 099 919

Pays d'origine des quatre principaux produits

- ISOCYANATES : Allemagne, Hongrie et Corée du Sud
- ETHYLENE NON SATURE : Libye, Portugal
- AUTRES ANTIBIOTIQUES : Grande Bretagne, France, Chine
- HYDROCARBURES ACYCLIQUES SATURES: Espagne, Portugal

**Produits pharmaceutiques**

Nombre de produits	104
Valeur totale	3 777 624 930

Principaux produits :

AUTRES MEDICAMENTS SF DES PRODUITS 30-02,30-05,30-06	713 643 745
AUTRES MEDICAMENTS SF NGP-ADI	349 611 943
AUTRES CONSTITUANTS DU SANG CONDITIONNES POUR VENTE AU DETAIL	341 604 044
VACCINS POUR LA MEDECINE HUMAINE	302 203 788
AUTRES ANTIMIOTIQUES CONDITIONNEES POUR LA VENTE AU DETAIL	255 527 468
AUTRES MEDICAMENTS EN AMPOULES-SERINGES PREREMPLIES	231 246 299
MEDICAMENT, INSULINE HUMAINE BIOSYNTHETIQUE, SANS ANTIBIOTIQUE	98 120 723
AUTRES MEDICAMENTS EN AEROSOLS CAPSULES PR VENTE AU DETAIL	92 552 226
AUTRE MEDICAMENT SF DU 30.02, 30.05, 30.06 TEL QUE L'ABCIXIMAB	78 539 799
AUTRES VACCINS POUR LA MEDECINE VETERINAIRE	78 297 474
AUTRES PREPARATIONS CONTRACEPTIVES A BASE D'HORMONES	66 198 276

AUTRES MEDICAMENTS CONTENANT D'AUTRES ANTIBIOTIQUES	59 642 300
AUTRES ANESTHESIQUES SAUF MORPHINIQUES PR LA VENTE AU DETAIL	54 637 230
BETAMETHAZONE, TRIAMCINOLONE AUX HORMONES CORTICOSURRENALES	53 803 941
MEDICAMENTS CONTENANT D'AUTRES ANTIBIOTIQUES PR VETERINAIRES	52 953 666
MEDICAMENTS EN MICROGRANULES SF CEUX 30-02,30-05 OU 30-06	51 765 002
AUTRES MEDICAMENTS LYOPHILISES SF PRODUITS 30-02,30-05,3006	49 971 322
AUTRES MEDICAMENTS AUX HORMONES CORTICOSURRENALES	46 650 571
MEDICAMENT CONDITIONNE POUR VENTE AU DETAIL...CF NGP-ADII	42 810 923
FERMENTS LACTIQUES	42 722 593

Pays d'origine des six groupes de principaux produits

- France, Allemagne, Espagne, Suisse, Italie, Danemark, USA, Canada

Engrais	
---------	--

Nombre de produits	40
Valeur totale	1 281 335 498

Principaux produits :

NITRATE D'AMMONIUM MEME EN SOLUTION AQUEUSE	518 230 768
UREE A DIVERSES TENEURS EN AZOTE	198 649 488
SULFATES DE POTASSIUM TENEUR EN K20 DE 52% OU MOINS	190 851 872
ENGRAIS MINERAUX AVEC AZOTE, PHOSPHORE ET POTASSIUM	59 454 580
DIHYDROGENOORTHOPHOSPHATE D'AMMONIUM (PHOSPHATE MONOAMMONIQUE	50 390 033
SULFATES D'AMMONIUM	49 530 018
AUTRES ENGRAIS NATURELS	29 122 614
AUTRES ENGRAIS D'UNE TENEUR EN AZOTE INFERIEURE A 10% POIDS	28 722 047
ENGRAIS MINERAL OU CHIMIQUE CONTENANT PHOSPHORE ET POTASSIUM	16 046 299
AUTRES ENGRAIS MINERAUX OU CHIMIQUES PHOSPHATES	15 857 201
ENGRAIS CONTENANT AZOTE, PHOSPHORE ET POTASSIUM	15 293 661
UREE, TENEUR EN AZOTE SUPERIEURE A 45% SF SOUS FORME GRANULEE	15 094 577
AUTRES ENGRAIS MINERAUX OU CHIMIQUES AZOTES	15 088 228

Pays d'origine des trois principaux produits

- Russie, France, Ukraine, Libye, Italie, UEFL

## **II.5. 2. Evolution des exportations par produits**

### **Les Produits chimiques inorganiques**

Nombre de produit : 52      Valeur totale : 8 201 385 397 DH

#### Principaux produits :

- ACIDE PHOSPHORIQUE
- OXYDE DE ZINC
- ANHYDRIDE ARESENEIEUX
- SOUDE CAUSTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE ou SOLIDE
- HYDROXYDES DE NICKEL
- SULFATES D'ALUMINIUM
- CYANURES ET OXYCYANURES DE POTASSIUM
- OXYDES DE COBALT

Un seul produit, l'acide phosphorique représente 98,06% :

Valeur : 8 042 444 286 DH      Poids : 1 906 901 547

#### Pays destinataires :

- Inde, Pakistan, Hollande, UEBl, Turquie, Italie et Espagne

### **Les Produits chimiques inorganiques**

Nombre de produits	39
Valeur totale	114 799 960 DH

Les 10 principaux produits totalisent 114 222 276 DH, soit :

- RUTINE ET SES DERIVES
- DERIVES SULFONES SAUF AROMATIQUES
- AUTRES HETEROSIDES
- AUTRES COMPOSES HETEROCYCLIQUES À HETEROATOME D'AZOTE
- AUTRES COMPOSES HETEROCYCLIQUES À HETEROATOME (S) D'OXYGENE
- DIETHYLAMINE ET SES SELS
- AUTRES AMIDES CYLIQUES
- AUTRES ESTERS DES ACIDES MINERAUX LEURS SELS ET DERIVES
- PEROXYDE DE BENZOYLE
- PENICILLINES ET LEURS DERIVES

#### Pays destinataires :

France, Allemagne, Sénégal, Tunisie, Egypte, Pologne, Suisse, Mali, Congo

### Produits pharmaceutiques

Nombre de produits	40
Valeur totale	434 216 666 DH

Les 10 principaux produits totalisent : 397 821 938 DH

AUTRES MEDICAMENTS SF DES PRODUITS 30-02,30-05,30-06  
 AUTRES MEDICAMENTS SF NGP-ADII  
 AUTRES PANSEMENTS ET ARTICLES SIMILAIRES  
 AUTRE MEDICAMENT AUX ANTIBIO VISES À LA NOTE 2C.DU CHAPITRE  
 AUTRES MEDICAMENTS CONTENANT D'AUTRES ANTIBIOTIQUES  
 MEDICAMENTS CONTENANT AUTRES ANTIBIOTIQUES, SF ETAT LYOPHILISE  
 AUTRES MEDICAMENTS AVEC PENICILLINE OU STREPTOMYCINE  
 MEDICAMENTS CONTENANT D'AUTRES ANTIBIOTIQUES POUR VETERINAIRES  
 AUTRES VACCINS POUR LA MEDECINE VETERINAIRE  
 AUTRES PREPARATIONS CHIMIQUES A BASE D'HORMONES, SPERMICIDES

Pays destinataires :

- France, Sénégal, Tunisie, Algérie, Gabon

### Engrais

Nombre de produits	18
Valeur totale	5 632 608 609 DH

Les trois principaux produits représentent : 5 576 841 769, soit

HYDROGENOORTHOPHOSPHATE DE DIAMMONIUM (PHOSPHATE DIAMMONIQUE)  
 DIHYDROGENOORTHOPHOSPHATE D'AMMONIUM (PHOSPHATE MONOAMMONIQUE  
 SUPERPHOSPHATES TRIPLES

Pays destinataires : Chine, Espagne, Brésil, France, Argentine.

### III. Le potentiel scientifique et technologique

Les activités de recherche et d'innovation relatives au secteur des industries chimiques et para chimiques sont menées essentiellement dans les établissements universitaires, les centres de recherche publiques et dans une moindre mesure dans les entreprises

#### III.1. La Recherche industrielle :

Les enquêtes réalisées par R&D Maroc montrent que peu d'entreprises de la chimie et parachimie conduisent des activités d'innovation de façon continue.

5,7% de ces entreprises déclarent avoir des activités de veille :  
3,5% ont des activités de R&D/I. Les budgets consacrés par ces entreprises se répartissent comme suit :

- 0 – 100 000 DH : 1,4%
- 100 000 – 1 000 000 DH : 1,5 %
- Plus de 1 000 000 DH : 0,6%

Ces entreprises déclarent produire ou exploiter ou avoir des activités de veille dans le domaine des brevets. La relation de ces entreprises avec les universités et centres de recherche restent faible puisqu'en terme de sous-traitance et de partenariat, elles ne sont que :

- 0,4% à avoir des relations avec les laboratoires nationaux,
- 0,4% à avoir des relations avec les laboratoires à l'étranger,
- 2,3% à avoir des relations avec leurs fournisseurs.

### **III. 2. Recherche publique**

La recherche publique est essentiellement menée dans les Universités et les Grandes Ecoles. Ces derniers assurent, à travers plus d'une centaine de filières en rapport avec les métiers de la chimie, la formation des cadres nécessaires à cette industrie.

Nous devons cependant relever l'absence dans le paysage universitaire marocain d'un établissement axé sur la formation du profil de "ingénieur chimiste"

Le potentiel de chercheurs dans les secteurs de la chimie, chimie physique, chimie biologie et génie chimique s'élève à 1 300 environ (Enseignants chercheurs : 972 et doctorants 328).

Ces chercheurs sont de plus en plus organisés en équipes, laboratoires et centres de recherche, et en pôles de compétences.

Ces structures sont nécessaires pour asseoir un socle et un réseau de recherche et d'expertise avec lesquelles les entreprises pourraient établir des relations pour le développement de leurs projets d'innovation.

- Les Equipes, laboratoires et centres de recherche
  - Une équipe de recherche est constitué par au moins trois chercheurs
  - Un laboratoire de recherche comporte au moins trois équipes de recherche ou plus de 9 chercheurs)
  - Un centre de recherche est le regroupement d'équipes et de laboratoires)

Une démarche d'accréditation de ces structures a été mise en place. A ce jour, près de 450 structures de recherche universitaires ont été accréditées.

- Les pôles de compétences

Les pôles de compétences regroupent des chercheurs au niveau national dans le cadre d'un réseau structuré autour d'un thème fédérateur identifié et approuvé par les membres du pôle. Dix-huit pôles de compétences ont été accrédités pour une durée de trois dont cinq

ont des activités qui relèvent du domaine de la chimie, des matériaux, environnement, plantes aromatiques et médicinales et la pharmaco chimie.

1. Réseau national de physico chimie REMAT : il regroupe 13 laboratoires, 165 chercheurs et 136 doctorants
2. Pôle de compétence Eau et Environnement : une dizaine de laboratoire et près de 100 enseignants chercheurs
3. Pôle de compétences électrochimie, corrosion et chimie analytique : Une cinquantaine de chercheurs et une dizaine de laboratoire
4. Pôle de compétence pharmaco chimie : 8 laboratoires et 80 Enseignants chercheurs. Réseau marocain des plantes aromatiques et médicinales.

Ces pôles de compétences ont et de nombreuses publications relatives au projet fédérateur.

### III. 3. La production scientifique et technologique

- Publications scientifiques :

Le nombre de publications scientifiques dans les disciplines de la chimie s'élève à 849 (base de données ISI - web of knowledge) pour les années 2007, 2008 et 2009 ;

Ces publications se répartissent comme suit :

- Chimie physique : 122
- Chimie organique : 105
- Sciences des matériaux : 103
- Sciences de l'environnement : 62
- Cristallographie : 86
- Géochimie : 49
- Chimie appliquée : 31

- Les thèses :

L'IMIST tient à jour un catalogue national des thèses qu'elle alimente et complète au fur et à mesure de la réception des informations par les universités. Une recherche sur cette base de données permet de relever la répartition des disciplines et filières économiques couvertes par les thèses enregistrées à ce jour :

<u>Disciplines scientifiques :</u>	
- Chimie physique	1007
- Chimie organique	739
- Chimie analytique	565
- Chimie minérale	528
- Génie des procédés	399
- Sciences des matériaux	361
- Biochimie	137
- Formulation	110
- Polymères	93

Filières économiques :

- Acide phosphorique, engrais, phosphate de calcium, phosphates :	633
- Verre	51
- Colorants	35
- Colles et adhésifs	29
- Détergents	8
- Cosmétiques	8
- Peintures	4
- Phytosanitaires	3

- Les brevets

Le nombre total de brevets déposés de par le monde dans les domaines technologiques relatifs à la chimie par l'ensemble des acteurs (industriels et universitaires) s'élève à 321 976 en 2007, qui se répartissent comme suit :

Domaine	Nombre de brevets	Evolution 2003/2007
Chimie organique	51 364	+ 2,5
Biotechnologies	33 930	- 1,5
Pharmacie	69 638	+ 5,0
Polymères et chimie macromoléculaires	28 810	+ 2,4
Chimie alimentaire	28 421	+ 7,0
Chimie des matériaux de base	42 191	+ 5,2
Métallurgie, matériaux	36 086	6,9
Technologie de surface, enrobage	33 980	+ 7,2
Microstructures et nanotechnologies	2 617	+ 9,2
Génie chimique	37 130	3, 8
Technologies de l'environnement	25 584	+ 5,8
<b>Total</b>	<b>321 976</b>	

Les brevets PCT déposés par les chercheurs universitaires, au niveau mondial en 2009 dans les mêmes domaines s'élèvent à 4021 (soit 1,25% du total) et se répartissent comme suit :

Domaine	Nombre de brevets	Evolution 2005/2009
Chimie organique	397	+ 1,1
Biotechnologie	1 261	+ 5,3
Pharmacie	1 179	+ 10
Polymères et chimie macromoléculaires	158	+ 10
Chimie alimentaire	91	+ 12,9
Chimie des matériaux de base	251	+ 16,1
Métallurgie, matériaux	179	+ 12,2
Technologie de surface, enrobage	122	+ 4,8
Microstructures et nanotechnologies	96	+ 4,8
Génie chimique	200	12,7
Technologies de l'environnement	87	+ 13,7
<b>Total</b>	<b>4021</b>	

Maroc :

Les demandes de brevets déposées au Maroc entre le 1er janvier 2008 et le 31 décembre 2010 relevant du secteur de la chimie et couvrant les classes C01 à C30 de la nomenclature internationale s'élèvent à :

- Dépôts marocains : 19
- Dépôts de non-résidents : 1.210

Domaine	Dépôts des résidents au Maroc	Total Dépôts
Chimie organique	4	22
TRAITEMENT DE L'EAU, DES EAUX RÉSIDUAIRES, DES EAUX OU BOUES D'ÉGOUT	6	28
CIMENTS; BÉTON; PIERRE ARTIFICIELLE; CÉRAMIQUES; RÉFRACTAIRES	3	36
COLORANTS; PEINTURES; PRODUITS À POLIR; RÉSINES NATURELLES; ADHÉSIFS; COMPOSITIONS NON PRÉVUES AILLEURS; UTILISATIONS DE SUBSTANCES, NON PRÉVUES AILLEURS	1	27
INDUSTRIES DU PÉTROLE, DU GAZ OU DU COKE; GAZ DE SYNTHÈSE CONTENANT DE L'OXYDE DE CARBONE; COMBUSTIBLES; LUBRIFIANTS; TOURBE	1	23
HUILES, GRAISSES, MATIÈRES GRASSES OU CIRES ANIMALES OU VÉGÉTALES; LEURS ACIDES GRAS; DÉTERGENTS; BOUGIES	1	9
BIOCHIMIE; BIÈRE; SPIRITUEUX; VIN; VINAIGRE; MICROBIOLOGIE; ENZYMOLOGIE; TECHNIQUES DE MUTATION OU DE GÉNÉTIQUE	1	98
MÉTALLURGIE; ALLIAGES FERREUX OU NON FERREUX; TRAITEMENT DES ALLIAGES OU DES MÉTAUX NON FERREUX	1	13
REVÊTEMENT DE MATÉRIAUX MÉTALLIQUES	1	18
TRAITEMENT DE L'EAU, DES EAUX RÉSIDUAIRES, DES EAUX OU BOUES D'ÉGOUT	0	5
ENGRAIS; LEUR FABRICATION	0	20
EXPLOSIFS; ALLUMETTES	0	3
CHIMIE ORGANIQUE Dont composés hétérocycliques (Pharmacie)	0	875 (669)
COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES ORGANIQUES; LEUR PRÉPARATION OU LEUR MISE EN UVRE CHIMIQUE; COMPOSITIONS À BASE DE COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES	0	12
MÉTALLURGIE DU FER	0	12
PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES OU ÉLECTROPHORÉTIQUES; APPAREILLAGES À CET EFFET	0	1
INDUSTRIE DU SUCRE	0	1
<b>Total</b>	<b>19</b>	<b>1 210</b>
<b>Soit une moyenne par an</b>	<b>6</b>	<b>403</b>

- Le nombre total de dépôts de brevets enregistrés au Maroc en 2010 s'élève à 1007
- Le nombre de dépôts étrangers est de 856
- Personnes morales (entreprises et universités et centres de recherche) : 67 dont 40 pour les universités

Ces données permettent de tirer pour les périodes 2008 et 2010, les enseignements suivants :

1. Très faible production technologique dans le domaine de la chimie parachimie au Maroc (6 brevets en moyenne par an déposés par les résidents)
2. Forte attractivité du marché marocain pour les non résidents, dans les domaines :
  - du médicament, 669 dépôts
  - de la biochimie et biotechnologie : 98 dépôts

#### **IV. Conclusion**

##### **Trois enjeux pour l'industrie chimique mondiale :**

- assurer la mutation économique et technologique de la chimie traditionnelle vers une chimie à développement soutenable,
- faire face à une réglementation de plus en plus complexe,
- en tant qu'industrie des industries, satisfaire les besoins mondiaux croissants en produits de base et en produits de spécialités.

A l'échelle mondiale, la répartition géographique des productions et des marchés va continuer à évoluer, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives de développement pour de nouveaux acteurs. Le Maroc est en mesure de saisir ces nouvelles opportunités en plus de celles offertes par le développement attendu de son marché national dans plusieurs sous-secteurs de la chimie et non seulement uniquement dans le domaine de l'industrie chimique des phosphates.

##### **Les Enjeux de l'industrie chimique marocaine sont nombreux :**

- Très peu de produits sont aujourd'hui exportés et très peu d'entreprises exportatrices.
- C'est un secteur très hétérogène qui regroupe des activités, du savoir-faire et des marchés finaux très différents et en conséquence, nécessite des stratégies d'approche par activités pour sa structuration et sa promotion.
- Cette industrie est condamnée à investir dans l'innovation pour assurer le développement de ses produits, améliorer la compétitivité et la productivité de ses opérations et faire face à une réglementation de plus en plus complexe (REACH par exemple).
- Renforcer sa capacité d'innovation et de R&D.

Le Maroc dispose d'un potentiel scientifique et technologique important dans les domaines de la chimie et des secteurs connexes : enseignants chercheurs, laboratoires, plates-formes technologiques, centres techniques, réseaux thématiques et pôles de compétences ...)

Les entreprises du secteur sont condamnées à s'engager dans le renforcement de leur capacité d'innovation et de R&D, car malgré les initiatives engagées, les efforts restent insuffisants tant au niveau des financements consacrés à la R&D pour l'innovation en interne qu'au niveau des partenariats avec les centres de compétences nationaux (universités et centres de recherche).

Le rapprochement de cette industrie avec ces acteurs pourrait contribuer à relever les défis auxquels cette industrie devra faire face.

Ainsi, l'industrie pharmaceutique par exemple, devra accompagner la politique marocaine de la Santé Publique consistant notamment dans :

- la généralisation de la couverture maladie et donc l'élargissement du marché local,
- l'encouragement à l'utilisation des génériques. L'ambition est de porter la part de ces derniers de 25 à 70% de la consommation. Les laboratoires devront notamment engager des activités de recherche galéniques pour mettre en forme ces produits.

L'externalisation de cette recherche galénique est une tendance lourde de l'industrie pharmaceutique mondiale. Les facultés de pharmacie et de sciences au Maroc ont là une opportunité pour mettre leurs compétences à la disposition des laboratoires pharmaceutiques marocains pour cette recherche galénique et construire des coopérations sur la base de projets parfaitement bien définis.

### **Un défi majeur : Contribuer à la croissance de l'industrie marocaine.**

L'industrie chimique et para chimique marocaine est en mesure de contribuer fortement à la pérennisation de la croissance de l'industrie marocaine en rééquilibrant ses échanges internationaux par une croissance basée sur le développement des exportations, la consommation nationale et la réduction du ratio entre les importations du secteur et ses exportations. De nombreuses opportunités peuvent être saisies dans le cadre d'une stratégie sectorielle de développement. La chimie marocaine réalise un CA de 4,85 MM de US\$ par rapport à un CA mondial de 2 400 MM US\$. Elle ne représente ainsi que moins de 0,1% de la chimie mondiale, alors que le Maroc représente plus de 0,5% de la population mondiale.

L'industrie chimique marocaine, pour contribuer à développer l'export, devra continuer à tirer profit des avantages accordés par ses partenaires et se positionner comme une plateforme régionale dans le domaine de la chimie et de la parachimie, très puissant levier pour la croissance et moteur pour renforcer les exportations

Le marché africain, qui représente aujourd'hui moins de 2% de la chimie mondiale, alors qu'elle représente 17% de la population mondiale, va connaître un développement important à l'avenir, la consommation de produits chimiques étant un indicateur pertinent de développement humain.

#### **Pr. Jean-Jacques BONNET (Modérateur)**

Merci Dr. Smani, vous venez de nous faire un état des lieux concernant l'industrie de la chimie d'une manière générale et en particulier au Maroc. On constate avec satisfaction qu'il y a un taux de croissance important et je dirai par là qu'il n'existe pas dans le monde de pays avec une industrie forte sans une industrie chimique importante. Et si on reprend vos chiffres de 17% de croissance en Chine et en Inde, c'est des taux de croissance qui montrent la montée en puissance de leurs capacités générales industrielles. J'ai noté vous incluez l'industrie pharmaceutique dans les industries chimiques, ce qui ne se fait pas partout. Je suis sûr que votre conférence suscitera plusieurs questions. Merci encore.

Nous allons passer donc à la seconde conférence faite par le Dr. Abdelali Kossir, Directeur R&D de l'Office Chérifien des Phosphates (OCP). Sa conférence s'intitule «le rôle de la R&D dans le développement futur de l'industrie des phosphates». On va vous écouter avec beaucoup d'attention monsieur.

## LE ROLE DE LA R&D DANS LE DEVELOPPEMENT FUTUR DE L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES

*Dr. Abdelati KOSSIR*

*Directeur R&D, Groupe OCP, Maroc*



### Résumé

La R&D joue un rôle de plus en plus important dans la compétitivité des entreprises. Elle est au cœur de la création de la valeur et de la croissance durable. De ce fait, elle est désormais le cheval de bataille de toutes les entreprises innovantes, notamment celles évoluant dans un contexte hautement concurrentiel, comme c'est le cas du Groupe OCP.

L'examen des méthodes d'exploitation et des procédés de production de l'industrie du phosphate au Maroc sur plus de quatre-vingt-dix ans d'histoire montre que cette industrie a connu une évolution notoire et a su améliorer sa capacité technologique en intégrant des technologies innovantes sur l'ensemble de la chaîne de valeurs. Cette attitude a été renforcée par l'introduction de la R&D depuis plus de quarante ans, ce qui a permis au groupe OCP d'être au diapason des évolutions technologiques et de développer ses propres procédés aussi bien en industrie minière que chimique.

Le phosphate, de par sa pétrographie, sa géochimie et les processus de son enrichissement et de sa valorisation constitue un champ fertile pour la R&D qui sera de plus en plus sollicitée sur des thématiques variées en relation avec toute la chaîne industrielle de l'élément P, depuis les travaux d'exploration jusqu'à la préservation des ressources et de l'environnement en passant par la caractérisation des gisements, l'extraction, l'enrichissement, le transport, la valorisation chimique, etc. La R&D est appelée à jouer un rôle crucial, à même de contribuer à la différenciation du Groupe OCP de ses concurrents et de pérenniser son leadership.

## Introduction

L'industrie des phosphates a connu un développement considérable le long de son histoire et a su intégrer la R&D et profiter du développement technologique dans les différents domaines en relation avec ses activités. La diversité de ces activités et la complexité des minerais du phosphate font de cette industrie un champ fertile pour la R&D et l'innovation de façon générale.

## I. Typologie des gisements de phosphate

Le phosphate existe partout dans la croûte terrestre à des teneurs variables. Néanmoins, les phosphates exploitables se trouvent concentrés dans des gisements qui sont de trois types : les gisements sédimentaires, les gisements d'origine ignée et les gisements insulaires (guanos).

- Gisements sédimentaires : les phosphates de ces gisements représentent 85 % de la production mondiale sur les dix dernières années et se trouvent particulièrement en Afrique du Nord, Moyen Orient, Chine, et USA.
- Gisements d'origine ignée : les phosphates de ces gisements sont associés à des complexes intrusifs alcalins dans lesquels les roches les plus fréquentes sont les syénites néphéliniques, les carbonates, les ijolites et les pyroxénites. Ces gisements sont moins nombreux et souvent moins riches. Ils se trouvent essentiellement en Russie, Chine, Afrique du Sud, Brésil et Finlande.

- Gisements insulaires (guanos) : ces phosphates seraient dus à des déjections d'oiseaux qui auraient réagi avec la roche qui leur servait de support (calcaire). Les gisements les plus connus sont ceux des îles de Nauru (océan pacifique, 39%  $P_2O_5$ ) et de l'île Christmas (océan indien, 27%  $P_2O_5$ )

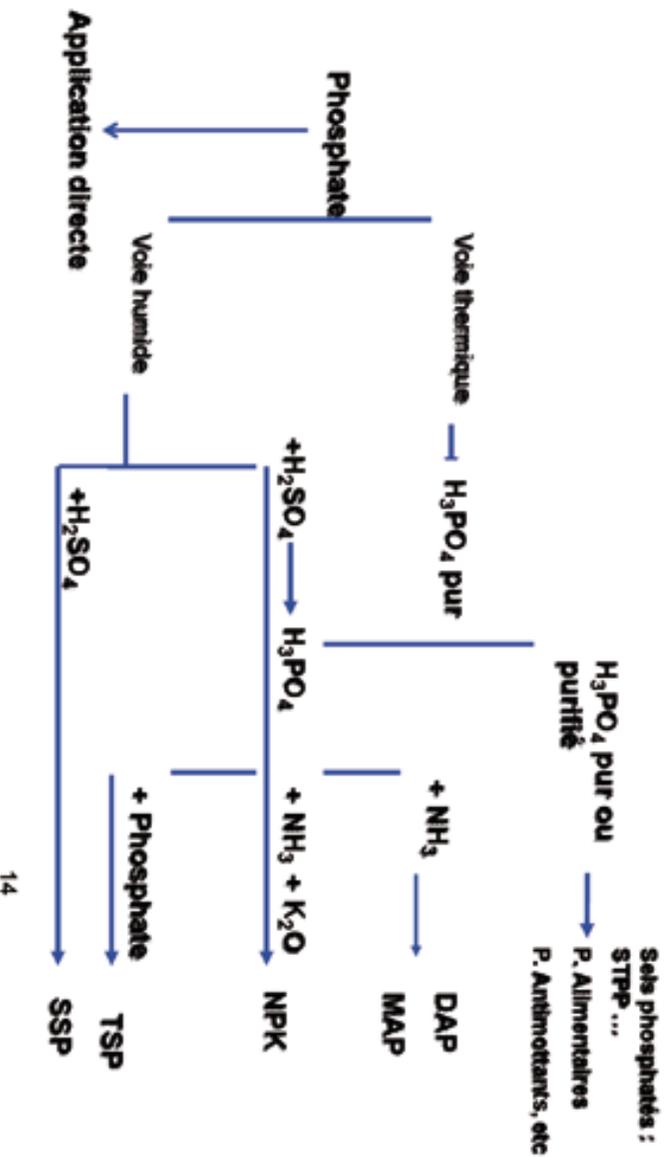
Les principaux gisements de phosphate marocains, d'âge Crétacé supérieur-Eocène, sont de type sédimentaire et se trouvent dans les bassins des Ouled Abdoun (région de Khouribga), des Gantour (région de Benguerir–Yousoufia), de Meskala (région d'Essaouira) et de Oued Eddahab (région de Boucraâ).

Dans ces phosphates, le phosphore (représenté par  $P_2O_5$ ) est porté par l'apatite qui se trouve en présence de plusieurs impuretés (carbonates, silicates, silice...) à des concentrations variables.

## II. Processus de valorisation du phosphate et apport de la R&D

Le phosphate marocain est extrait à ciel ouvert. Après extraction, le phosphate subit des opérations d'enrichissement qui font intervenir différentes techniques en fonction de sa composition pétrographique, sa granulométrie et sa géochimie (notamment sa teneur en  $P_2O_5$ ). Après enrichissement au niveau des sites miniers, une partie du phosphate enrichie est exportée et l'autre partie est expédiée aux complexes chimiques, situés à Jorf Lasfar et Safi, pour valorisation en acide phosphorique et engrais.

Le phosphate est utilisé à plus de 80% pour la fabrication des engrais. Il est aussi utilisé dans plusieurs domaines et pour la fabrication de multiples produits, comme le montre la figure ci-dessous.



La R&D intervient au niveau de toutes les étapes de la chaîne de valeur du phosphate : géologie, extraction, enrichissement, fabrication d'acide phosphorique et des engrais, environnement, eau, énergie, etc. Elle est de plus en plus sollicitée, autant pour la résolution de certains problèmes techniques et l'amélioration des performances de la production, que pour la mise au point de nouvelles applications du phosphate et de nouveaux procédés et technologies de ruptures, en veillant à la préservation des ressources et de l'environnement.

La R&D du Groupe OCP, riche de son expérience et de ses compétences, joue un rôle important dans le développement de l'industrie du phosphate au Maroc, dans le cadre de la stratégie du Groupe. Nous citons ci-après, à titre d'illustration, deux exemples de l'industrie minière et chimique, qui concernent le développement de nouveaux procédés en relation avec la R&D de rupture. Ces procédés ont été développés depuis le stade du laboratoire jusqu'à l'application industrielle par les moyens internes du Groupe OCP.

- Procédé d'enrichissement du phosphate : ce procédé, qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet international, concerne l'enrichissement du phosphate par flottation inverse. A aujourd'hui, plusieurs unités industrielles ont été construites sur la base de ce procédé, à savoir :
  - Khouribga (laverie Daoui) / 1999 : réalisation d'une unité de lavage - flottation d'une capacité de 300 t/h;
  - Youssoufia / 2005 : réalisation de trois unités de lavage - flottation de 330 t/h par unité;
  - Khouribga (laverie MEA) / 2010 : réalisation de six lignes de lavage de capacité 320 t/h de phosphate brut sec à l'alimentation de chaque ligne, de trois unités de flottation d'une capacité de 300 t/h par unité et de deux ateliers de broyage. La capacité de production annuelle est de 7 Mt sec et marchand.

- Procédé de traitement d'acide phosphorique : ce procédé, qui a également fait l'objet de dépôt d'un brevet international, concerne le traitement d'acide phosphorique en vue de l'élimination de certaines impuretés. A aujourd'hui, plusieurs unités industrielles ont été construites sur la base de ce procédé, à savoir :
  - Jorf Lasfar/2003 : réalisation d'une unité de traitement d'acide phosphorique d'une capacité de 500 t P2O5/j;
  - Safi (MC)/2002 : réalisation d'une unité de traitement d'acide phosphorique d'une capacité de 700 t P2O5/j;
  - Safi (MP2)/2011 : réalisation d'une unité de traitement d'acide phosphorique d'une capacité de 700 t P2O5/j.

### Conclusion et perspectives

La R&D est un levier important pour la mise en œuvre de la stratégie ambitieuse du Groupe OCP; elle continuera à jouer son rôle pour différencier le Groupe OCP de ses concurrents et pérenniser le leadership du Maroc sur le marché mondial du phosphate et dérivés, notamment par :

- l'amélioration des procédés existants et l'intégration de nouvelles technologies dans un objectif de réduction des coûts, d'augmentation des capacités et de préservation de l'environnement;
- la mise au point de procédés innovants pour la valorisation des coproduits et la préservation des ressources;
- le développement de procédés pour des applications non conventionnelles du phosphate et de ses dérivés.

Pour ce faire, le Groupe OCP encourage l'enseignement et la recherche innovante sur les phosphates au niveau des universités marocaines, et la R&D du Groupe OCP adopte une stratégie d'open innovation à même de lui permettre d'intégrer des idées, des ressources et des technologies de l'écosystème et de valoriser les résultats de la R&D. Cette stratégie s'appuie sur des accords de collaboration et de partenariat impliquant des universités nationales et internationales, des centres de recherche, des clients et des fournisseurs.

\_\_\_\_\_

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Merci Dr. Kossir de nous avoir tracé un panorama très complet depuis l'extraction jusqu'à l'utilisation des phosphates, de l'acide phosphorique et des engrais. Vous êtes passé un peu rapidement sur la valorisation du phospho-gypse. En tout cas merci pour votre présentation très documentée.

Nous allons passer donc à la dernière conférence présentée par le Dr. El Moutoikil El Baraka qui est le Directeur du développement industriel à l'OCP. Sa conférence s'intitule «le rôle de l'industrie des phosphates dans le développement du secteur de la chimie au Maroc». Vous avez la parole.

## LE RÔLE DE L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES DANS LE DÉVELOPPEMENT DU SECTEUR DE LA CHIMIE AU MAROC

*Dr. El Moutaouikil EL BARAKA*

*Directeur du développement industriel à l'OCP*



### - Rappel des éléments de l'histoire du groupe OCP

- 1920 : Création de l'Office Chérifien des Phosphates
- 1921 : Premières exploitations minières (mine souterraine de Khouribga)
- 1921 : Premier chargement de bateau de phosphate (export de Casablanca)
- 1932 : Démarrage de la mine souterraine de Youssoufia
- 1965 : Démarrage de l'exploitation chimique à Safi
- 1976 : Acquisition de la majorité de Phosphoucrac (acquisition totale en 2003)
- 1976 : Création du CERPHOS
- 1980 : Démarrage de la première mine de Benguérir (réalisée entièrement par OCP en 6 ans)
- 1984 : Extension des unités de valorisation à Jorf Lasfar (réalisée entièrement par OCP)
- 1998 : Démarrage de la production d'acide purifié (Emaphos, Jorf Lasfar)



L'OCP avait comme vocation de valoriser la ressource naturelle en faisant une intégration verticale de tous les métiers liés à l'activité phosphates. Il a ensuite évolué d'un opérateur simple sur le marché international vers une position de leader pour l'avenir. Le développement de l'activité chimie s'est fait d'abord à Safi selon l'axe «El Gantour» et ensuite au niveau de la plateforme «Jorf Lasfar».

### - *Aperçu historique du développement de la chimie*

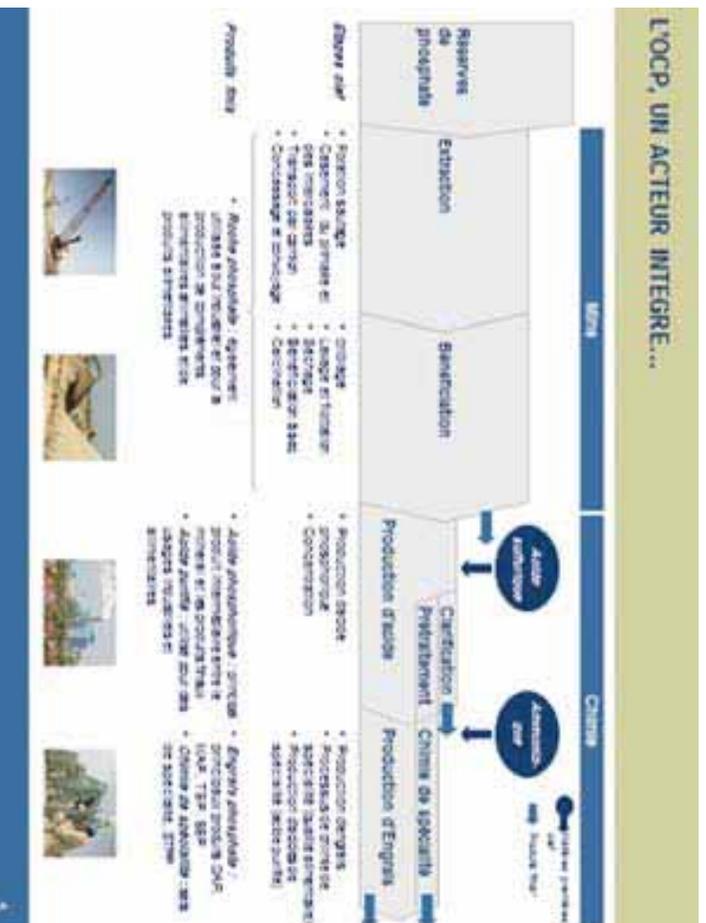
- **Unités de production de Safi :**
  - Maroc Chimie, 1965
  - Maroc Phosphore I, 1976
  - Maroc Phosphore II, 1981
- **Unités de production de Jorf-Lasfar**
  - Maroc Phosphore Jorf Lasfar, 1986
  - EMAPHOS, 1998
  - IMACID, 1999
  - PMP, 2008
  - BMP, 2008/2010

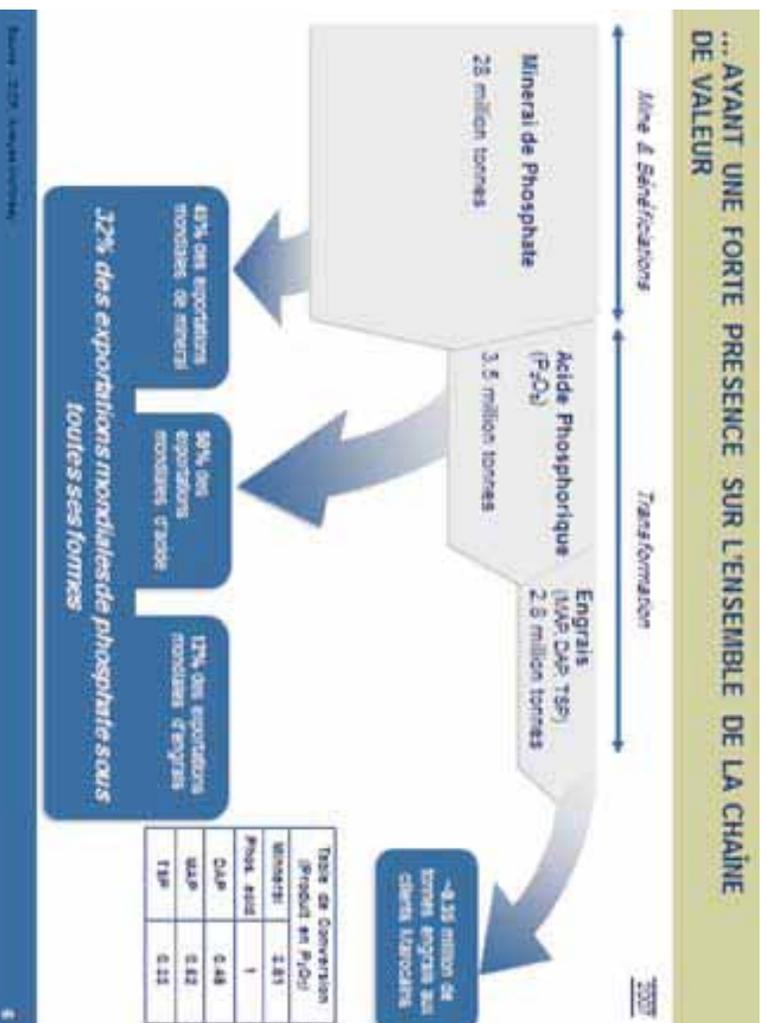
### - **Positionnement sur le marché (données de 2007)**

L'OCP détient une position historique mais forte sur le marché international correspondant à 45% du commerce mondial des phosphates et 12% pour ce qui est des engrais. L'avenir de l'OCP se projette dans une intégration plus poussée de l'activité engrais. Il dispose d'un atout très important quant aux réserves en minerais tant en quantité qu'en qualité. De plus, l'OCP a toujours été un leader en matière de création d'emplois, de sous-traitance et de partenariats sur le plan international.

- . Production de phosphates : 28 millions de tonnes
- . Transformation : 50%
- . Présence de l'OCP sur les cinq continents : beaucoup plus en Europe et en Asie
- . Le Maroc est le 3<sup>ème</sup> producteur mondial de phosphates et d'acide phosphorique
- . Il est le 5<sup>ème</sup> pour les engrais

### Certains fondamentaux du commerce des phosphates





Le commerce de la roche accuse une tendance baissière. Par contre, sur les 20 dernières années, ce sont les engrais et l'acide qui ont évolué. Ceci montre qu'il n'y a plus d'avenir pour des projets isolés en raison du coût du transport et des contraintes environnementales de plus en plus fortes.

En 2006, la production mondiale a atteint 60 millions de tonnes et les perspectives de développement sont très importantes à l'horizon 2020 avec une rentabilité accrue de l'activité «engrais».

### - Vision pour les dix prochaines années

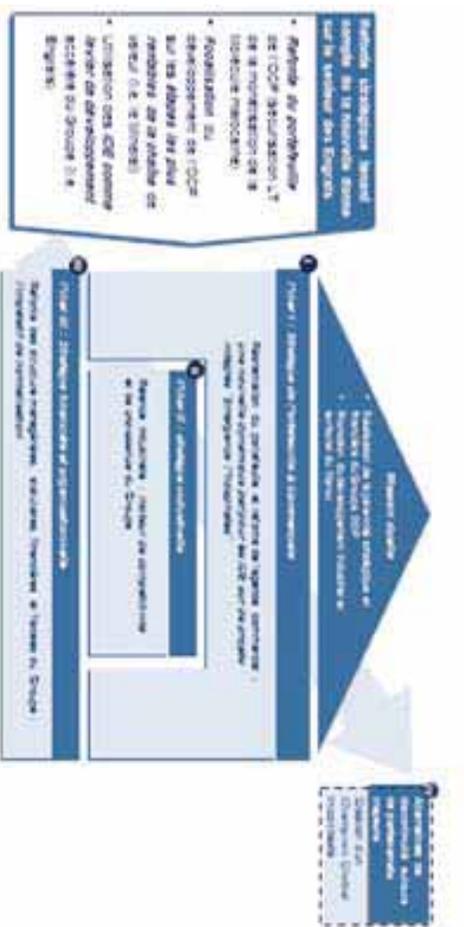
Sur le plan commercial :

- Refonte du portefeuille et développement de partenariats.
- Amélioration des ressources financières pour le programme d'investissement.

La stratégie industrielle s'articule autour de 3 objectifs :

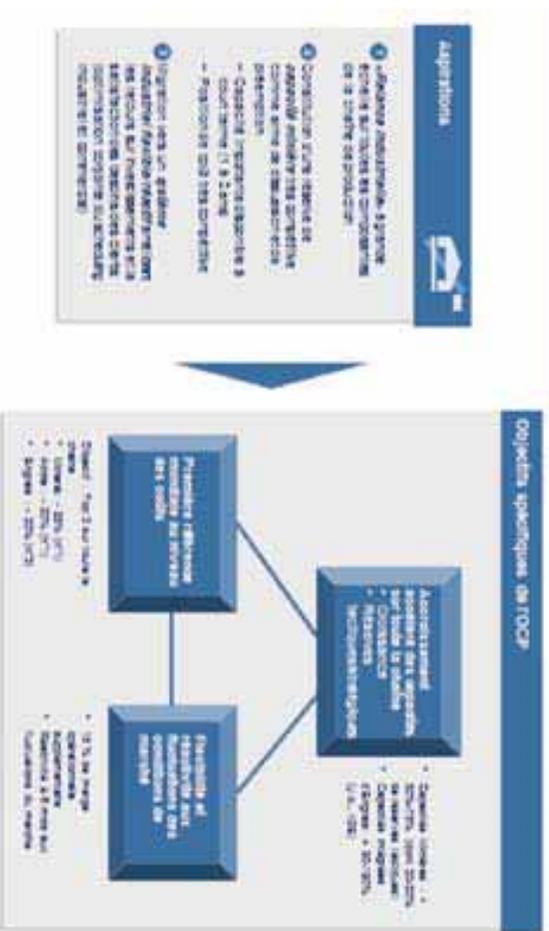
- Accroissement de la capacité de production à tous les niveaux, notamment minier,
- Flexibilité pour absorber les fluctuations,
- Améliorer les coûts de production au niveau de la mine.

## PHOENIX : UNE STRATÉGIE FONDÉE SUR 3 PILIERS FONDAMENTAUX



14

## UNE STRATÉGIE INDUSTRIELLE AU SERVICE DE 3 ASPIRATIONS

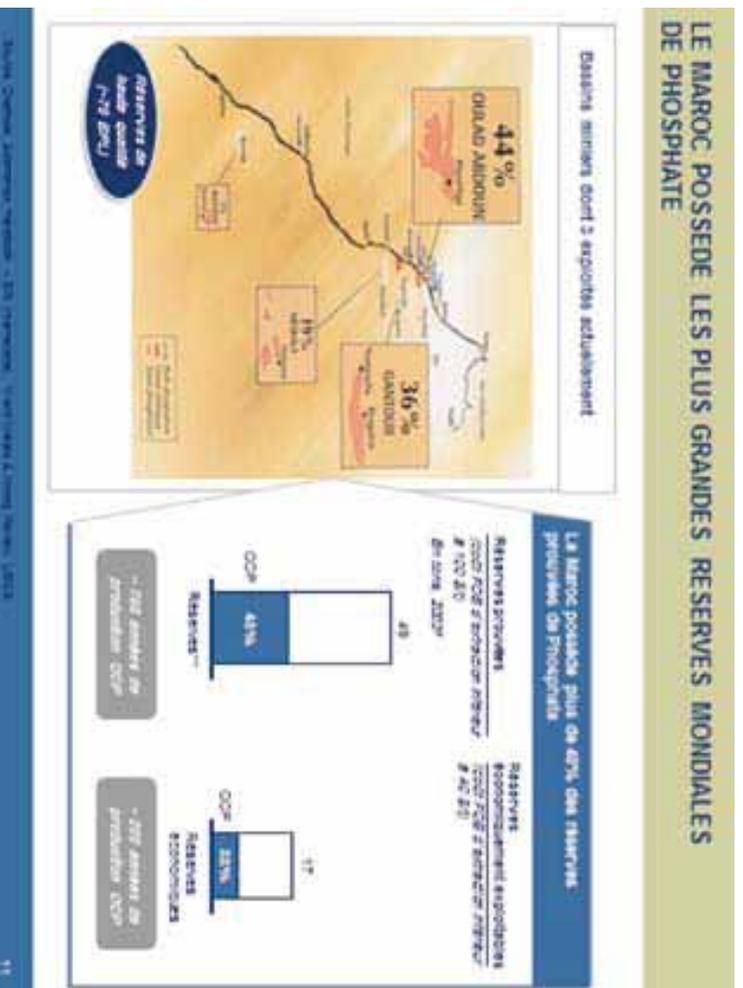


15

L'OCP vise à passer d'une production de 25 MT à 48 MT de phosphates et multiplier par 3 sa production d'engrais d'ici 2020. Pour y arriver, le programme prévoit un investissement de 140 milliards de DH.

L'OCP travaille sur 3 axes intégrés et indépendants les uns des autres :

- Axe Khouribga-Jorf Lasfar
- Axe Gantour au nord de Marrakech : Youssoufia, Benguerir et Safi
- Axe Laâyoune



L'effort de développement va s'effectuer pour 80% au niveau du 1<sup>er</sup> axe, 15% au niveau du 2<sup>ème</sup> et 5% pour le 3<sup>ème</sup>.

Au niveau de Khouribga, grâce à la technique de flottation et au développement de la logistique, l'extraction est généralisée à toute la série des couches phosphatées.

Les autres aspects importants à développer sont la consommation d'eau et d'énergie et le volet transport. La solution du transport par pipeline entre Khouribga et Jorf Lasfar constitue un élément d'intégration qui va réduire de 40% le coût de production (de 27\$/T à 16\$/T).

Il est prévu l'ouverture de 4 nouvelles mines et le changement du mode de traitement pour concerner presque 100% de la production.

Il a été retenu que le développement de la chimie se fera par le biais de partenariats.

D'ores et déjà, 50% du programme d'investissement sont dans la phase d'exécution et les 50% restants sont en phase de contractualisation. Les besoins en eau s'élèvent à 100 millions de m<sup>3</sup> dont on cherche à les sécuriser par le biais de dessalement et de traitement des eaux usées urbaines. A ce jour, les eaux usées de la ville de Khouribga sont réinjectées dans le processus industriel.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Merci Dr. El Baraka de nous avoir montré comment l'OCP a évolué depuis un acteur minier jusqu'à un acteur intégré et de nous avoir présenté toutes les améliorations que vous avez apportées qui se traduisent bien entendu par des économies d'échelle, j'imagine importantes, mais qui vont dans le sens du développement durable. Vous nous avez fait part par ailleurs de votre plan de développement particulièrement ambitieux : doubler la capacité de production en l'espace de quelques années est une performance tout à fait remarquable.

Il est temps maintenant de passer aux discussions. Malheureusement le dépassement de temps observé au niveau des présentations pénalise le temps du débat. On va cependant prendre quelques questions, donc le débat est ouvert.

## DISCUSSION

**Pr. Jean-Pierre Majoral** (Laboratoire de chimie et de coordination, Toulouse, France)

J'ai une simple question au Dr. Kossir : quelle est la spécificité apportée par les phosphates dans la production de verres spéciaux?

**Pr. Tijani BOUNAHMIDI** (CITT)

Merci. Ces différents exposés nous ont beaucoup éclairés sur le secteur de l'industrie chimique au Maroc et l'industrie des phosphates en particulier. Je voudrais poser une première question à monsieur Smani. Je crois qu'il s'agit d'une omission puisque parmi les 3 produits importés, il n'y avait pas le soufre. Le soufre doit y être nécessairement puisque la consommation pour la production d'acide phosphorique est très importante.

Concernant la restructuration de la R&D à l'OCP, il y a certainement là une nouvelle stratégie, doubler la production des phosphates d'ici 2020 et tripler la production d'acide phosphorique. Il y a donc un effort au niveau du process principalement qui doit se faire en plus des soucis de développement durable, mais aussi ce qui doit être fait à la source pour minimiser les émissions de rejets. Qu'est ce qui est fait en matière de R&D pour le process pour accompagner ce développement industriel pour justement atteindre les objectifs commerciaux qui sont signalés dans la stratégie. C'est une idée novatrice d'introduire le pipeline. La question d'intégration des fonctions au niveau des 3 métiers étant très importante pour optimiser les synergies nécessaires, est-ce qu'il y a une intégration au niveau organisationnel?

**Pr. Noureddine ELAOUFI** (CESDE)

On a parlé hier et on est revenu sur ça ce matin (la chimie c'est la mère des sciences, l'industrie chimique est aussi la mère des industries) et quand on écoute les 3 exposés sur l'industrie chimique au Maroc et le rôle joué par l'OCP, je ne peux pas m'empêcher de constater un paradoxe. Il y a l'importance prise par l'industrie chimique dans l'économie mondiale mais aussi dans l'économie nationale et l'insuffisance des retombées de l'industrie chimique nationale et de l'OCP sur le reste de l'économie. Il y a une faiblesse des externalités ou de ce que les économistes appellent les effets de ruissellement. Il y a un potentiel énorme; mais quand on regarde les retombées réelles en termes d'intégration et d'entraînement sur les autres secteurs de l'économie, on peut parler d'un temps perdu dans les décennies 80-90s. Il y a effectivement aujourd'hui une stratégie nationale qui est conduite par l'OCP et qui est intéressante. Monsieur le Ministre en a parlé hier et les exposés de ce matin l'ont également montré.

Mon commentaire par rapport à cette stratégie c'est qu'elle demeure, de mon point de vue, une stratégie sectorielle alors que l'OCP a vocation de relancer la stratégie industrielle dans une perspective nationale. Je reste optimiste parce que c'est une stratégie qui peut, de fil en aiguille, produire les effets attendus sur le reste des secteurs de l'économie. Je ne pense pas qu'elle soit une vocation explicite dans la stratégie elle-même, elle reste quand même sectorielle. Il y a une timidité de l'OCP à se positionner par rapport à l'économie nationale. Je pense qu'il a cette vocation et la capacité de jouer ce rôle de moteur, non seulement par rapport à l'économie nationale mais aussi par rapport à la recherche scientifique. Les chiffres présentés montrent une insuffisance d'articulation avec le monde académique. Si je prends les thèses dans le domaine de l'économie, ce n'est pas l'OCP qui a initié ces travaux, ce sont les universités elles-mêmes (étudiants et doctorants) qui proposent de travailler sur des aspects qui concernent l'industrie chimique ou l'OCP où il n'y a pas de stratégie de recherche scientifique avec des articulations plus institutionnelles avec le monde universitaire.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Avant de solliciter nos conférenciers pour répondre à ces questions, je pense que notre ami Ismail Akalay pourrait peut-être déjà relancer le débat et intervenir sur les observations qui viennent d'être faites.

**M. Ismail AKALAY** (CITIT)

Je remercie monsieur El Aoufi pour sa question parce qu'il nous donne l'occasion de parler de l'industrie minière qui utilise beaucoup la chimie et qui a des impacts importants mais qui ne sont pas malheureusement chiffrés et présentés de manière convenable. Il faut savoir aussi que l'industrie minière est sujette à des fluctuations très importantes des cours. Quand vous avez un phosphate à 40 US\$ la tonne, il est sûr que les stratégies que l'on peut mettre en place ne seront pas les mêmes que lorsqu'on a un phosphate à 250 US\$ la tonne. Il faut aussi tenir compte du fait que ces industries-là sont sujettes à des variations très brusques des cours et qui peuvent provoquer dans certains cas des dégâts assez importants. Je vous signale que, en 2006, le gouvernement marocain a recapitalisé l'OCP à raison de 6 milliards DH, et donc il ne faut pas oublier ces aspects-là qui sont très importants.

Je voudrais, si vous permettez, dire juste qu'il a été le rôle de la chimie dans le développement de l'industrie minière marocaine, indépendamment des phosphates, mais je me consacrerai à la mine métallique. Là, nous allons voir les aspects positifs du développement de la mine métallique, dans notre pays, dans le cadre du développement durable, par sa composante sociale et sociétale.

Alors, qu'est-ce que la chimie a apporté à l'industrie minière? Trois choses qui sont importantes :

D'abord, elle a permis de traiter des minerais de plus en plus pauvres voire retraiter des résidus stockés depuis des dizaines et des dizaines d'années, et c'est le cas aujourd'hui au Maroc puisque MANAGEM a beaucoup de sites qui traitent des résidus et des minerais extrêmement pauvres.

Deuxièmement, la chimie a permis à l'industrie minière, au lieu de rester dans le marché des commodités, de rentrer dans des marchés niches où il y a des hautes valeurs ajoutées: tout à l'heure, M. Smami a cité l'oxyde de zinc. Je vais saisir ce cas-là pour vous expliquer tout le cheminement de cette industrie et l'effet qu'elle a pu avoir sur différentes régions dans notre pays. L'oxyde de zinc a été développé comme produit nanométrique, ça fait 10 ans que nous le produisons au Maroc à raison de 10.000 tonnes par an. Cet oxyde de zinc est aussi poreux, aujourd'hui nous menons des recherches pour pouvoir l'utiliser dans des gaines d'aération dans les hôpitaux afin d'éviter les maladies nosocomiales parce que ce type de produit peut piéger les bactéries; et donc vous dire jusqu'où notre recherche est allée. En amont, l'usine est à Marrakech, la matière première provient d'un rayon de 700 km, elle vient d'Errachidia, de Bouarfa, d'Azilal et de Guercif. Ce sont des régions où personne n'ira investir pour créer des emplois, pour amener la route, l'eau et l'électricité et les infrastructures sociales. Ce sont des effets que malheureusement, aujourd'hui, nous n'arrivons pas à chiffrer pour pouvoir mesurer l'impact et les effets induits de l'ouverture d'une mine dans une zone désertique et pauvre.

Maintenant, nous avons un autre aspect, c'est que la chimie nous a permis de faire face aux nuisances de la mine. Grâce à la chimie, nous avons des produits pour traiter nos effluents, pour réhabiliter des sites abandonnés, pour remédier des sols pollués. Voilà donc les apports de la chimie concernant l'industrie minière.

Enfin, je terminerai en disant qu'on a vu que l'industrie chimique, depuis maintenant 6 ou 7 ans, ne crée plus d'emplois. Nous sommes à 25.000-26.000 employés depuis 2001 jusqu'à

2009, et cela explique que nous n'avons pas encore une industrie chimique digne de ce nom parce que la recherche est extrêmement pauvre et embryonnaire dans notre pays. Tous ceux qui font de la recherche aujourd'hui n'ont pas une préoccupation d'industrialisation des travaux de la recherche, et tant qu'on n'a pas une logique de faire de la recherche jusqu'au bout à savoir produire de la richesse, produire de la valeur ajoutée, je pense qu'on ne pourra jamais encourager la recherche dans notre pays. Je vous remercie.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Vous venez de faire, M. Akalay, une intervention qui reflète très effectivement la réalité.

**Dr. El Moutaouikil EL BARAKA** (Directeur du développement industriel à l'OCP)

Il est vrai que lorsqu'on a présenté le développement de l'OCP, dans la première partie, c'était principalement la vision et la stratégie OCP. Il est vrai que l'impact de ce développement est apparent sur les chiffres globaux, les investissements et la création de l'emploi. Sur la dimension de la recherche, je note aussi que le programme de développement ouvre beaucoup d'opportunités et de possibilités. D'ailleurs, on a essayé beaucoup de procédés qu'on a mis en commun avec le Bureau d'Etudes JACOBS dans le cadre d'une joint-venture. Il y a d'autres dimensions très importantes où l'OCP a besoin d'une fédération d'efforts, d'où le recours à des partenariats.

**Dr. Abdelali KOSSIR** (Directeur R&D, Office Chérifien des Phosphates)

Pour rapport à la question de M. Majoral sur les verres phosphatés, ces verres seraient plus résistants à des très hautes températures et puis ils résisteraient aussi à certaines déformations à hautes températures.

Pour la question du Pr. Bounahmidi concernant la minimisation des émissions, nous travaillons sur l'ensemble de la chaîne depuis lamine jusqu'à la chimie. La minimisation des rejets au niveau des traitements par lavage et flottation engendre des rejets. Ces rejets sont en train d'être travaillés en matière de récupération pour minimiser tout ce qui est entreposage et la même chose avec la réclamation des sols et des carrières (mise en place de la mine verte au niveau de Khouribga, construction de la ville verte au niveau de Benguerir).

Au niveau de la chimie, les principales nuisances sont dues aux gaz (oxydes de soufre) et aux rejets solides. Il y a des technologies sur lesquelles nous travaillons pour la réduction des émissions SO<sub>2</sub> par absorption. Nous travaillons également pour la récupération du fluor et ouvrir la porte au Maroc à la fluo-chimie.

L'autre rejet c'est le phospho-gypse, c'est un problème qui ne se pose pas seulement à l'OCP mais à l'ensemble de l'industrie phosphatière à travers le monde. Nous, nous le jetons en mer puisque nous avons la chance de nous trouver à côté de l'océan, l'autre alternative c'est le stockage. Maintenant, nous travaillons dans une approche d'«open innovation» sur l'utilisation de ce produit dans un certain nombre de domaines tels que l'agriculture, les matériaux et la fabrication d'acide sulfurique. Cela veut dire que nous sommes ouverts à notre écosystème: il y a un certain nombre de choses que nous développons à l'intérieur et d'autres qui sont développées à l'extérieur et que nous amenons pour les appliquer à l'OCP. Par ailleurs, il y a des choses à développer et nous sommes en contact avec des consultants étrangers et des universitaires marocains pour travailler sur ces thématiques, en témoigne le chiffre important des thèses et travaux réalisés sur les phosphates et leurs dérivés. La R&D est sollicitée, que ce soit au Maroc ou ailleurs, et nous sommes ouverts à toute proposition.

**Dr. Mohamed SMANI** (Directeur de R&D Maroc)

Concernant la question posée par le Pr. Bounahmidi au sujet du soufre, ce n'est pas une omission. C'est une question purement administrative de la loi qui ne classe pas le soufre dans les produits chimiques.

L'intervention du Pr. El Aoufi, doublée d'une deuxième réflexion de M. Akalay, m'amène à dire quelques mots sur la stratégie. C'est vrai que l'industrie chimique et para-chimique marocaine est à la recherche d'une stratégie et qu'aujourd'hui tout le monde est conscient que cette industrie peut contribuer à la croissance par :

- le développement de la consommation nationale encore faible,
- le développement de l'exportation vers des marchés qui sont totalement ouverts en Afrique,
- la réduction du déséquilibre très important au niveau des échanges internationaux,
- la structuration de zones industrielles à même d'accueillir de nouvelles opportunités et l'amélioration de certains secteurs traditionnels. Le secteur de l'industrie pharmaceutique a encore de grandes potentialités qui restent à développer.

Je pense qu'il y a un manque de stratégie globale pour l'ensemble de cette industrie qui permettrait d'en faire une véritable locomotive du développement et un véritable secteur de création d'emplois de qualité. Les opérateurs du secteur s'étonnent d'ailleurs du fait qu'il n'y est d'école dédiée à la formation d'ingénieurs chimistes pour piloter les process.

**Pr. Jean-Jacques BONNET** (Modérateur)

Il ne nous reste plus qu'à remercier nos trois conférenciers pour la qualité de leurs présentations, la franchise et la pertinence de leurs réponses aux questions posées.

**SEANCE SUR :  
MODELISATION ET SYNTHESE  
EN CHIMIE**

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Mesdames et Messieurs,

Avant de commencer, je demanderais à toutes les personnes qui ont présenté des communications hier et aujourd'hui de bien vouloir nous faire parvenir dans les meilleurs délais leurs textes définitifs de manière à ce que nous puissions les publier le plus rapidement possible. Je vous rappelle que nous ne disposons actuellement que des présentations en format "power point" que nous ne pouvons pas publier, donc je vous prie de nous envoyer dans les meilleurs délais votre texte. Merci beaucoup.

Nous allons consacrer cet après-midi à la modélisation et synthèse en chimie. Le premier intervenant est le Pr. Berend Smit, professeur à l'Université de Californie-Berkeley. Je lui cède la parole et lui demande de respecter le temps attribué.

## COMPUTATIONAL MATERIALS DISCOVERY

*Prof. Berend SMIT*

*Department of Chemical and Biomolecular*

*Engineering*

*Department of Chemistry*

*University of California, Berkeley, USA*



In a molecular simulation one aims to mimic to motion of molecules sufficiently accurate such that one can compute reliable thermodynamic and transport properties of materials. Such simulations are particularly useful if experimental data are difficult to obtain. An important example is the adsorption in nano-porous materials, such as zeolites or metal organic frameworks. These materials have important applications including gas separations and catalysis.

To obtain a molecular understanding of the catalytic activity of say a zeolite one would like to have detailed information on the behavior of the molecules inside the pores. In this lecture demonstrates how molecular simulations can be used to shed some light on shape selectivity in zeolites; how the shape of the zeolite pores influences the formation of particular molecules. To allow for these types of simulations novel computational techniques have been developed. These insights allows us to use molecular simulations to screen zeolite structures for particular applications, for example, to find a material that optimally convert long-chain hydrocarbons in hydrodewaxing process.

In addition, the lecture will show how computational techniques are used to screen novel materials for carbon capture applications.

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Pr. Smit pour avoir respecté le temps imparti. Sans tarder, je passerai la parole au Professeur Taib Ziad, professeur à l'Université de Göteborg en Suède, qui va nous parler du rôle de la modélisation mathématique dans le développement des médicaments.

## MATHEMATICAL MODELLING IN DRUG DEVELOPMENT

*Prof. Taib ZIAD*

*Department of Mathematical Sciences  
Chalmers University of Technology  
Göteborg, Sweden, S-412 96 Göteborg  
ziad@chalmers.se*



### **Introduction**

Virtually every aspect of the modern world depends on mathematical models. *Clinical drug development should be no exception*. It has all the attributes that have made mathematical models so helpful in other fields. Using mathematical modelling, various types of data can be integrated and transformed into useful knowledge that can be used for formulating new questions, predicting future outcomes and informing important decisions. This article is organised as follows. In the first section, we present some basic facts about drug discovery and development. In later sections we account for several areas where mathematical modelling is crucial. In the last section we present the idea of Model Based Drug Development (MBDD) which is an approach to drug development where modelling is used to model the whole process. At the end of the article, we illustrate with specific case studies.

### **The drug discovery and development process**

A drug is a substance that prevents, treats or cures a disease. It should be safe (non-toxic, no adverse events etc) and effective. It should also be selective, metabolically stable and have a reasonably long half-life (potent). Finding compounds with all these desirable features is not an easy task!

Drug development is not limited to Pharmaceutical Companies. Other important actors are Biotechnology Companies, Diagnostics companies, Contract Research Organisations, Academic Research Organisations, Clinical Trial Centres, Regulatory authorities and others.

The drug development process is long and complex as can be seen in Figure 1. This process is usually divided into two main parts, a discovery part and a development part. In the discovery part, targets are identified and refined through a number of studies where the compound is tested for efficacy and safety on animals. In the development part, the drug is tested on humans through four types of successive clinical phases as can be seen in Figure 2.

In phase I trials, the drug is tested on healthy volunteers and if everything goes well, it is tested on small numbers of patients in phase II trials. Besides efficacy and safety, phase II trials are also used to determine the proper dosing. Phase 3 trials are confirmatory trials that involve large numbers of patients.

### Mathematical modelling in drug discovery and development

Mathematical modeling is crucial in practically all parts of drug discovery including safety and toxicology studies. In this article, we only mention the most important areas. Examples of other areas where mathematical modeling is very useful but that are not included here are pharmacy and manufacturing. The usual way of classifying mathematical models in this type of application is into two types: mechanistic models and empirical models. Mechanistic models aim at explaining what is observed such as the case of pharmacokinetics and pharmacodynamics models (cf. however the comment below). Empirical models are useful for describing data but can also be useful for predicting future outcomes. Examples of such models are statistical models such as regression models.

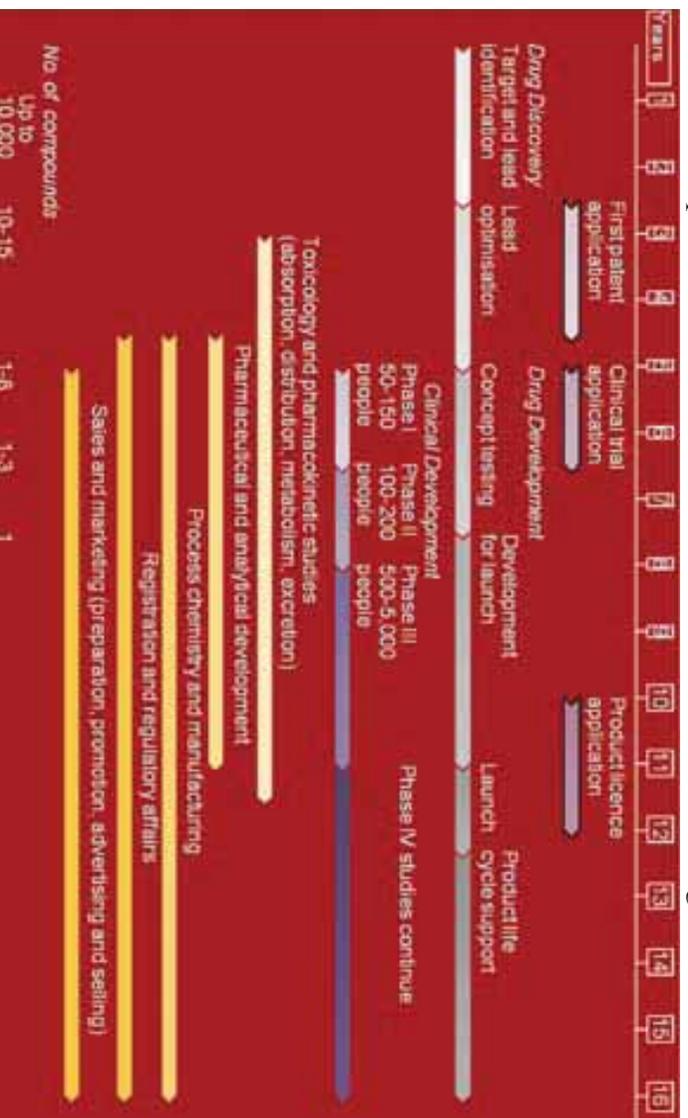


Fig 1. The drug discovery and development process



Fig 2. The various phases of the drug discovery and development process

### Mathematics in Drug Discovery

There are many approaches to drug discovery and target identification: Historical knowledge; Study the disease process; Develop SAR (structure activity relationships) to natural compounds as in the cases of beta-adrenoceptors (propranolol) and H2-receptors (cimetidine); Design to fit known structurally identified biological site; By chance (serendipity) as in random screening (HTS) and the well known case of penicillin; Genomics and other “omics” technologies. Some of these approaches (e.g. SAR) make an extensive use of mathematical modelling.

Mathematical and computational techniques are otherwise extensively used in drug discovery research. Most are hidden within software packages and the end-user is barely aware of them. Examples are: Developing models of 3D structures of proteins; Modeling pharmacokinetics / pharmacodynamics; Mathematical modeling of structure activity relationships QSAR (correlate structural descriptors of compounds with activities) etc. Another mathematics intensive area is Chemometrics which is defined as the application of mathematical and statistical methods to chemical measurements.

### Pharmacokinetics and Pharmacodynamics

A drug can be administered in many different ways: orally, by i.v. infusion, by inhalation, using a plaster etc. Pharmacokinetics is the study of the rate processes that are responsible for the time course of the concentration of the drug in the blood. Pharmacokinetics is about what happens to the drug in the body. It involves the kinetics of drug absorption, distribution, and elimination i.e. metabolism and excretion (A.D.M.E). One way to model these processes is to view the body as a system with a number of compartments through which the drug is distributed at certain rates. This flow can be described using constant rates in the cases of absorption and elimination (cf. Figure 3). Pharmacodynamics is the science that builds on pharmacokinetics data to model the response of the body to the disease.

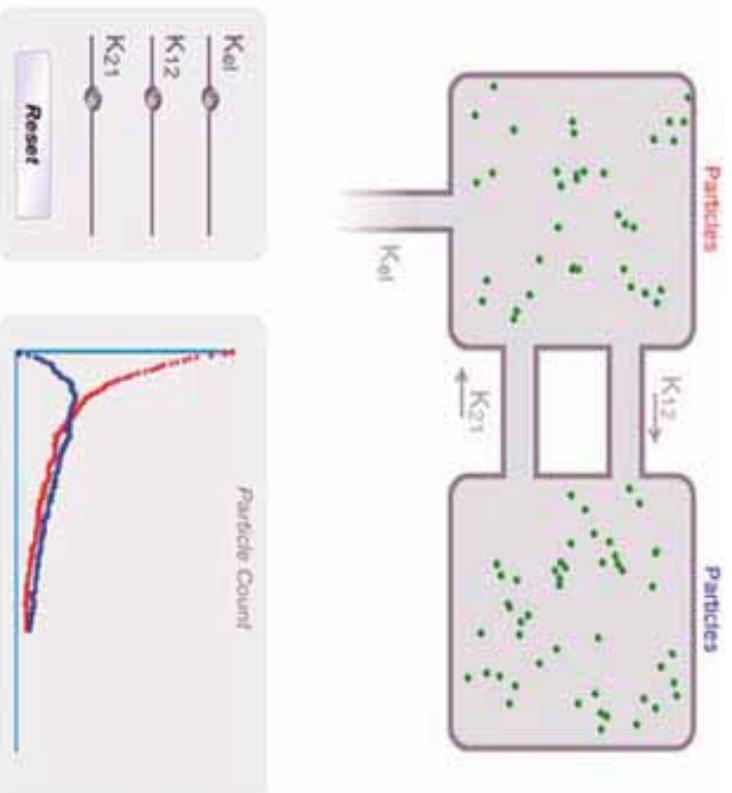


Fig. 3. Two compartments model

### An example

In the simplest case with one compartment and i.v. administration we obtain the following model :

$$Y_{i,j} = \frac{D}{V_i} \exp\left(-\frac{CL_i}{V_i} t_{i,j}\right) + \sigma \frac{D}{V_i} \exp\left(-\frac{CL_i}{V_i} t_{i,j}\right) \varepsilon_{i,j}$$

where  $Y_{ij}$  stands for the concentration of the drug in the blood in individual  $i$  at the  $j^{\text{th}}$  measurements,  $D$  stands for dose,  $CL$  for clearance,  $V$  for volume,  $t$  for time and  $\varepsilon$  a random error with mean zero and variance  $s$ . Assuming that each individual can have his/her own parameters leads to the addition of the following assumption :

$$\begin{cases} \ln CL_i = \mu_{CL} + \eta_i^{CL} \\ \ln V_i = \mu_V + \eta_i^V \end{cases}$$

where the error  $(\eta_i^C, \eta_i^V)$  are assumed to follow a bivariate normal distribution. Estimation of these parameters is non-trivial but can be performed using various statistical and numerical methods (ML, MCMC, FOCF... ). It is worth noting that this area has known a lot of recent attention and that much progress has been made in the form of optimal designs, using non-linear mixed effects models, using stochastic differential equations, etc.

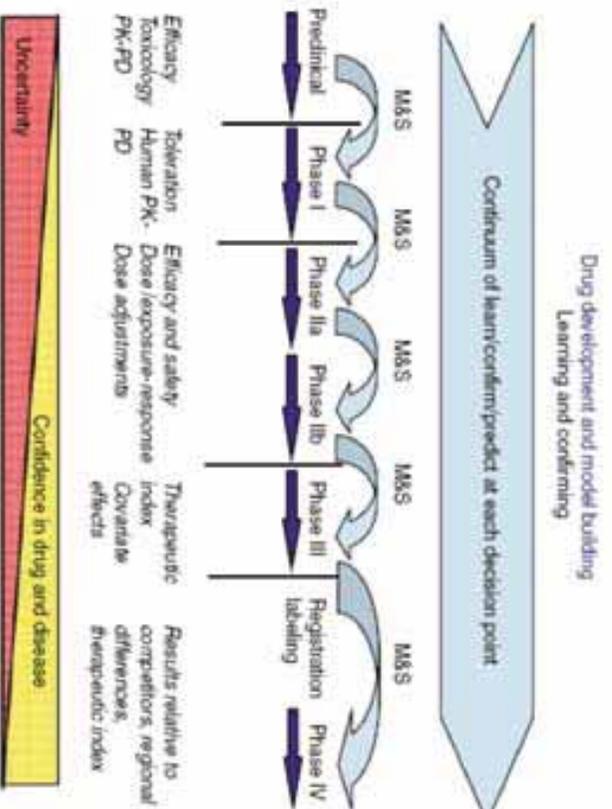


Fig 4. Using mathematical modelling in the learning and confirming continuum

### Model based drug development (MBDD)

Despite the amazing achievements of the biological sciences during the last two decades (which prompted some people to call our era “the genomic era” in a reference to the atomic era of the last century), and despite dramatic increase in R&D spending, the number of new registered drugs is declining. This led the American Food and Drug Administration to

issue a “critical path initiative” aiming at modernizing, accelerating and facilitating the drug development process (cf. (1)). The essence of that initiative is the use of new technologies (biomarkers, diagnostics etc) combined with mathematical modelling leading to a new approach called Model Based Drug Development (MBDD). By MBDD is meant an attempt to use “models” to *integrate data* and present them in quantitative ways to assist decision making for drug development teams. This is more or less commonplace in other industries. There are two key components to MBDD. The first one is the use of all available information at each stage to plan and predict the outcome of the next step based on modelling (cf. Figures 4 and 5). The second component is that of clinical trial simulation (cf. Figure 6).

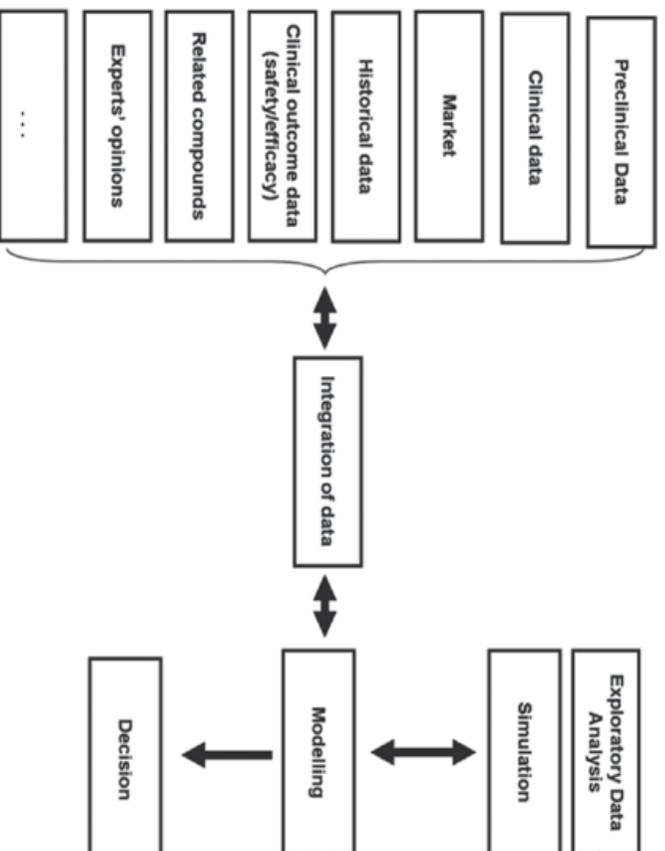
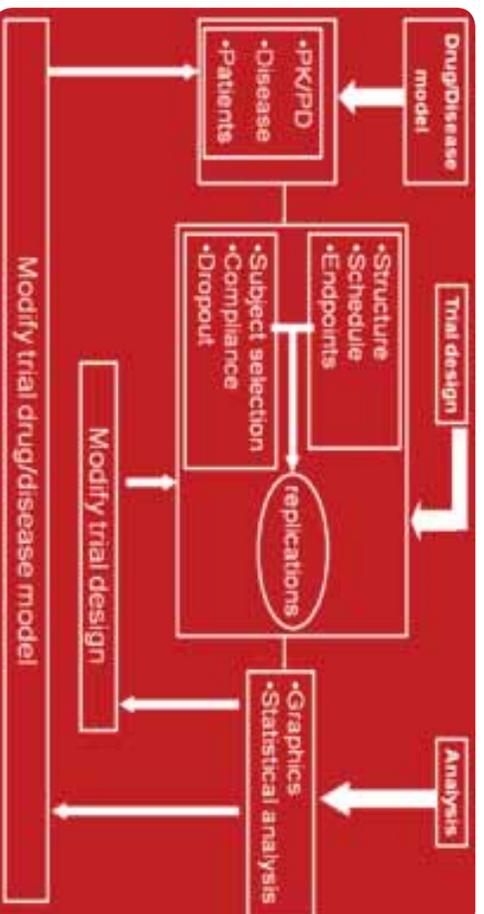


Fig. 5. Using mathematical models to integrate data from various sources

### Clinical trial simulation

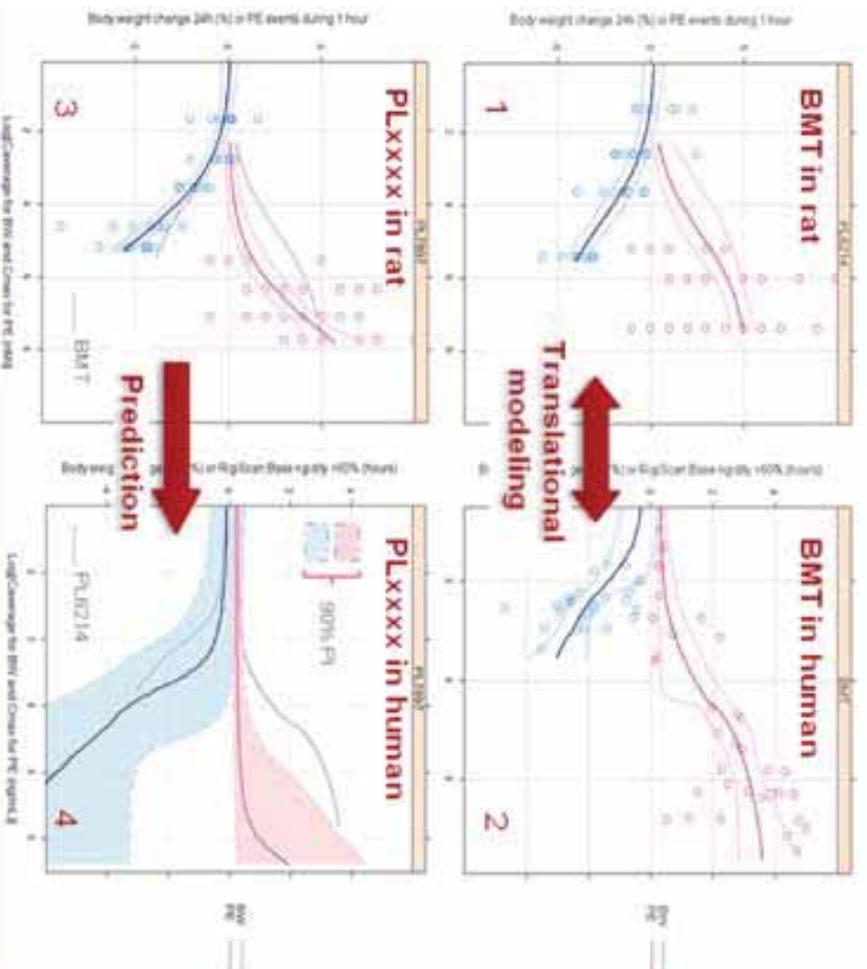
Clinical Trial Simulation (CTS) is the use of Quantitative (mathematical) models for e.g. the effect of the drug and other available information about the drug and the disease to simulate trial outcomes under various conditions (e.g. trial design and target populations) and thereby optimise the clinical trial programme i.e. design new better trials, find best patient populations or prioritise between projects. CTS has the following ingredients: (i) A model i.e. a mathematical explanation of relationships thought to explain outcome over time period of interest. (ii) A drug-disease Model (empiric & mechanistic). (iii) A disease model describing the relationship of patient (e.g., gender, age, genotype), biomarker (e.g., biochemical, imaging) to disease morbidity and mortality. (iv) A drug-disease model describing what happens at addition of drug (dose, concentration, combination, placebo) in patient (e.g., size, age, adherence, dropout) in terms of effects and adverse effects to the disease model. (v) Simulation- Target Clinical trial design - optimal design – enrichment designs, adaptive designs Dosage regimen(s) selection Go/No go- Sponsor and/or FDA. (cf. Figure 6)



#### 6. Clinical trial simulation

##### Example 1: Predicting effect in humans to guide candidate drug selection

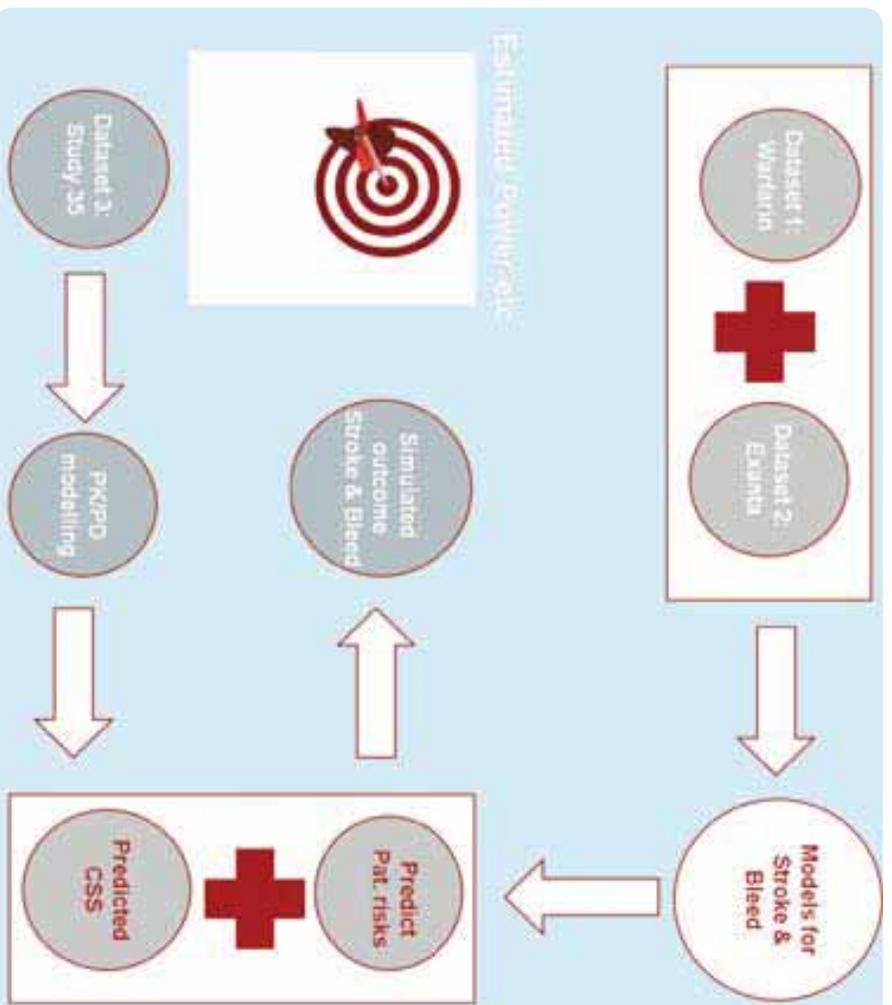
We want to predict treatment effect on weight in humans, based on preclinical data and existing data and estimate a therapeutic window with regard to effect and safety. We assume that proportional change in effect between animal and human BMT (panel 1 and 2 of Figure 7) will hold also for a new substance (PLxxxx) targeting the same receptor system. In that case, the effect in human (panel 4 of Figure 7) can be roughly predicted after screening substances in rat (panel 3 of Figure 7). In this manner, the human Effect/AE models for BMT identified a useful therapeutic window. Modelling can thus be used to guide selection of peptides and thereby we can make an informed decision.



#### 7. Using mathematical modelling to “translate” results from animal to humans

**Example 2: Planning of a phase III trial**

The issue in this example is to develop an understanding of the exposure-response relationship for efficacy and safety in order to determine standard dose and dosing regimen for phase III. The method used was to integrate data from a small phase II study together with data from a previous phase III terminated programme (cf. Figure 8). Exposure-response models were developed to characterize both efficacy and safety. These models were used to determine the therapeutic range and further the optimal standard dose and dosing regimen. This led to an optimised phase III design including a better choice of optimal standard dose and dosing regimen. As a result, lead time and cost were reduced.



8. Planning a phase III trial using mathematical modelling based on historical data

**The future**

The future of mathematical modelling in drug development is very bright. This is due to a number of factors. The adoption of the MBD approach cannot be performed without extensive modeling. The same thing goes for other rising areas in drug development such as Personalized Healthcare and Predictive science. The tendency to reduce animal use will also lead to more in silico experiments. New technologies (chemistry, biomarkers, imaging etc) can only be used optimally using mathematical methods. The availability of huge Data warehouses will make it worthwhile trying to use modeling to replace some studies. Finally better computers and better statistical, mathematical and informatics methodology will also boost the use of modeling.

## References

1. Coons S.J. The FDA's Critical Path Initiative: a brief introduction. *Clin Ther.*; 31(11): 2572-2573 (2009)
  2. Bhattaram, A.V. Impact of pharmacometrics on drug approvals and labeling decisions: survey of 42 new drug applications. *AAPS J.* 7, E503–E512 (2005)
  3. Csajka C, Verotta D. Pharmacokinetic-pharmacodynamic modelling: history and perspectives. *J Pharmacokinet Pharmacodyn*; 33(3): 227-9 (2006)
  4. Grasela TH, Fiedler-Kelly J, Walawander C.A. Challenges in the transition to model-based development. *AAPS J.*; 7(2): 488-95 (2005)
  5. Miller, R. et al. How modeling and simulation have enhanced decision making in new drug development. *J. Pharmacokinet. Pharmacodyn.* 32, 185–197 (2005)
  6. Zhang, L. Model-based drug development: the road to quantitative pharmacology. *J. Pharmacokinet. Pharmacodyn.* 33, 369–393 (2006)
- 

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Pr. Ziad pour votre présentation. Je donnerais la parole au Pr. Najia Komiha, professeur à l'Université Mohammed V-Agdal de Rabat, qui va nous parler pendant 20 mn de la modélisation et simulation pour la conception de nouvelles molécules fonctionnelles: l'expérience marocaine.

## MODÉLISATION ET SIMULATION QUANTIQUES EN CHIMIE : UNE EXPÉRIENCE MAROCAINE

*Pr. Najia KOMIHA*

*Laboratoire de Chimie Théorique et Modélisation  
(ICTM)*

*Université Mohamed V-Agdal  
Rabat, Maroc*



### **Résumé :**

La simulation et la modélisation sont devenues des outils fondamentaux pour l'industrie et la recherche. Tous les domaines de la chimie, de la physique et de la biologie sont concernés dès qu'il s'agit de comprendre la matière et son interaction avec son milieu. Les méthodes utilisées dans les exemples présentés ici sont issues de la chimie quantique. Cette discipline a permis de rationaliser la chimie, au début du siècle dernier, par des modèles d'une grande puissance pédagogique. Les applications sont nombreuses et variées : nous en présentons quelques unes.

Dans le domaine de la santé, la modélisation peut aider à la synthèse de molécules ayant une activité pharmacologique telles que les molécules hétérocycliques. Les mécanismes réactionnels des cycloadditions dipolaires 1,3; utilisés pour la synthèse des hétérocycles sont étudiés par la méthode de la fonctionnelle densité (DFT). Deux exemples de cyclo-additions sont présentés (addition sur une nitroène simple puis sur une nitroène cyclique). Les structures des réactifs, produits et états de transition sont déterminées, la régiosélectivité et stéréosélectivité examinées dans ces cas.

Nous présentons aussi l'étude de molécules inorganiques telles que le tétrabutyrammonium hexachlorostannate, cristal ionique synthétisé en laboratoire, dont on a pu déterminer les spectres théoriques IR et Raman.

Dans le domaine de la chimie atmosphérique et interstellaire, les processus de dissociation et de formation des molécules ne peuvent être compris sans la modélisation. Les nouvelles méthodes utilisées en chimie quantique sont maintenant capables de décrire ces espèces de manière très précise (états excités, ioniques).

$S_2O$  est d'une grande importance atmosphérique. Elle est isovalente à la molécule d'Ozone dont on connaît l'importance environnemental. Sa formation (ou dissociation) à faible énergie est étudiée ici. Les courbes d'énergie potentielle (PES) de tous les états électroniques corrélant à la plus basse asymptote de dissociation sont déterminées par la méthode hautement corrélée: MRCl+Q et en tenant compte du couplage spin-orbite. Des coupes mono-dimensionnelles des PES sont présentées; une anisotropie est constatée et il semble que l'approche S-SO est la plus probable.

Enfin, nous nous sommes intéressés aux matériaux colorés : une étude de chromophores soufrés  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_{4+}$  est présentée et les états électroniques excités responsables de la coloration de ces molécules déterminés. Les PES et les constantes spectroscopiques des états les plus bas sont calculés. Les méthodes hautement précises, SA-CASSCF et CCSD(T), sont utilisées.

## I. Introduction

La chimie quantique a permis, au milieu du siècle dernier, de rationaliser la chimie. Les orbitales atomiques et moléculaires sont devenues des outils de bases indispensables à tout étudiant ou chercheur en chimie. La simulation, ou modélisation, fondée sur des calculs quantiques, représente aussi un moyen indispensable et fiable dans l'étude de la structure et de la réactivité des molécules. Trente pour cent des publications scientifiques paraissant actuellement sont concernées par des calculs quantiques. Les mécanismes sont ainsi expliqués et parfois prédits. La synthèse du cyclobutadiène, par exemple, qui a longtemps défié l'ingéniosité des chimistes, a été élucidée par les chimistes quanticiens qui ont proposé une synthèse par voie photochimique (R.Hoffman prix Nobel 1951). Depuis, les méthodes se sont développées en même temps que l'informatique et la puissance des ordinateurs. La discipline a pu s'intéresser à tous les domaines de la science.

Des exemples dans trois domaines différents sont présentés ici :

(1) dans le domaine de la santé, nous avons étudié des molécules ayant une activité biologique et pharmacologique (*les isoxazolines*); (2) dans le domaine de l'environnement: la dissociation-formation de molécules atmosphériques ( $S_2O, O_3$ ) est analysée à partir des surfaces d'énergies potentielles des états électroniques les plus bas; (3) dans le domaine de l'énergie :le principe théorique de cellules photovoltaïques hybrides à colorant est examiné.

## II. Modélisation et santé

Il s'agit de l'identification à visée thérapeutique de molécules (*hétérocycles*), ayant des propriétés anti-bactériennes, anti-inflammatoires ou anti-tumorales. La modélisation quantique aide à la compréhension des mécanismes de synthèse(*cycloaddition*).

L'étude des profils réactionnels, des états de transitions (*TS*) et des barrières d'activation permet de statuer sur la régio-sélectivité, la stéréo-sélectivité ou chimio-sélectivité des processus. Les mécanismes sont des cycloadditions dipolaires.

$\alpha$ -Réaction de cycloaddition [3+2] :

Ces réactions mettent en jeu : (i) une entité à trois centres : un **dipôle-1,3** présentant deux sites d'attaque en position 1 et 3, l'un électrophile et l'autre nucléophile et (ii) un système à 2 centres : le **dipolarophile**. En exemple nous proposons celui de la figure 1.

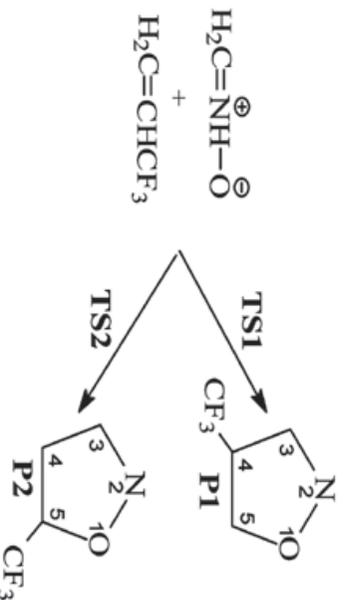


Figure 1 : Addition de la nitronne avec le trifluorométhylène

Les structures des réactifs et des produits sont déterminées avec trois méthodes quantiques différentes. La méthode Hartree-Fock (RHF) qui ne tient pas compte de la corrélation électronique, la méthode perturbative (MP2) qui tient compte d'une partie de la corrélation électronique et la méthode de la fonctionnelle densité (DFT). Cette dernière se révèle être la méthode donnant les résultats les plus en accord avec l'expérience. Il s'avère que les deux produits d'addition sont aussi favorables l'un que l'autre. Le détail de cette étude est développée dans la référence [1] et dans les références incluses dans cet article. Les structures des réactifs, produits et états de transition sont décrites figure 2, Le profil réactionnel figure 3.

*Réactifs:*

*Etats de transition*

*Produits*

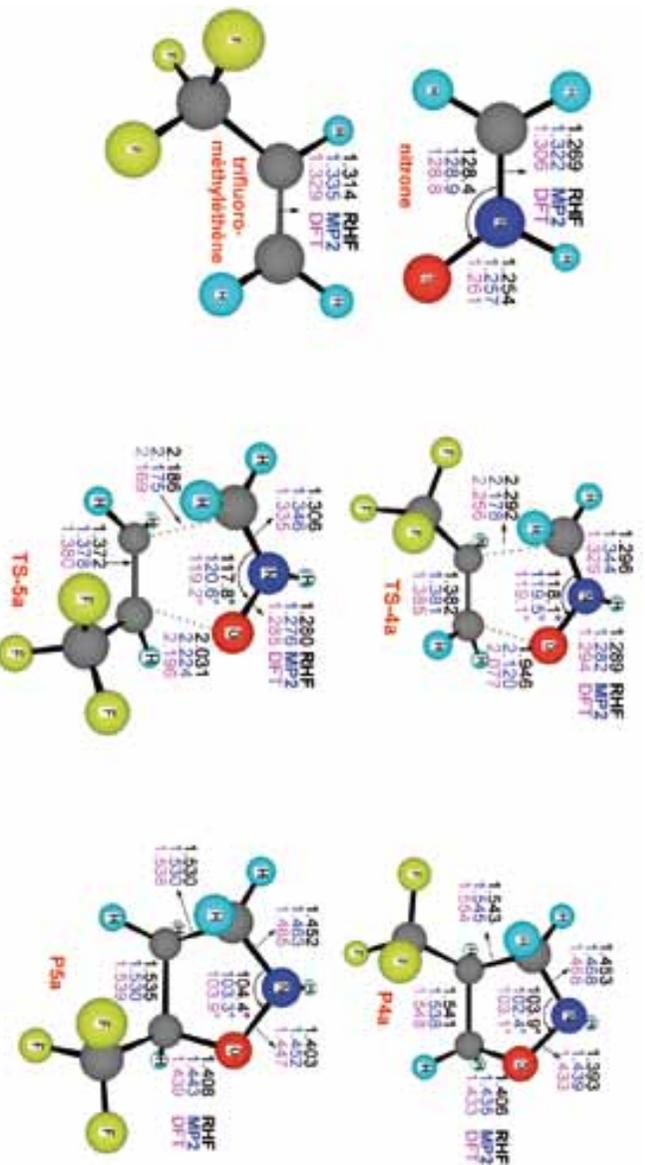


Figure 2 : Structures des produits, réactifs et états de transition de la réaction : les distances sont en angstrom, les angles en degrés, les valeurs sont données pour les 3 méthodes quantiques utilisées.

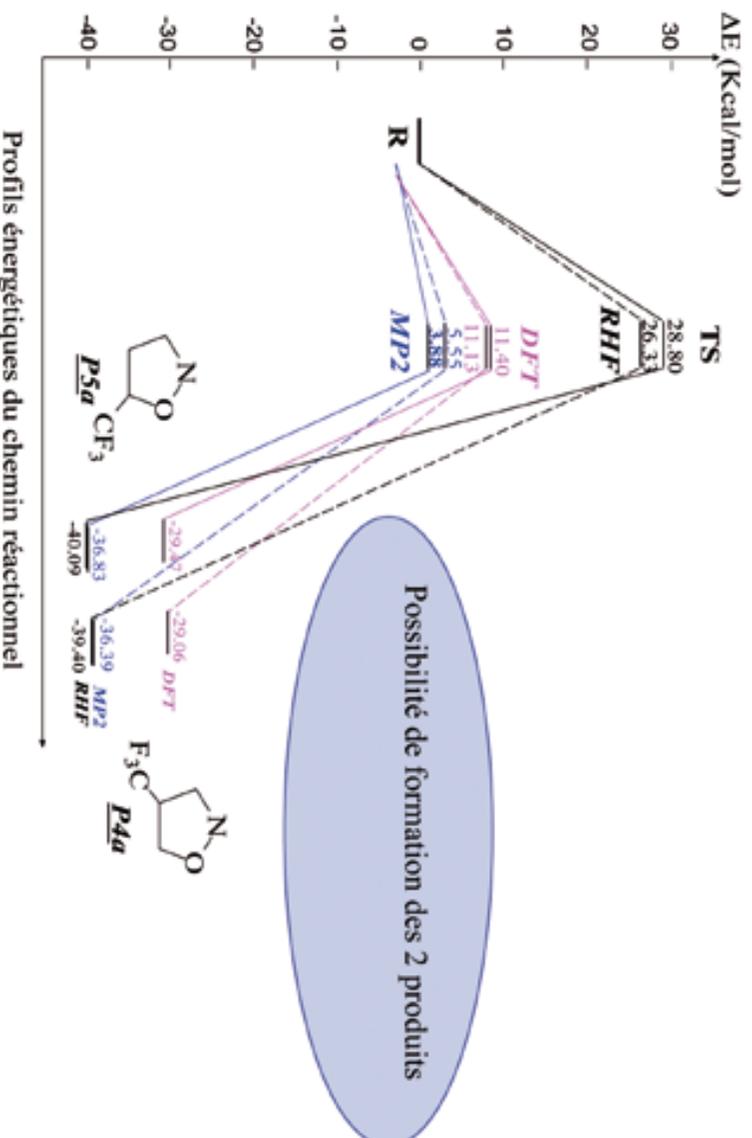


Figure 3 : Profil réactionnel calculé avec les 3 méthodes quantiques.

Un cas un peu plus compliqué est ensuite étudié.

b-Etude du mécanisme de la réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 d'une nitroène cyclique : la pyrroline-1-oxyde [2] :

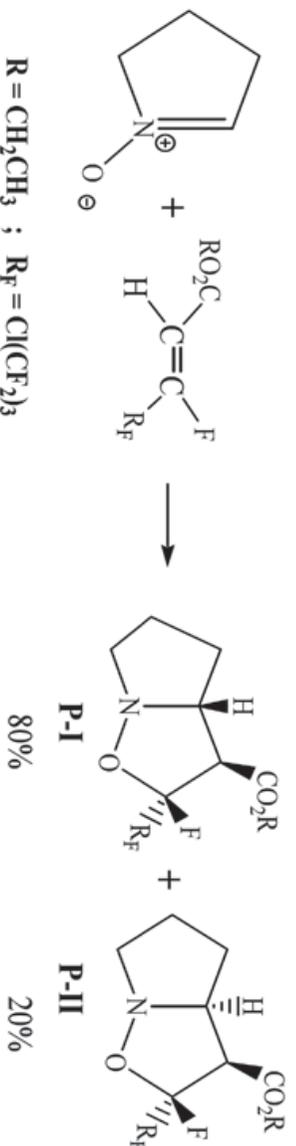


Figure 4 : Cycloaddition dipolaire -1,3 de la pyrroline 1-Oxyde avec un dipolarophile substitué

Les possibilités d'additions sont au nombres de huit dans ce cas. Les huit mécanismes de la figure 5 ont été étudiés [2]. Les profils réactionnels les plus probables sont représentés figure 6 : le produit P1 est plus favorable que P11 thermodynamiquement et cinétiquement ; tout à fait en accord avec l'expérience. L'étude des états de transitions (longueurs des liaisons en formation inégales) permet de dire que les processus sont concertés et asynchrones. Pour plus de détails consulter la référence [2].

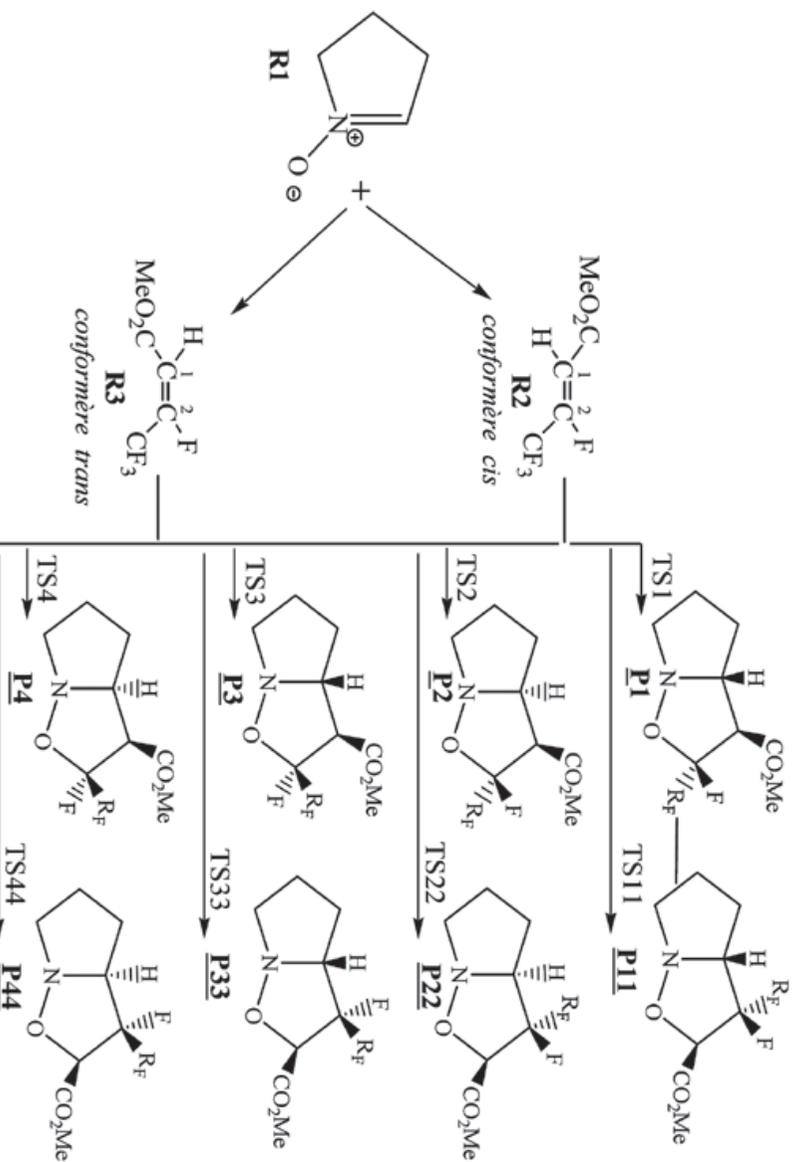


Figure 5 : Les huit possibilités d'addition correspondant à la réaction de la figure 4.

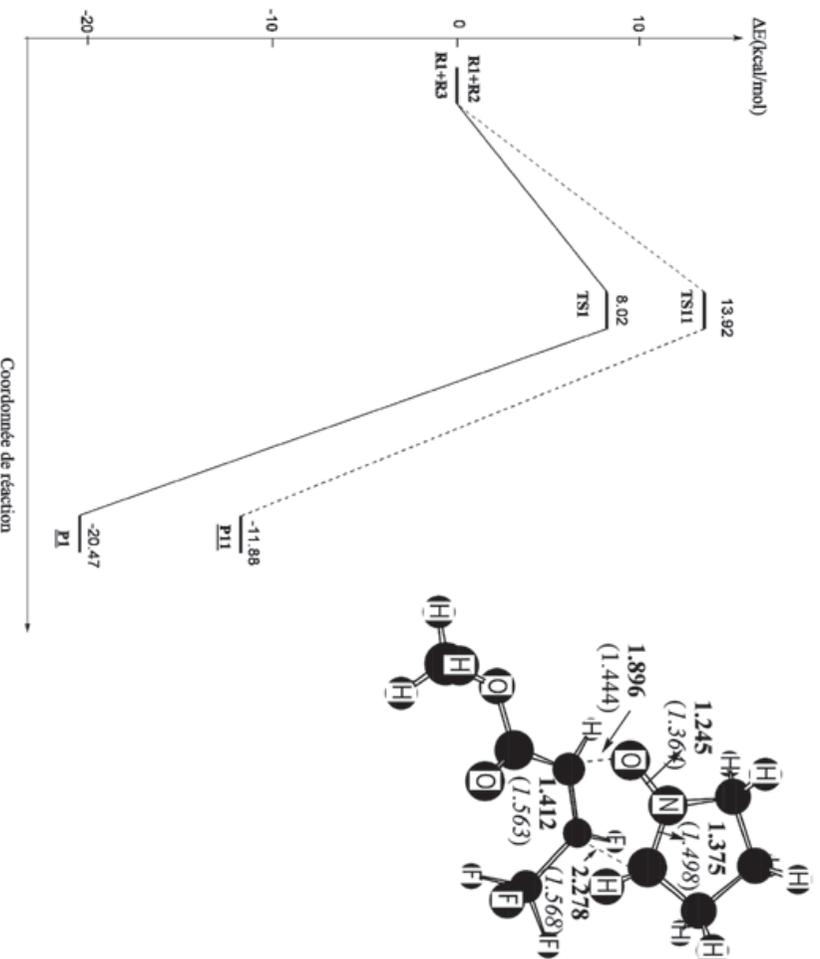


Figure 6 : Profil réactionnel dominant les produits P1 et P1I (calcul B3LYP/631G)

c-caractérisation des produits :

Il est parfois demandé aux théoriciens de caractériser les produits de synthèse. L'exemple présenté est celui : **du tétrabutylammonium hexachlorostanate** :  $[(C_4H_9)_4N]_2SnCl_6$  pour lequel nous avons déterminé les spectres Infra-rouge et Raman théoriques.

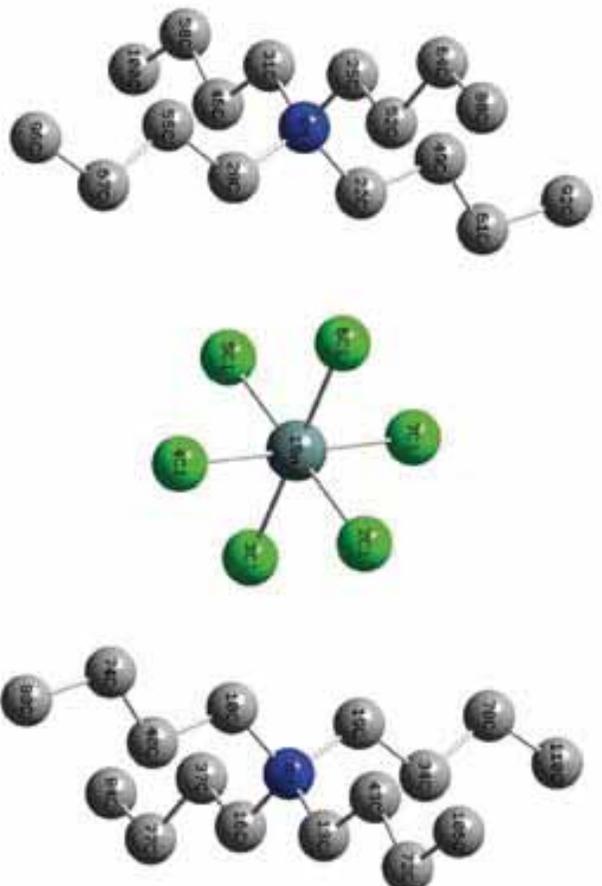


Figure 7 : Structure du tétrabutylammonium hexachlorostanate

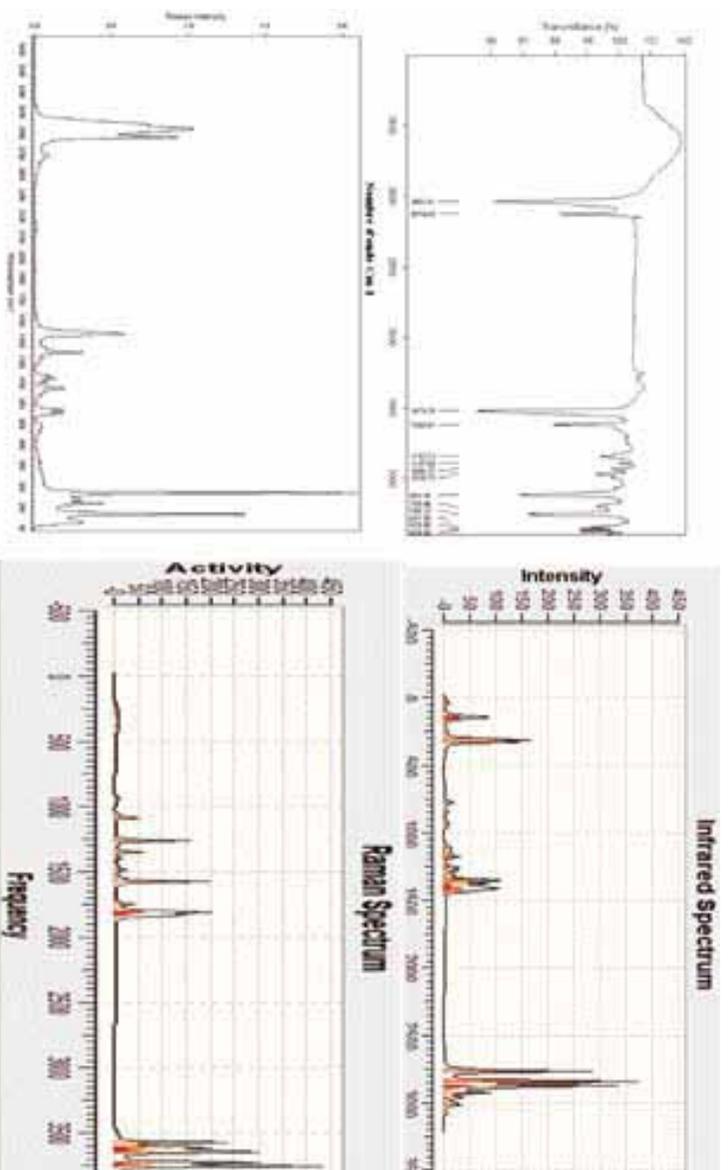


Figure 8 : Spectres théoriques (à droite) et expérimentaux (à gauche) de l'hexachlorostanate

L'attribution des bandes a pu être établie ( résultats en cours de publication)[6] . Un bon accord entre théorie et expérience a été mis en évidence, en particulier pour les bandes dans les régions de 3000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le domaine de la santé, la modélisation quantique peut donc aider à comprendre les mécanismes de synthèse moléculaire dans le but d'orienter l'expérience , de caractériser les produits de réaction et éventuellement de déterminer les corrélations structures-activités.

### **III. Modélisation et environnement :**

Dans le domaine de l'environnement, nous avons choisi de nous intéresser à la chimie atmosphérique, à la formation et dissociation de molécules isovalentes à l'ozone.

La chimie atmosphérique et interstellaire sont les domaines de prédilection de la chimie quantique car les molécules sont de petites tailles et étudiées en phase gazeuse. Les méthodes très précises et hautement corrélées peuvent être utilisées, les états électroniquement excités et les surfaces d'énergie potentielles (PES) dans les régions de dissociation des molécules peuvent être examinés.

Nous présentons donc l'étude de la molécule  $\text{S}_2\text{O}$  [3 et 4]. Cette molécule est d'une grande importance atmosphérique. Sa formation (ou dissociation) à faible énergie est étudiée ici.

Les 3 asymptotes de dissociation de  $\text{S}_2\text{O}$  sont très proches en énergie :

- $\text{SO}(^3\Sigma^-) + \text{S}(^3\text{P})$  0.00 eV
- $\text{SO}(^1\Delta) + \text{S}(^3\text{P})$  0.79 eV
- $\text{S}_2(^3\Sigma^-_g) + \text{O}(^3\text{P})$  1.02 eV

D'après les règles de Wigner-Witmer : 9 états électroniques et 27 composantes spin-orbit sont issus de la plus basse asymptote.

Les courbes d'énergie potentielle (PES) de tous les états électroniques corrélant à cette asymptote de dissociation sont déterminées par la méthode hautement corrélée :MRCl+Q avec des bases d'orbitales atomiques étendues aug-cc-pVQZ , d'abord sans tenir compte du couplage spin-orbite puis en tenant compte du couplage spin-orbite. Des coupes monodimensionnelles des PES sont présentées pour les structures linéaires et pliées :

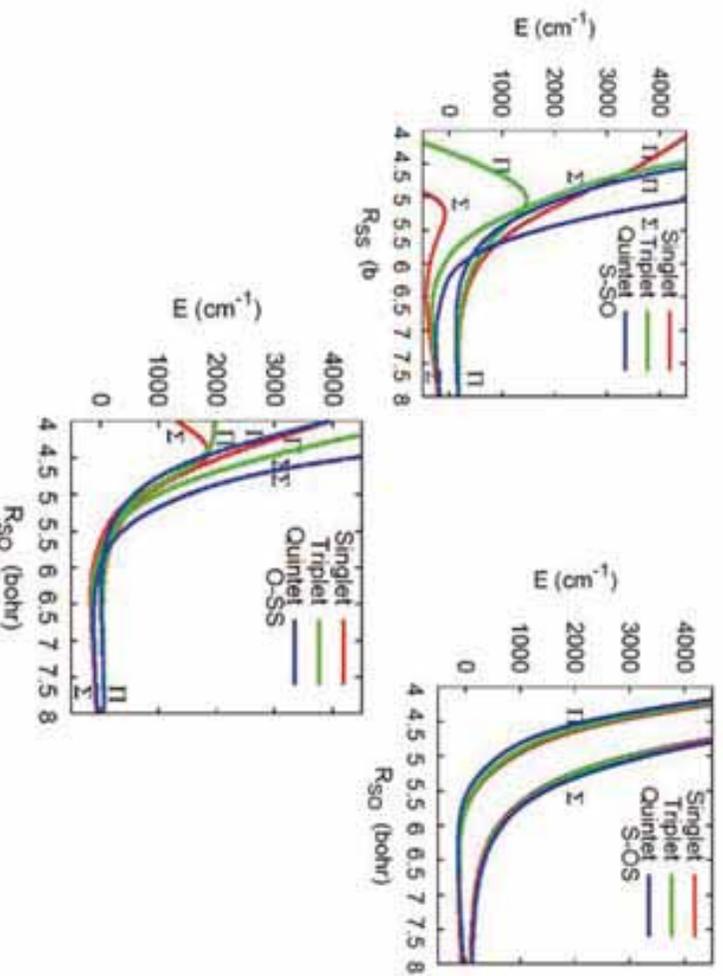


Figure 9 : Courbes d'énergie potentielle en approche linéaire (calculs MRCl+Q/avqz)

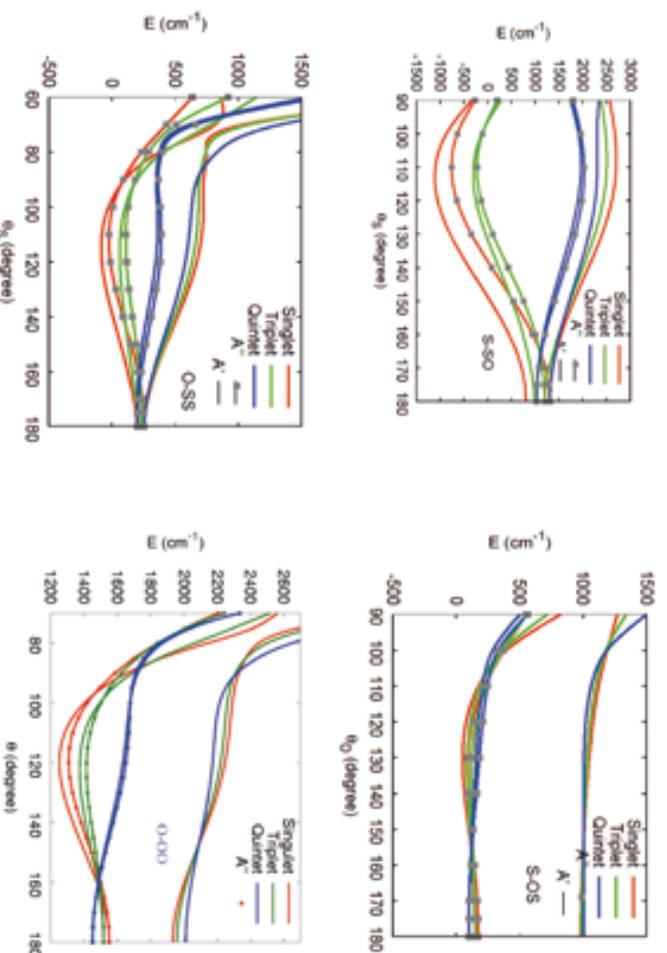


Figure 10 : Courbes d'énergie potentielle en approche pliée (calcul MRCl+Q/avqz).

Une anisotropie des surfaces d'énergie potentielles est constatée et il semble que l'approche S-SO est la plus probable. Une comparaison est faite avec la molécule d'ozone: on explique pourquoi un fort rayonnement UV favorise la formation de cette molécule troposphérique et stratosphérique. Ceci est dû au fort mélanges des états électroniques que nous montrons figure 11.

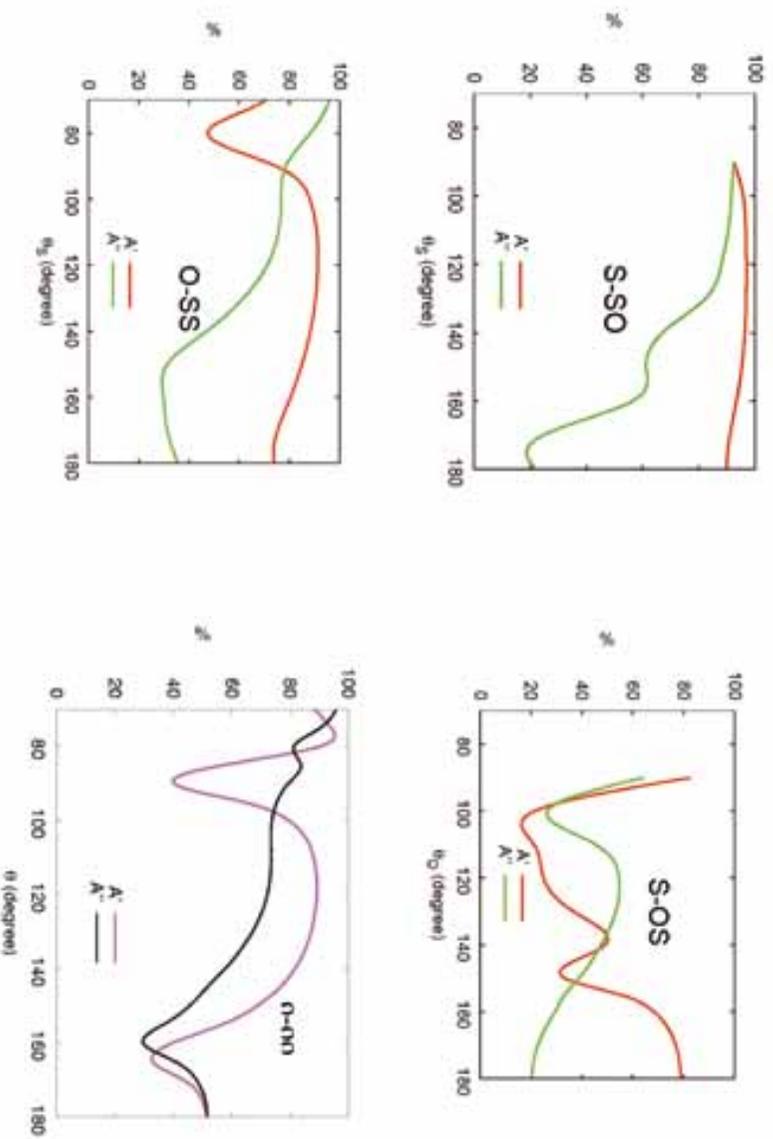


Figure 11 : Compositions (pourcentage de singlet ( $S=S_z=0$ )) des deux états les plus bas de symétrie 'A' et 'A'' dans le groupe  $C_s$ . Ces courbes sont issues des résultats de calculs des 27 états spin-orbite.

#### IV. Modélisation quantique et énergie

Dans le domaine de l'énergie, nous proposons une étude des mécanismes élémentaires dans les cellules photovoltaïques à colorants. Les molécules de colorants de ces cellules, stimulées par la lumière, produisent des charges électriques. Ces cellules permettent de capter une plus grande partie du spectre lumineux (rouge, vert, bleu) et ont donc un meilleur rendement en lumière diffuse et incandescente. Ce sont des cellules moins coûteuses et de plus grande durée de vie que les cellules à silicium.

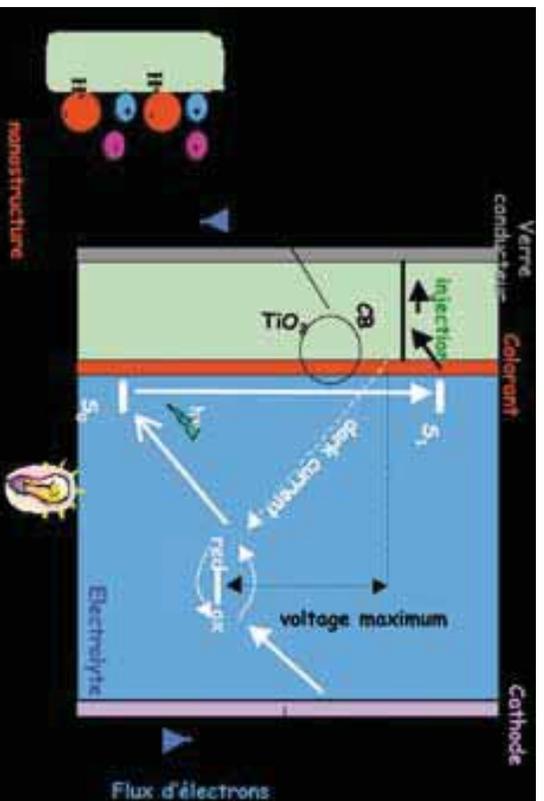
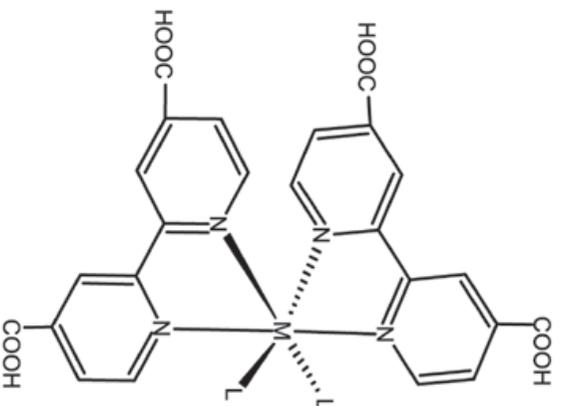


Figure 12 : Représentation schématique d'une cellule hybride colorant/semi-conducteur :

Les complexes de Ruthénium ( $M=Ru$ ,  $L=CN, SCN, Cl, SO$ ) sont souvent utilisés comme colorants dans ce type de cellules photovoltaïques :



L'apport de la modélisation quantique sera alors de déterminer les longueurs d'onde d'absorption; d'étudier le processus de transfert de charge et l'adsorption des molécules de colorant sur la surface de  $TiO_2$ .

Les résultats ne seront pas présentés dans cet exposé et feront l'objet d'une future publication.

## V. Conclusion

La chimie quantique permet donc d'entrer dans l'intimité des mécanismes réactionnel d'une part, et l'étude d'espèces à faible durée de vie difficilement accessibles par l'expérience d'autre part.

Elle permet de comprendre et prédire les phénomènes;

Tout le travail du chimiste quanticien sera de trouver les méthodes adaptées au problème étudié. Pour la réactivité, la méthode de la DFT semble la mieux adaptée ; pour les études de structure, la méthode de la fonctionnelle densité et les méthodes Coupled Cluster (pour des molécules de moins de 50 atomes) sont indiquées mais dès que l'on fait de la spectroscopie, il faut utiliser des méthodes multi-références : (MRCI, MRCC)[5].

## Références bibliographiques

- [1] 'Etude DFT du mécanisme des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 de la C<sub>3</sub>N-diphénylnitroène avec des dipolarophiles fluorés de type éthylénique et acétylénique'  
K.Marrakchi ,O.K.Kabbaj,N.Komaha J.Fluorine .Chem. ,2002, 114,81-89
- [2] 'Theoretical study of the mechanism of the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of methyl-3-fluoro-3-trifluoromethyl prop-2-Enoate with Pyrroline-1-Oxyde'  
K. Marakchi, H. Abou El Makarim, O. K. Kabbaj, N. Komaha  
*Phys. Chem. News* 52 (2010) 128-136
- [3] 'On the formation of S<sub>2</sub>O at low energies: An Ab-Initio study'  
Isabelle Navizet, Najia Komaha, Roberto Linguetti, Gilberte Chambaud and Pavel Rosmus  
*Chemical Physics Letters, Volume 500, Issues 4-6, 19 November 2010, Pages 207-210*
- [4] 'The spin-orbit coupling in the bond formation region of the electronic ground states of O<sub>3</sub>, S<sub>3</sub><sup>+</sup> and SO<sub>2</sub><sup>+</sup>'  
I.Navizet,G.Chambaud, P.Rosmus, N.Komaha,Chem.Phys.,329,issues 1-3,2006,251-259
- [5] 'Electronic states of the Ultramarine chromophore S<sub>3</sub><sup>-</sup>'  
R.Linguetti,N.Komaha,J.Fabian,P.Rosmus  
*Z.Phys.chem.*, 222(1),2008,163-176.
- [6] R.Ghailane,K.Marakchi,étude en cours
- 

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Madame pour ce brillant exposé. Nous allons passer à la dernière présentation de cette séance. Je donne la parole au Pr. Abdelali Rahmani, professeur à l'Université Moulay Ismail de Meknès, qui va nous parler également en 20 mn de la modélisation des nanostructures carbonées.



## MODELISATION DES NANOSTRUCTURES CARBONNEES

*Pr. Abdelali RAHMANI*

*Laboratoire Physique des Matériaux et  
Modélisation des systèmes (URACC08), PINANO  
Université Moulay Ismail- Faculté des Sciences  
Meknès, Maroc*



### Résumé

Depuis plusieurs années, nous nous intéressons aux propriétés physiques des nanostructures carbonées. Dans cette présentation, notre intérêt sera porté sur la modélisation et la simulation des propriétés structurales et vibrationnelles des nanomatériaux à base de carbone. L'accent sera mis sur les nanotubes de carbone et leurs dérivés en phases neutre et dopée (par insertion ou substitution).

Après un aperçu sur les techniques de choix dans la modélisation et simulation de ces systèmes (méthodes semi-empiriques, Dynamique moléculaire classique, ab initio, méthode des moments spectraux, etc...), quelques résultats pertinents seront présentés. Les réponses spectrales (IR et Raman) des «nanopeapods» à base de fullèreses C60/C70 en phase monomère, dimère et polymère ainsi que celles des nanotubes de carbone (Monofeuillets, Biffeuillets et Multifeuillets) isolés et en faisceaux seront analysées en comparaison avec les expériences réalisées.

Les systèmes considérés font l'objet d'une intense activité de recherche sur les plans théorique, numérique et expérimental compte tenu de l'importance des applications à base de ces nanomatériaux en nanotechnologie.

## Introduction

La présentation des nanostructures à base de carbone, et plus particulièrement des nanotubes [1] fait aujourd'hui l'objet de nombreux ouvrages si bien que nous contenterons ici de rappeler ses principales propriétés en relation avec nos études.

Depuis plusieurs années, nous nous intéressons aux propriétés physiques des nanostructures carbonées. Dans ces travaux, notre intérêt porte sur la modélisation et la simulation des propriétés structurales et vibrationnelles de ces nanostructures. L'accent est mis sur les nanotubes de carbone et leurs dérivés en phases neutre et dopée (par insertion ou substitution).

Après un aperçu sur les techniques de choix dans la modélisation et simulation de ces systèmes (méthodes semi-empiriques, Dynamique moléculaire classique, *ab initio*, méthode des moments spectraux, etc...), quelques résultats pertinents sont présentés. Les réponses spectrales (IR et Raman) des «nanopapods» à base de fullérènes en phase monomère, dimère et polymère [2,3] ainsi que celles des nanotubes de carbone (Monofeuillets [4,6] et Bifeuillets [7]) isolés et en faisceaux (en phases neutre et dopée [8]) sont présentées en comparaison avec les expériences réalisées.

## Techniques numériques

Les outils de la modélisation moléculaires se classent en trois catégories : les méthodes classiques, les méthodes quantiques et les méthodes semi-empiriques. Les méthodes classiques de type dynamique moléculaire simulent le mouvement des atomes des systèmes moléculaires et l'évolution de leur configuration spatiale à partir des équations de la mécanique classique. Dans cette technique, le critère d'unicité du champ de force n'est pas établi et les corrélations électroniques sont traitées implicitement, c'est pour cette raison que cette méthode est très avantageuse en temps de calcul. Les méthodes quantiques sont basées sur les lois de la mécanique quantique. Ces méthodes sont divisées en deux grandes catégories : la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les méthodes semi-empiriques mettent en jeu des grandeurs physiques expérimentales (empiriques). Par conséquent, ces méthodes sont moins précises par rapport aux méthodes *ab initio* mais en générale plus précises que les méthodes de type dynamique moléculaire classique.

Généralement, deux méthodes de calcul peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés vibrationnelles des systèmes, soit par la diagonalisation de la matrice dynamique du système ou par la méthode des moments spectraux [9]. Quand le système étudié contient un grand nombre d'atomes, comme dans le cas d'un faisceau fini de nanotubes de grande taille, la matrice dynamique est très grande et sa diagonalisation devient impossible ou a besoin d'un temps de calcul très grand. En revanche, la méthode de moment spectraux permet de calculer directement les réponses linéaires (les spectres Raman, Infrarouge et de diffusion inélastique des neutrons par exemple) des systèmes harmoniques de grande taille, quelque soit le type de force atomique, la dimension spatiale et la structure du matériau.

## Formes allotropiques du carbone

De toutes les formes allotropiques du carbone, la présentation du graphène est indispensable puisque comme le montre la figure 1, c'est la structure qui génère :



La spectroscopie Raman s'est révélée être un outil extrêmement puissant dans l'étude des propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone (CNTs) et de leurs dérivés. Le spectre Raman d'un nanotube de carbone est caractérisé par trois bandes (voir figure 3): une bande ( $<500 \text{ cm}^{-1}$ ) dite de modes de respiration (Radial breathing mode : RBM), une bande des modes tangentiels (TM) en hautes fréquences ( $>1500 \text{ cm}^{-1}$ ) et une bande dite de défaut (D) dans la région intermédiaire au voisinage de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . On montre que la fréquence du mode RBM est inversement proportionnelle au diamètre du tube :  $\omega_{RBM} \propto 1/D$ . Sur la figure 3, nous donnons les spectres Raman polarisés des nanotubes de carbone de longueur infinis. Haut : tube (10,10), milieu : tube (17,0) et bas : tube (14,7).

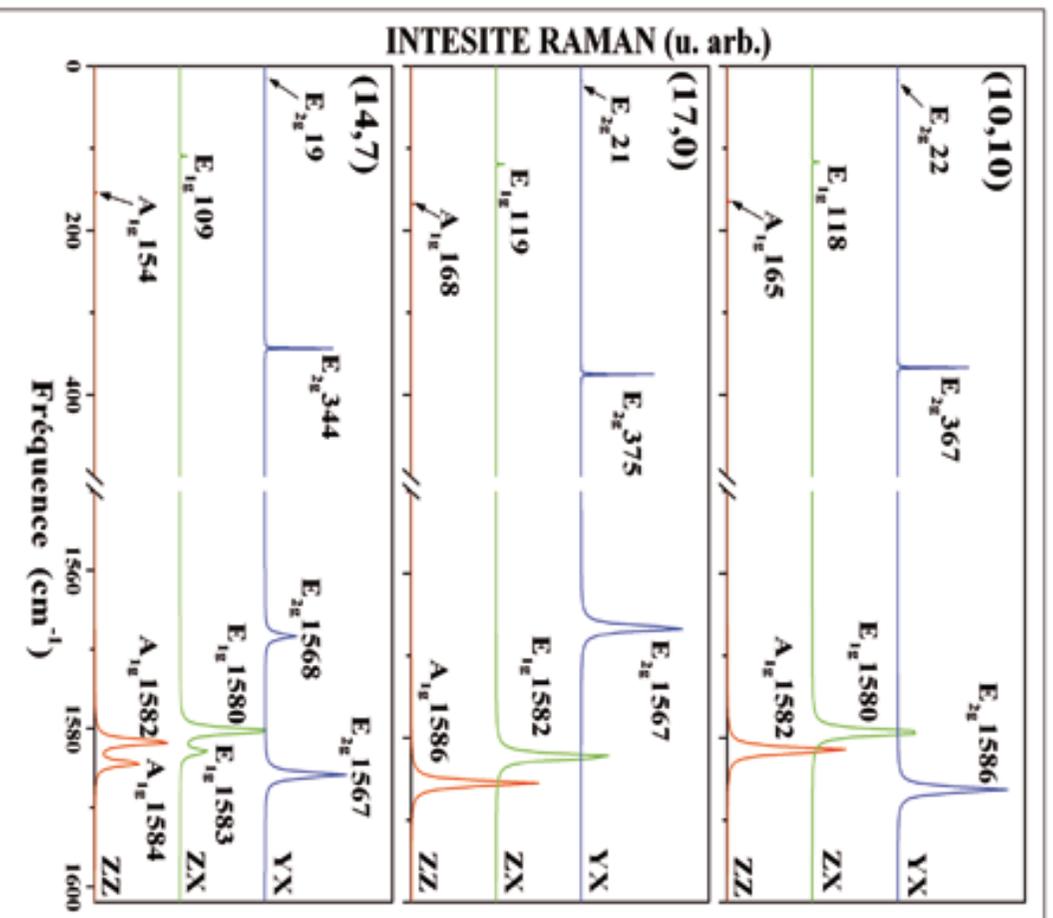


FIG. 3

La spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbone et de ses dérivés se révèle particulièrement délicate d'un point de vue expérimental et beaucoup de résultats contradictoires ont été publiés. Le but de nos études était de prévoir par simulation les réponses infrarouges intrinsèques des nanotubes de carbone et leurs évolutions en fonction de différents paramètres : diamètre, chiralité, longueur, nombre de feuillet. Ces prédictions ont pu être confrontées aux spectres infrarouges mesurés sur des échantillons parfaitement caractérisés.

### Faisceaux de nanotubes et bifeuillets

Nous avons montré l'existence de modes spécifiques liés à la mise en faisceaux des nanotubes mono- ou bifeuillet. Grâce à la méthode des moments spectraux, nous avons pu faire une étude systématique sur les nanotubes bifeuillets présentant des longueurs différentes pour les tubes internes et externes. Ces systèmes ont été identifiés expérimentalement et il était indispensable, pour interpréter les données, de faire appel à des simulations. La structure stable pour les différents systèmes étudiés a été établie moyennant une minimisation d'énergie. Grâce à cette étude, différents nanosystèmes homogènes (diamètre et chiralité identiques) et inhomogènes (diamètres et/ou chiralité différentes) ont été identifiés. Les spectres Raman des NTCs mono- et bifeuillet isolés de taille finies/infinies et organisés en faisceau ont été calculés. L'analyse de plusieurs résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de bifeuillets, à la lumière du spectre Raman nonresonant calculé dans le cadre de la théorie de polarisabilité des liaisons, a été faite. Grâce à la méthode des moments spectraux, des bifeuillets avec une longueur supérieure à 500 Å et des faisceaux contenant plus de 100 NTCs ont été étudiés. Les effets de la taille finie (longueur et le nombre de tubes) ont été observés essentiellement dans les régions des modes de respiration des nanotubes avec des modes additionnels qui peuvent être considérés dans l'analyse des données expérimentales.

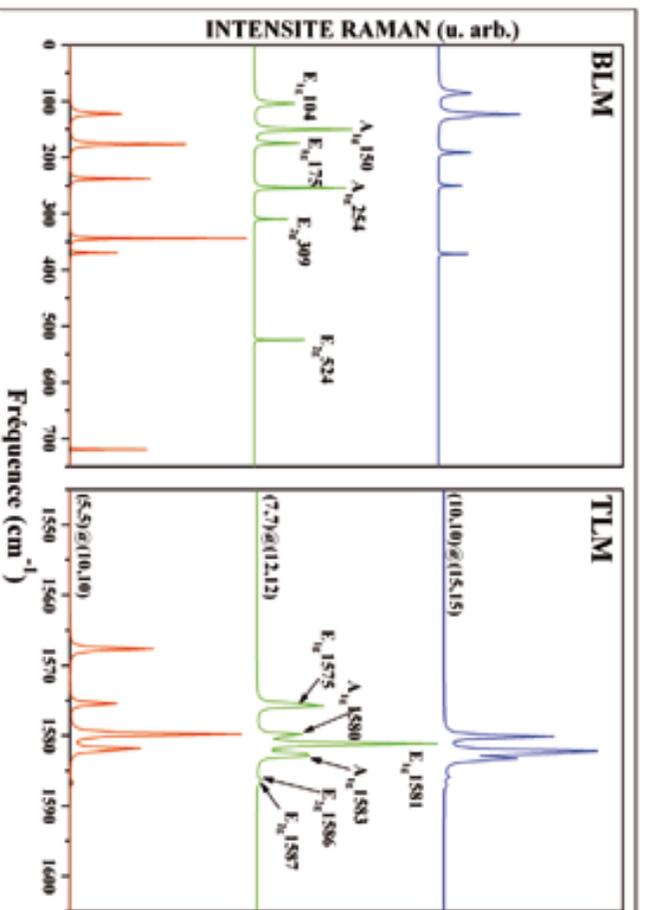


FIG. 4. Spectres Raman calculés pour des DWCNT infinis (5, 5)@(10, 10), (7, 7)@(12, 12) et (10, 10)@(15, 15) dans la région BLM (haut) et TLM (bas).

### Peapods

Nous avons étudié les caractéristiques des spectres Raman des peapods en considérant une phase monomère des molécules  $C_{60}$  à l'intérieur des CNTs. Nous avons démontré que l'arrangement linéaire ou zigzag des molécules  $C_{60}$  dépendent du diamètre du nanotube. Ci-dessous (Figure 5), la représentation schématique des peapods montrant certains paramètres utilisés pour l'optimisation géométrique des molécules de  $C_{60}$  à l'intérieur du nanotube. La lettre C indique la position du centre d'une molécule de  $C_{60}$ .

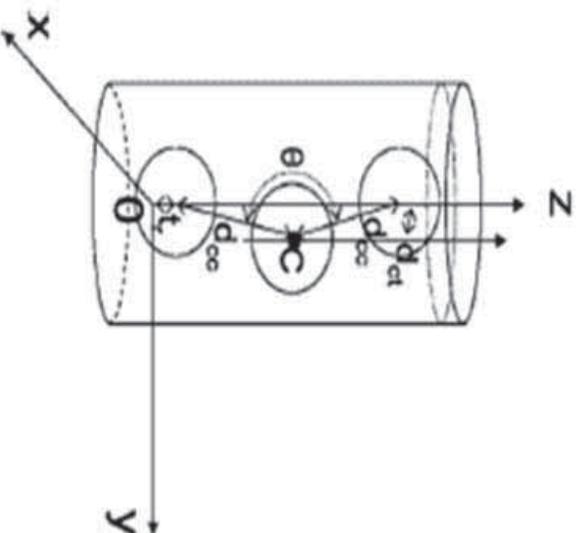


FIG. 5

Pour les deux types de peapods obtenus linéaire et zigzag, la dépendance du spectre Raman avec le diamètre, la chiralité et le taux de remplissage des tubes par les molécules  $C_{60}$  ont été analysés. Nous avons constaté que le comportement du mode de respiration RBM avec le diamètre des tubes est clairement modifié dans les peapods. Par conséquent, la relation linéaire entre la fréquence du mode RBM et l'inverse du diamètre trouvée pour les nanotubes sera modifiée dans le cas des peapod. Sur la figure 6, nous montrons la dépendance, en fonction du diamètre, de la fréquence RBLM (pour Radial Breathing-Like Mode) des peapods linéaire et zigzag: la composante haute fréquence, RBLM1, (étoile) et la composante basse fréquence, RBLM2, (croix). La dépendance avec le diamètre du mode RBM pour les tubes vides est également montrée (les cercles ouverts). La limite ( $D_c$ ) entre les peapods linéaire et zigzag est identifiée par la ligne tirée verticale. Encart: les intensités correspondantes des modes RBLM1 et RBLM2 en fonction du diamètre des nanotubes.

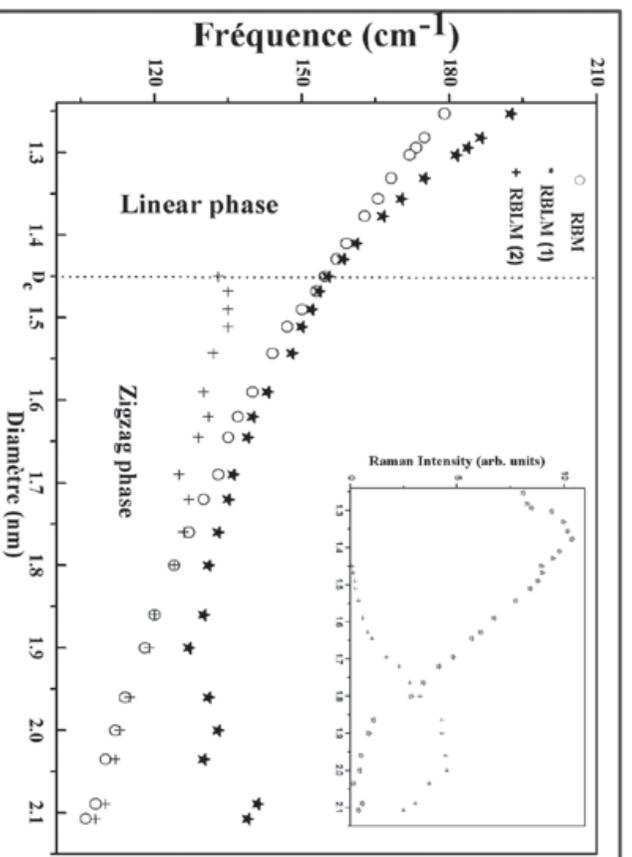


FIG. 6

Récemment, les expériences effectuées montrent qu'effectivement, les oligomères  $C_{60}$  (des molécules  $C_{60}$  collés en covalence par la réaction de cyclo-addition [2+2]) étaient clairement identifiées dans le même genre d'échantillons de peapods. Pour confirmer cette proposition, nous avons étudié des peapods avec des oligomères de  $C_{60}$  à l'intérieur du tube.

### Nanotubes nitrure de bore

Nous nous sommes intéressés également à la simulation de la réponse spectroscopique en diffusion Raman et infrarouge des nanotubes nitrure de bore (NTBNs) isolés. Pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus en diffusion Raman et absorption infrarouge, nous avons fait une étude de la dynamique vibrationnelle de ces systèmes basée sur un modèle dynamique de constantes de forces pour décrire les interactions interatomiques. Dans le cadre de la théorie de polarisabilité de liaison, nous avons calculé les spectres Raman et infrarouge de différents systèmes NTBNs de différents diamètres, longueurs et chiralités. Grâce à la méthode des moments spectraux, nous avons traité des systèmes de plus 10000 degrés de libertés dans des temps raisonnables. Notre étude de la variation des modes radiaux actifs en Raman en fonction du diamètre révèle un comportement spécifique de ces systèmes avec une forte dépendance de la chiralité. Pour les modes actifs en IR, nous avons trouvé que le nombre de modes et leurs fréquences dépendent de la longueur et de la chiralité des NTBNs.

### Nanotubes en BCN

Nous nous intéressons également à l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des nanotubes de carbone dopés au bore et/ou à l'azote (BCN). Parallèlement aux études expérimentales, les simulations des réponses de ces phases dopées sont indispensables pour déterminer les géométries des sites occupés et les modes associés aux mouvements des dopants.

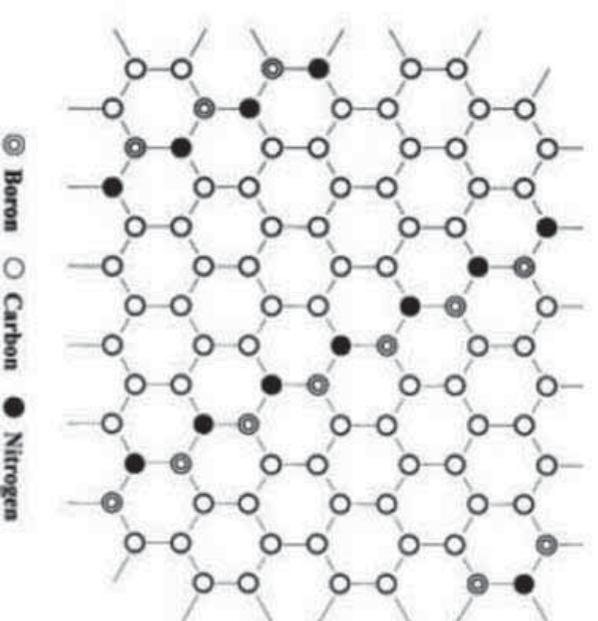


FIG. 7

## Dopage par intercalation

L'engouement extraordinaire pour l'étude des nano objets à base de nanotubes de carbone réside dans leurs propriétés électroniques métalliques ou semi-conductrices suivant la chiralité du tube. La maîtrise de la nanoélectronique à base de nanotubes de carbone passe par le contrôle précis de leurs propriétés électroniques. Pour atteindre ce but, il faut s'affranchir du mélange naturel de tubes métalliques et semi-conducteurs. Le tri physique des tubes n'étant pas à ce jour maîtrisé, l'intercalation est une voie particulièrement prometteuse.

L'intercalation avec des métaux alcalins conduit par exemple à des phases supra-conductrices dans le cas du graphite (réseau carboné à deux dimensions) ou des fullérènes (réseau carboné de dimension zéro) via le transfert de charge des électrons de valences du métal alcalin vers les nanostructures à base de carbone. Il s'agit d'étudier expérimentalement les propriétés électroniques corrélées aux propriétés structurales des nanotubes de carbone intercalés avec des métaux alcalins ou des halogènes.

L'étude théorique sur l'interaction d'accepteurs et/ou donneurs dans les nanotubes de carbone est très importante. Il s'agit de sonder l'environnement local autour de l'espèce intercalée en utilisant la spécificité de la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX). Les propriétés électroniques sont déterminées par spectroscopie Raman (pour évaluer le transfert de charge) et par des mesures de transport.

## Conclusion

Les systèmes considérés font l'objet d'une intense activité de recherche sur les plans théorique, numérique et expérimental compte tenu de l'importance des applications à base de ces nanomatériaux dans les domaines de l'énergie, de la nanoélectronique, du dessalement des eaux de mer ou saumâtres via des nanomembranes à base de nanotubes, etc...

## Références

1. S.Iijima, *Nature* (London) 56, 354 (1991).
2. A. Rahmani and H. Chadli, *Handbook of Nanophysics/ Structure and vibrations in C60 carbon peapods*, Taylor and Francis Publisher (CRC Press, New York), 2010
3. Raman active modes on linear and zigzag phases of fullerene peapods, H.Chadli, A. Rahmani, K.Sbai, P. Hernet, S. Rols and J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* 74, 205412 (2006)
4. Raman active modes in homogeneous and inhomogeneous bundle of SWCNTs, K.Sbai, A. Rahmani, H.Chadli and J.-L. Sauvajol, *J. of physics : Condens Matter*, 22, 45302, 2009
5. Infrared-active phonons in carbon nanotubes, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani and E. Flahaut, *Phys. Rev. B* 74, 195425 (2006)
6. Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes, K. Sbai, A. Rahmani, H. Chadli, J.-L. Bantignies, P. hermet and J.-L. Sauvajol, *J. Phys. Chem B*, 110, 12388-12393 (2006)
7. Finite-size effect on the Raman-active modes of double walled carbon nanotubes, K. Sbai, A. Rahmani, H. Chadli, and J.-L. Sauvajol, *J. Phys. : Condens. Matter* 20, 2008
8. Raman spectrum of single-walled boron nitride nanotube, B. Fakraeh, A. Rahmani, H. Chadli, K. Sbai, J.-L. Sauvajol, *Physica E* 41, 1800-1805, 2009
9. Nonresonant Raman spectrum in infinite and finite single-wall carbon nanotubes, A. Rahmani, J.-L. Sauvajol, S. Rols and C. Benoit, *Phys. Rev. B* 66, 125404, (2002)

## DISCUSSION

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

En raison du retard pris sur le timing de la séance, nous allons ouvrir le débat pendant une dizaine de minutes avant la pause.

**Pr Mostapha BOUSMINA** (Chancelier)

J'aimerais poser une question au Pr. Rahmani sur le dopage du graphène et des nanotubes de carbone en remplaçant le carbone par l'azote. Ceci est bien connu dans la littérature, puis quand on remplace le carbone par l'azote, le bore ou par d'autres éléments, il y a l'angle de balance qui change et cela introduit une certaine torsion sur la feuille. J'aimerais savoir si dans vos calculs, vous considérez que la feuille reste plane ou bien vous avez une certaine torsion qui va changer l'ensemble des propriétés?

Deuxième question, et j'aimerais avoir votre avis là-dessus, c'est un problème auquel nous étions confrontés, au même titre que toute la communauté scientifique, c'est de déterminer les propriétés mécaniques de ces nanotubes de carbone. On retrouve dans la littérature des chiffres notamment concernant le module. Le module c'est la contrainte divisée par la déformation, la contrainte étant une force par unité de surface, or le nanotube de carbone n'est pas plat. Est-ce que si je veux calculer un module, ce n'est pas préférable d'utiliser la notion de force, la constante de Rider ou bien si je veux comparer avec les choses classiques qui sont connues dans la mécanique, est-ce que je peux parler d'un module de nanotube de carbone? Merci.

**Pr. Abdelali RAHMANI** (Université Moulay Ismail, Meknès)

Pour ce qui concerne le graphène, ce que nous avons fait que ce soit pour le bore ou pour l'azote, il y a peu de résultats expérimentaux. Il faut travailler avec les grands systèmes pour que ça ait un sens. On se rabat donc sur les méthodes classiques en tenant compte des interactions entre les atomes dans ces conditions-là.

**Pr Mostapha BOUSMINA** (Chancelier)

Si je prends un nanotube de carbone, je remplace un carbone par un azote, vu que l'azote est en hybridation SP<sup>2</sup>. Nous, nous avons fait l'expérience, nous avons des résultats. Si l'azote est intercalé dans les nanotubes de carbone, on n'a plus les structures hexagone-hexagone. Nous avons des hexagones qui sont juxtaposés avec des heptagones et avec des pentagones. On obtient un nano-ressort au lieu d'un nanotube de carbone. Je voulais avoir votre opinion là-dessus.

**Pr. Abdelali RAHMANI** (Université Moulay Ismail, Meknès)

Par rapport aux nano-ressorts, là aussi, on a essayé de faire de la modélisation. Le problème qui se pose c'est le calcul des interactions inter-faciales et cela pose un problème de modélisation pour définir les étages.

**Pr. Driss OUAZAR** (collège)

Ma question s'adresse au Pr. Ziad concernant les modèles à compartiments. Est-ce que vous pouvez détailler un peu plus ce concept, le choix des compartiments et leur signification par rapport aux individus et puis comment vous faites votre calibrage et votre validation dans les modèles mécanistiques?

**Pr. Taib ZIAD** (Université de Göteborg, Suède)

This type of modeling is a classical one. It also corresponds to a probabilistic approach which uses Markov models and in a sense it is a very simple approach which uses linear rates between the different compartments. Now, exactly what a compartment is, that depends on the application. It depends on the substance that you take and what you expected to do once it enters the body. In the very simplest case, you just inject something directly into the blood and then you consider that the whole blood system is one single compartment and you are interested in how much of it will remain after some time. If you are interested in other ways of administration and other substances, you may want to use several compartments.

One example that I can tell you a little bit about that might be familiar to you is what happens in diabetes patients. In that case you have the blood system but you have also the muscles. Either you inject for example glucose or something else, there will be glucose in the blood and depending on how much insulin there is, that glucose will be transferred to the muscle cells. In that case you have two compartments and two things that you want to model, the glucose and the insulin. So exactly how it looks, that depends really on the application, so you can be simple but you can also be very complicated. This is a very classical technique, which sometimes can be over-simplistic, that depends on the situation.

---

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Nous allons continuer avec la communication du Pr. Ali Boukhari, qui est membre de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques et professeur à l'Université Ibn Tofail de Kénitra. Il va nous parler des «aspects physico-chimiques des mortiers de ciments à ajout de colorants minéraux et valorisation des déchets de caoutchouc».

# ÉTUDE PHYSICO-CHEMIQUE DE MORTIERS DE CIMENTS A AJOUTS DE COLORANTS MINERAUX ET DE POUDRES DE CAOUTCHOUC

*Pr. A. BOUKHARI<sup>1</sup>, Pr. A. DIOURI<sup>1</sup>, Pr. M. IDRISSE<sup>1</sup>,  
Pr. H. EZ-ZAKI<sup>1</sup>, Pr. S. K. BERNARD<sup>2</sup>, Pr. D. DAMIDOT<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences,*

*<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique, INSA de Rennes,*

*<sup>3</sup>Département de Génie Civil et Environnemental, Ecole des  
Mines de Douai,*



## Introduction

Dès l'aube du XX<sup>ème</sup> siècle, les matériaux cimentaires (Bétons, ciments, ...) ont connu un essor et un développement ininterrompus, dans les travaux publics comme dans le bâtiment. Aujourd'hui, deuxième substance consommée par l'homme après l'eau, le béton a fait preuve d'un potentiel mécanique et esthétique exceptionnel. Ce développement est d'abord dû au progrès technique, stimulé par la recherche, notamment sur les moyens d'optimiser les compositions et la mise en adéquation de nouveaux ajouts spécifiques dans le but d'augmenter les performances de qualité et d'esthétique.

Les ajouts ont été introduits dans la composition des matériaux cimentaires il y a déjà plusieurs décennies. Incorporés à faible dose, ils modifient leurs caractéristiques à l'état frais et/ou à l'état durci. Les effets recherchés touchent principalement l'ouvrabilité et la cinétique de prise et/ou de durcissement.

Le défi relevé de nos jours est de parvenir à élever le niveau global des qualités spécifiques. Les nouveaux matériaux cimentaires doivent offrir tout ensemble : des résistances mécaniques exceptionnelles, un aspect de surface remarquable, une plus grande facilité de mise en œuvre avec des possibilités de valorisation de sous-produits de différentes origines. La qualification de ces propriétés se définit à travers toute une gamme d'essais, d'études, de convenances et de contrôles, réalisés sur les matériaux frais et durcis.

Les problématiques abordées dans cette communication se rattachent essentiellement à des aspects relativement nouveaux et non cités dans la littérature; le premier est lié à la perméabilité des matériaux cimentaires sous l'influence de l'ajout de colorants en présence de TiO<sub>2</sub> et le second à la valorisation au sein de différentes matrices cimentaires de sous-produits issus de pneus usés.

L'étude de l'influence de deux colorants minéraux, l'un jaune contenant de l'hydroxyde de fer (FeO (OH)) et l'autre bleu à base de Tellurate de manganèse ( $MnTe_2O_7$ ), est réalisée sur des mortiers de ciment Portland en présence de l'oxyde de titane  $TiO_2$ . Cet oxyde est le pigment blanc le plus utilisé comme colorant, il n'est pas toxique et a remplacé la céruse, à base de Plomb. Il est obtenu à partir du minerai de Titane, chimiquement inerte et insoluble pratiquement dans tous les liquides à l'exception des acides concentrés.

Plusieurs chercheurs ont introduit le  $TiO_2$  dans les matériaux cimentaires comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants de l'atmosphère comme ( $NO_x$ ,  $SO_x$  ou  $NH_3$ ) [1,3]. L'oxyde de titane situé sur les surfaces des bétons peut piéger des molécules volatiles sous l'effet photoélectrique de l'ensoleillement. La génération de paires électron-trou par l'absorption de photons d'énergie permet aux porteurs de charge de réagir avec les espèces chimiques en surface du matériau, l'électron donnant lieu à une réduction et le trou à une oxydation. Les mécanismes de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées sont reconstitués par les cycles d'ensoleillement. Divers auteurs [1,2] ont rapporté que des concentrations de 4,5 à 5% en masse de  $TiO_2$  pourraient être incorporées dans le clinker sous forme normale. Les quantités non incorporées peuvent conduire à la formation de phases  $CaOTiO_2$ ,  $2CaOTiO_2$  et  $3CaOTiO_2$  [4,6]. La présence de petites quantités (<5%) en  $TiO_2$  augmente, apparemment, l'activité hydraulique du ciment [6]. L'augmentation de l'activité peut être attribuée à la déformation des réseaux cristallins d'alite et de béhélite résultant de la substitution de l'ion  $Si^{4+}$  par  $Ti^{4+}$  et la formation de solutions solides [6,7].

L'objectif de cette étude est d'évaluer expérimentalement l'influence de poudres minérales de colorants jaune et bleu et  $TiO_2$ , sur les propriétés d'un mortier de ciment Portland. Le travail consiste à comparer les temps de prise, les caractéristiques de perméabilité et les résistances mécaniques des échantillons des mortiers étudiés.

La deuxième étude concerne la comparaison du comportement de poudres de caoutchouc issues de pneus usés dans des mortiers à base de ciment Portland ou de ciment sulfoalumineux. Il est communément connu que les volumes de déchets de caoutchouc issus de vieux pneus sont en perpétuelle croissance et causent de vrais problèmes environnementaux. Après leur utilisation, les pneus ne perdent pas plus de 1% de leur initial volume [8,9]. Ces déchets ne sont pas facilement biodégradables, ils sont souvent abandonnés dans des décharges ou brûlés sous conditions contrôlées ou non et peuvent donc causer des pollutions considérables de l'air. La réutilisation de caoutchouc en cimenteries comme combustible est aussi un moyen d'améliorer ce type de valorisation de déchets [10-12]. Diverses références citent les réutilisations des pneus usagés dans les domaines du génie civil, comme pour les couches de base des routes en béton ou en asphalte [13,14]. Malheureusement, la plupart des recherches sur l'utilisation du caoutchouc des pneus non traité dans les matériaux cimentaires on montré que l'adhérence entre la pâte de ciment et les particules de caoutchouc est faible [15,16]. La plupart des études publiées sur les agrégats de caoutchouc ont porté sur leur utilisation et leurs propriétés comme ajout avec les ciments Portland, tandis que leur utilisation en ciments sulfo-alumineux restent très rares [17]. Le but de cette étude est de caractériser le comportement des particules de caoutchouc ajoutées aux mortiers à base de ciments sulfo-alumineux comparés à ceux obtenus avec du ciment Portland. L'effet sur les propriétés mécaniques et les variations volumiques sont d'abord déterminés. La diffraction des rayons X et la microscopie

électronique par analyse EDAX, sont utilisées pour caractériser l'interface entre la pâte de ciment et les granulats de caoutchouc.

## 1. Caractérisation de mortiers de ciment Portland à ajouts de colorants et TiO<sub>2</sub>

### 1.1. Préparation des échantillons

Plusieurs formulations ont été préparées pour identifier et caractériser les phases et les propriétés des échantillons :

- un mélange de clinker et de colorant seul.
- un mélange de clinker avec 5% de colorant et 1% de TiO<sub>2</sub>.
- un mélange de clinker avec 5% de colorant et 3% de TiO<sub>2</sub>.

Les mortiers sont préparés à partir de ces mélanges, contenant séparément les colorants bleu et jaune, et l'ajout de sable standard. L'hydratation est réalisée avec un rapport Eau/Solide = 0,5 et les pâtes sont conservées à l'air et caractérisées après un jour et sept jours. L'hydratation est arrêtée avec un alcool (éthanol). Les moules sont réalisés selon les normes AFNOR. (cylindriques de longueur 8 cm et diamètre de 4 cm) Après démoulage, les échantillons sont conservés dans de l'eau pendant 14 jours, puis séchés dans un four à 105°C pendant 2 jours, pour être ensuite soumis aux tests de perméabilité et des résistances mécaniques.

## 1.2. Résultats

### 1.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse des matières premières utilisées est reportée dans le tableau 1. Elle montre que le clinker utilisé est composé des quatre phases normales qui sont l'alite (3CaO, SiO<sub>2</sub>), la bélite (2CaO, SiO<sub>2</sub>), la célite (3CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la ferrite (4CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec une proportion majeure d'alite. Les colorants sont constitués essentiellement de carbonates de calcium de variétés différentes et de faibles pourcentages de pigments. L'oxyde de Titane analysé, montre qu'il est constitué de 100% de TiO<sub>2</sub> de forme anatase.

Tableau 1 : Analyse par Diffraction des rayons X des matières anhydres utilisées

Matière analysée	Phase minérale identifiée	% de la phase/matière
Clinker	Alite C <sub>3</sub> S	46.4
	Bélite C <sub>2</sub> S	35.8
	Célite C <sub>3</sub> A	14.3
	Ferrite C <sub>4</sub> AF	3.5
Colorant bleu	CaCO <sub>3</sub>	98.5
	MnTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5
Colorant Jaune	CaCO <sub>3</sub>	76
	MnTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24

### 1.2.2. Détermination des temps de prise

L'objectif de l'essai est de déterminer l'ouvrabilité des mélanges, par la mesure des temps de début et de fin de la prise. Le dispositif expérimental est l'appareil de Vicat qui mesure, sous l'effet d'une charge, le temps d'enfoncement d'une aiguille quand elle s'arrête à une distance de la surface de la pâte de l'échantillon. Les résultats sont exprimés en minutes dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résultats du test de Vicat pour les échantillons à 1% en  $\text{TiO}_2$

Echantillon	Mélange sans ajout	Mortier bleu	Mortier jaune
Début de prise	5h40mn	5h50mn	5h10mn
Fin de prise	8h30	8h50	8h20
Temps de prise	170 mn	180mn	190mn

Ces résultats indiquent que les mortiers restent dans les normes connues d'ouvrabilité qui dépassent cinq heures. Les temps de prise pour tous les échantillons sont de l'ordre de trois heures avec un prolongement de 10 mn pour l'échantillon bleu et de 20 mn pour le jaune. La prise pour le mortier jaune étant plus précoce. Ces variations sont très minimes et n'influencent donc pas sur les propriétés d'ouvrabilité des mortiers.

### 1.2.3. Mesure de la perméabilité apparente

Le principe de la mesure est de maintenir une différence de pression constante de gaz, l'hélium, entre les deux extrémités de l'éprouvette échantillon et mesurer le flux de gaz résultant. La détermination de la perméabilité est basée sur la mesure du débit pour obtenir un gradient de pression donnée. Par la suite, la perméabilité apparente aux gaz est calculée à partir du flux global des gaz à travers l'échantillon. Elle est mesurée par application directe de la loi de Darcy. Les résultats pour les deux échantillons, avec les deux colorants, jaune et bleu, sont reportés dans les figures 1et 2.

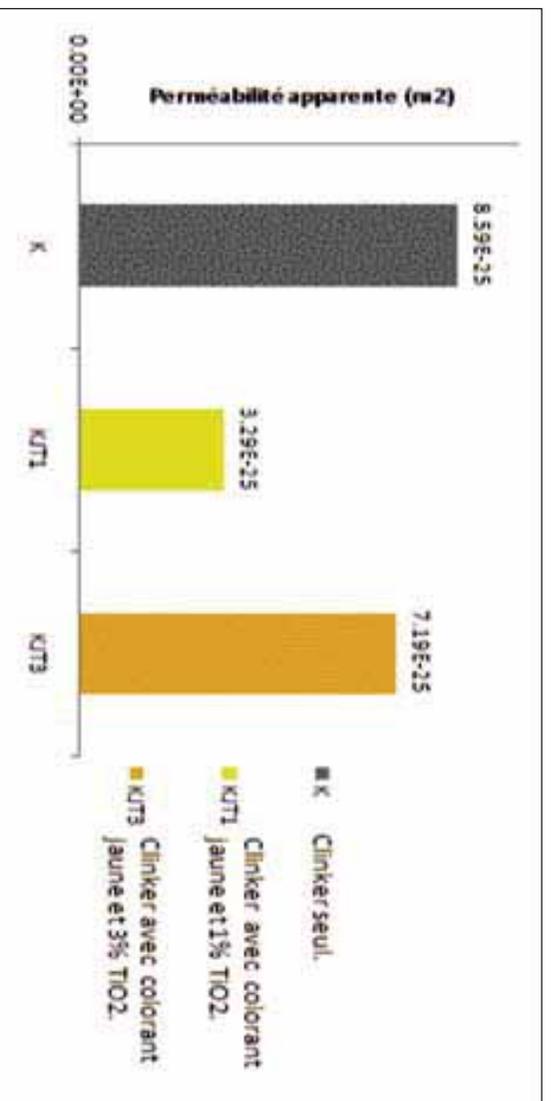


Figure 1 : Perméabilité du mortier jaune avec 1% et 3% de  $\text{TiO}_2$

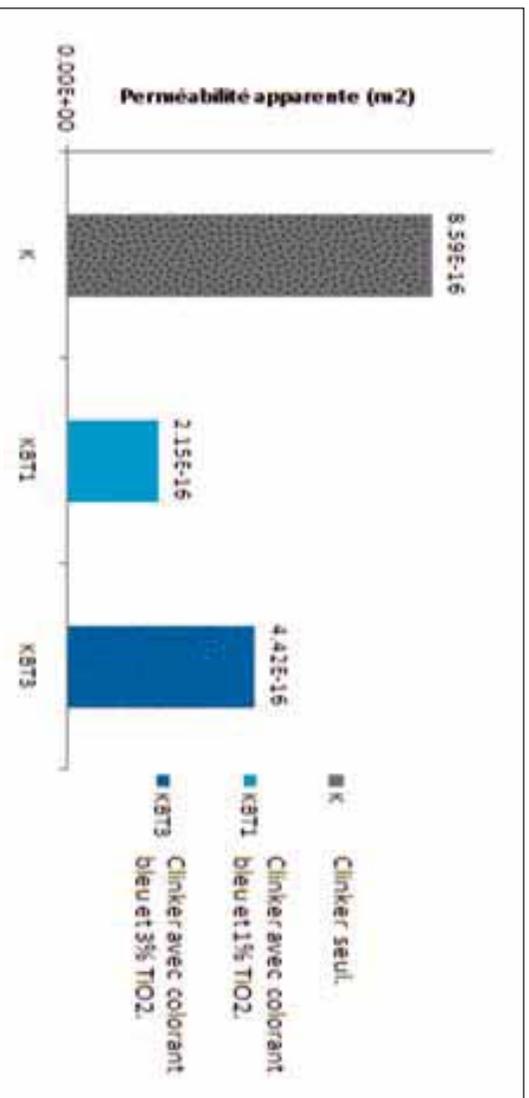


Figure 2 : Perméabilité du mortier bleu avec 1% et 3% de TiO<sub>2</sub>

Le résultat global peut se résumer au fait que la perméabilité apparente est considérablement réduite par les faibles pourcentages de TiO<sub>2</sub>, pour les deux colorants. Elle reprend des valeurs plus grandes avec l'augmentation du % en TiO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4. Mesure de la résistance à la compression

Il s'agit de définir la qualité de résistance mécanique d'un mortier durci dans les conditions définies au préalable. Les échantillons sont soumis à une charge croissante jusqu'à la rupture. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section de l'échantillon.

La comparaison des résultats obtenus, pour les échantillons avec et sans colorant et pour différents pourcentages de TiO<sub>2</sub> ajouté, est illustrée par les figures 3 et 4.

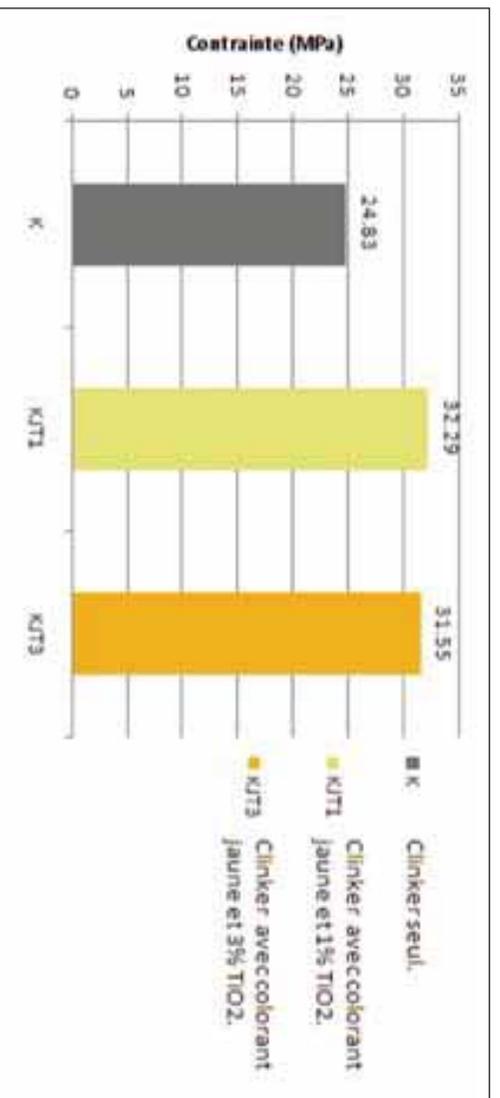


Figure 3 : Résistance à la compression du mortier jaune avec 1% et 3% de TiO<sub>2</sub>

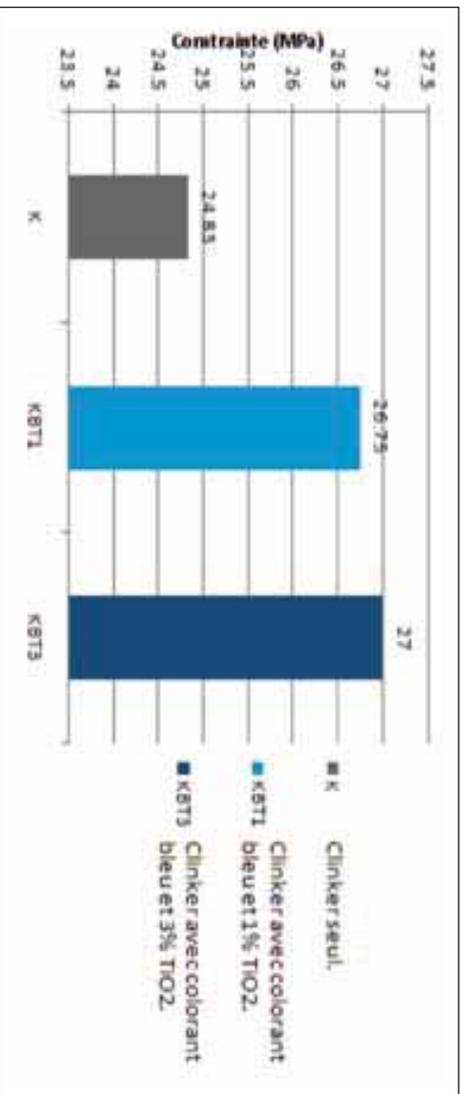


Figure 4 : Résistance à la compression du mortier bleu avec 1% et 3% de  $\text{TiO}_2$

Nous remarquons, avec cette étude, des résistances mécaniques déterminées à court terme, 14 jours, que les résistances sont améliorées pour les deux colorants en fonction du pourcentage ajouté de  $\text{TiO}_2$ . Les teneurs élevées en  $\text{TiO}_2$  apportent les meilleures résistances. Le colorant jaune donne des valeurs relativement élevées par rapport au bleu.

## 2. Adhérence des particules de caoutchouc aux mortiers des ciments sulfo-alumineux

### 2.1. Caractérisation des matériaux de départ

Le sable utilisé est conforme aux normes et présente une densité absolue de l'ordre de  $2.65 \text{ g/cm}^3$  et la taille des grains inférieure à  $2 \text{ mm}$ . Le caoutchouc utilisé pour cette étude provient du broyage des pneus usés avec une densité absolue de l'ordre de  $1.2 \text{ g/cm}^3$ , les granulats correspondants ont des tailles inférieures à  $1.6 \text{ mm}$ . La composition minéralogique du ciment sulfo-alumineux (CSA) utilisé est déterminée par diffraction des rayons X (Tableau 3). La distribution en taille des particules du ciment montre une granulométrie maximale autour de  $100 \mu\text{m}$ .

Tableau 3. Composition minéralogique du ciment sulfo-alumineux

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{FT}$	$\text{C}_{12}\text{A}_7$	Periclase	$\text{CS}$	Quartz
+++	++	+	+	+	+	-

+++ : grande quantité, ++ : moyenne quantité, + : faible quantité, - : traces  
 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ :  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ ,  $\text{C}_2\text{S}=\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C}_3\text{FT}=\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7=\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , Periclase= $\text{MgO}$ ,  
 $\text{CS}=\text{CaSO}_4$ , Quartz= $\text{SiO}_2$ .

Les mortiers de ciment Portland utilisés comme référence ont été préparés à partir de ciment commercial CPA CEM I 42,5 (FR196-1) dont la masse volumique de  $3100 \text{ kg/m}^3$ .

## 2.2. Expérimentation

Les mortiers sont préparés par le remplacement d'une fraction de sable par une quantité similaire de granulats de caoutchouc dans les proportions 0%, 20%, 30% comme indiqué dans le Tableau 4. Des éprouvettes prismatiques de (40 mm x 40 mm x 160 mm) sont préparées et gardées à l'humidité relative de 98% (nommées HR) ou à l'air à 20°C (humidité < 60%, nommées Air) pendant 28 jours. Le rapport Eau/Ciment est modifié pour assurer la faisabilité pour les différentes proportions de granulats de caoutchouc, ce dernier a une grande influence sur la maniabilité des mélanges. Les essais de gonflement et de retrait sont effectués conformément à la norme européenne NFP 15-433 [18]. Les essais de compression et de flexion ont été effectués conformément à la norme européenne EN 196-1 [19]. L'analyse minéralogique des ciments et des mortiers est effectuée par diffraction des rayons X sur un appareil Siemens D5000 utilisant la longueur d'onde (1.54Å) du Cuivre.

Tableau 4 : Composition des mortiers

Proportions de Caoutchouc (%)	Ciment (g)	Sable (g)	Eau (g)	E/C	Caoutchouc(g)
0	450	1350	225	0.5	0
20	450	1080	207	0.5	122.3
30	450	945	279.2	0.65	183.4

## 2.3. Résultats et discussion

### 2.3.1. Diffraction des rayons X

La figure 5 montre les spectres DRX des mortiers CSA contenant 30% de caoutchouc placé dans différentes conditions de durcissement (Air et HR). Nous observons la présence de la calcite  $\text{CaCO}_3$ , ( $d=3.028\text{\AA}$ ), de quartz  $\text{SiO}_2$ , ( $d=4.248\text{\AA}$ ,  $3.341\text{\AA}$ ,  $2.45\text{\AA}$  et  $1.815$ ), et la Yeelimite  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  ( $d=3.75$ ,  $2.65\text{\AA}$  et  $1.815\text{\AA}$ ). Cette phase disparaît lorsque le mortier est placé dans des conditions d'humidité relative de 98%, ce qui explique sa transformation à l'étringite  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$  ( $d=9.748\text{\AA}$ ) [20]. Le mortier contenant les granulats de caoutchouc montre une prédominance de la calcite  $\text{CaCO}_3$  et du quartz [21].

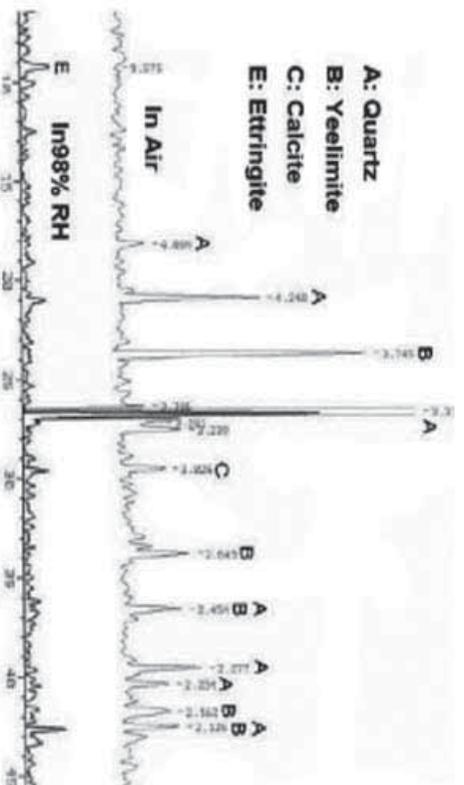


Figure 5: Spectres DRX des mortiers CSA contenant 30% de caoutchouc et placés dans l'air et l'humidité relative de 98%.

### 2.3.2. Tests de retrait et gonflement

Les résultats des essais de retrait et de gonflement sont représentés dans les figures 6 et 7. Les tests ont été réalisés dans des conditions différentes (de l'air et à 98% HR). La conservation du mortier de référence CSA sans caoutchouc, à 98% d'humidité (HR) indiqué, après 12 jours, un retrait d'environ  $400 \mu\text{m} / \text{m}$  alors que l'échantillon avec 30% d'inclusion de caoutchouc ne dépasse pas  $270 \mu\text{m} / \text{m}$  de retrait. Les mêmes observations ont montré, pour l'échantillon conservé à l'air, que le mortier sans caoutchouc affichait une contraction plus prononcée par rapport aux mortiers contenant des granulats de caoutchouc, pour lesquels les valeurs de retrait ne dépassent pas  $250 \mu\text{m} / \text{m}$ . Cette différence pourrait être due à la souplesse de la matrice en présence de caoutchouc en raison de son caractère d'élasticité. Les comparaisons des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux affichent, d'une façon générale, des retraits moins importants que ceux à base de ciment Portland (Figure 7).

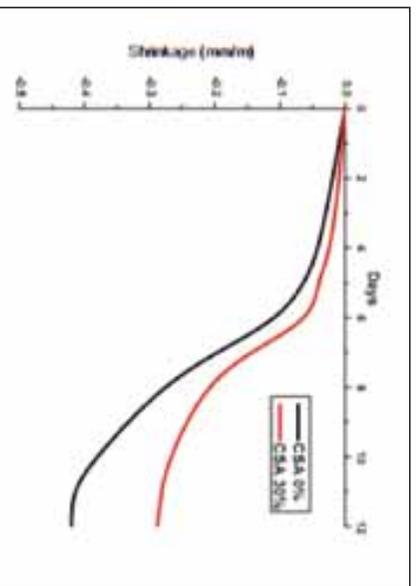


Figure 6: Variation des longueurs des mortiers CSA-Caoutchouc conservés à 98% d'humidité relative

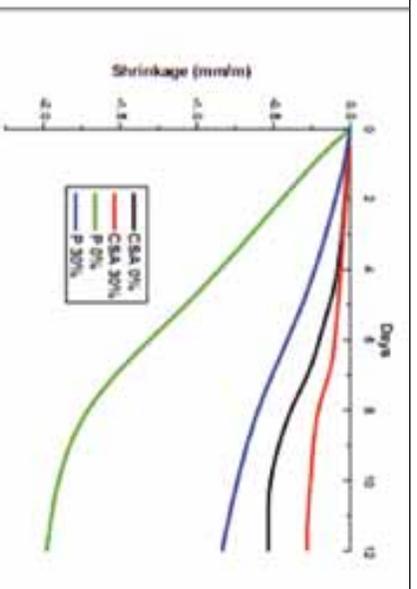


Figure 7: Comparaison des retraites entre les mortiers CSA et Portland, à l'air.

### 2.3.3. Résistances mécaniques

Les résistances à la compression et à la flexion, à 28 jours, ont été mesurées (Tableau 5). Les résultats montrent une diminution de la résistance à la compression pour les mortiers contenant du caoutchouc granulé. Pour les échantillons à base de CSA et 30% de caoutchouc, nous observons une perte de résistance à la compression d'environ 75%, alors que la perte de résistance en flexion est de l'ordre de 50%. Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions d'études précédentes faites par Toutandji et al. [22] qui ont utilisé des copeaux de pneus en caoutchouc en tant que substituant d'agrégats minéraux secondaires dans les bétons de ciment Portland. Ils ont montré que la diminution de la résistance à la compression, n'est pas linéaire, en fonction de l'augmentation du volume de caoutchouc, elle diminue plus rapidement que la résistance à la flexion. Goulias et al. [23] ont attribué ces observations aux effets de compressibilité des particules de caoutchouc générant des forces contraires locales, et aux problèmes de mauvaise adhérence du caoutchouc à la matrice cimentaire.

La comparaison des résultats, obtenus avec différents ciments Portland (Tableau 5), aux données des références [24] et [25]), indique que la diminution de la résistance à

La flexion est tout au plus de 50%, ce qui est comparable aux mortiers à base de ciment sulfo-alumineux. Par contre, la diminution relative de la résistance à la compression est plus grande pour les mortiers à base de CSA.

Tableau 5 : Résultats des résistances à la compression et flexion, à 28 jours, pour les mortiers à base de CSA comparés aux valeurs de la littérature pour les ciments Portland.

Volume du Caoutchouc incorporé	Résistance à la flexion (Mpa)		Résistance à la compression (Mpa)		
	Mortier (CSA-Caoutchouc) Ce travail	Mortier (Portland-Caoutchouc) [24]	Mortier (CSA-Caoutchouc) Ce travail	Mortier (Portland-Caoutchouc) [24]	
0	6,63	3,1	3,38	51,54	
20	4,04	1,91	3,67	20,46	
30	3,38	1,45	3,42	12,09	
				19,25	19

### 2.3.4. Microscopie électronique à balayage

L'examen au microscope électronique à balayage a été effectué sur le mortier CSA-Caoutchouc (30%) durci à 98% HR, après 28 jours, en utilisant FEI Quanta 200 SEM. Les micrographies représentées sur la figure 8 correspondent au mortier Portland-Caoutchouc (30%) [24] et au mortier CSA-Caoutchouc (30%) de ce travail. Les observations montrent globalement, la formation des phases hydratées des ciments.

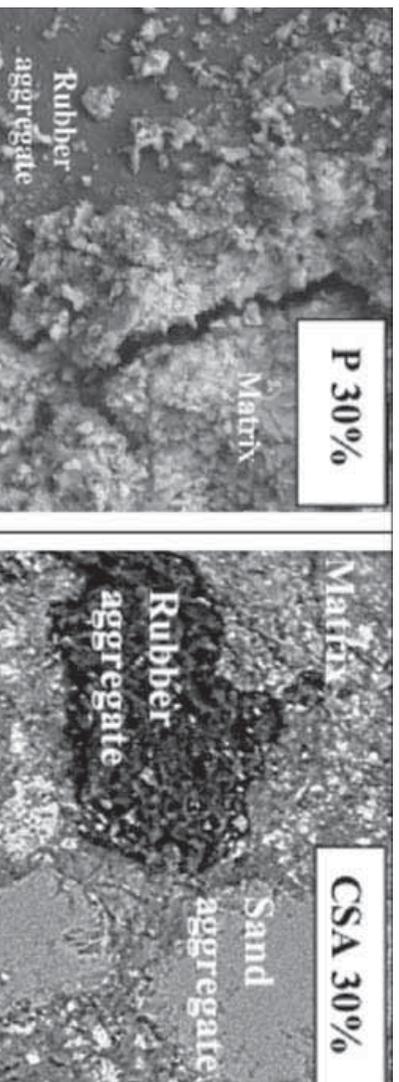


Figure 8 : Micrographes électroniques des mortiers CSA et Portland contenant 30% de caoutchouc au grossissement 700 X.

Cet examen montre clairement, que dans le cas du mortier Portland-Caoutchouc, les agrégats de caoutchouc avaient une mauvaise adhérence, induite par l'apparition d'un espace prononcé alvéolaire entre la pâte de ciment et les granulats en caoutchouc. Par contre, pour les mortiers CSA-Caoutchouc, les agrégats de présentent une meilleure adhérence à la pâte. Cela pourrait expliquer pourquoi la valeur de la résistance à la flexion des mortiers de caoutchouc à base de CSA est restée élevée par rapport aux mortiers de ciment Portland.

L'analyse EDAX et les observations MEB des échantillons observés au grossissement 2756X est représentée sur la figure 9. Cette analyse montre une forte adhérence des phases cimentaires hydratées, en particulier des aiguilles de l'étringite, au granulat de caoutchouc. On peut attribuer ce résultat à une meilleure affinité entre les hydrates des

CSA et les granulats de caoutchouc. Une tendance similaire a été rapportée antérieurement pour des mortiers (macro-defect-free) [26].

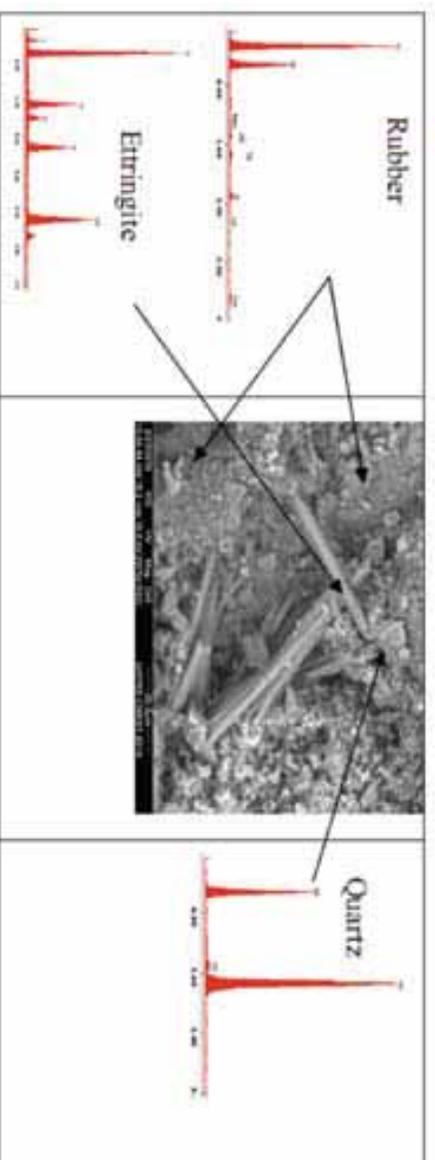


Figure 9 : Micrographie et analyse EDAX du mortier CSA-Caoutchouc (30%) au grossissement 2756 X.

### 3. Conclusion

Ce travail nous a permis d'aborder des études préliminaires sur des problématiques qui se rattachent essentiellement à des aspects liés aux caractères de perméabilité et d'esthétique des matériaux cimentaires, sous l'influence d'ajouts spécifiques non coûteux et qui peuvent jouer un rôle important dans la préservation de l'environnement. Nous avons étudié, dans le premier cas, l'ajout de colorants en présence de  $\text{TiO}_2$  et la valorisation au sein de différentes matrices cimentaires de sous-produits issus de pneus usés, dans le deuxième cas.

Nous pouvons conclure que l'ajout, dans les mortiers, de colorant bleu ou jaune à un taux fixe de 5% en masse et faible pourcentage de  $\text{TiO}_2$  (1% en masse), n'a pas une grande influence sur l'ouvrabilité des mortiers frais ni sur leurs temps de prise. Par contre il contribue positivement à la diminution de leurs perméabilités au gaz par rapport aux mortiers sans ajout. Cela peut être interprété par une diminution de l'inter-connectivité des pores dans la matrice durcie.

L'ajout de granulats de caoutchouc, issus de pneus usés, aux mortiers de deux ciments différents Portland et sulfoalumineux, montre, pour les deux cas, une réduction des résistances à la compression et à la flexion. La diminution relative de ces résistances semble être plus grande pour les échantillons obtenus avec le CSA dont les retraits sont moins importants. Les observations microscopiques montrent une meilleure adhérence entre les granulats de caoutchouc et les phases hydratées durcies, confectionnées avec le CSA.

## Bibliographie :

- [1]- Chen, J.; Poon, C.s. “Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications”, Building and Environment, Volume 44, Issue 9, Pages 1899-1906, September 2009.
- [2]- Michael J.Watts, Adrienne T.Cooper “Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO<sub>2</sub> fixed to concrete surfaces” Solar Energy 82, 206-211 (2008).
- [3]-M.Bellardita, M. Addamo, A. DiPaola, G.Marci, L. Palmisano, L. Cassar, M. Borsa, “Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems” Journal of Hazardous Materials, 174, 707–713 (2010).
- [4] - V.D. Knoefel, The incorporation of TiO<sub>2</sub> into the phases of Portland cement clinker, ZKG (1) (1979) 35-40.
- [5]- N.K. Katyal, R. Parkash, S.C. Alhuwalia, G. Samuel, Influence of titania on the formation of tricalcium silicate, Cem. Concr. Res. 29 (3) (1999) 355-359.
- [6]- B.V. Volkonskii, S.D. Makashev, N.P. Shtejert, Action of compounds of phosphorous, titanium, manganese and chromium on the process of clinker formation and quality of cement, Tsement 6 (1974) 17-19.
- [7]- F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Publishers, London, 1976, pp. 75-76.
- [8]- B. Adhikari, D. De and S. Maiti, Reclamation and recycling of waste rubber, Progress in Polymer Science Volume 25, Issue 7, , Pages 909-948, September 2000.
- [9]- Info-Dechets. Quelle filière globale pour la valorisation de pneus. Environnement et Technique; 181; 32–5, (1998).
- [10]- N.N. Eldin, J.A. Piekarski, Scrap tires: Management and economics, J Environ Eng 119 (6) 1217-1232, (1993).
- [11]- N.N. Eldin, A.B. Senouci, Use of scrap tires in road construction, J. Constr. Eng M 118 (3) 561-576, (1992).
- [12]- A. Atal, Y.A. Leventis, Comparison of the combustion behaviour of pulverized waste tyres and coal, Fuel 74 (11) 1570-1581, (1995).
- [13]- Nhedri Moncef, Khan Ashfaq, Cementitious composites containing recycled tire rubber: an overview of engineering properties and potential applications. Cement, Concrete Aggr, CCAAGDP; 23 (1): 3-10, (2001).
- [14]- Raghavan. D, Huynh H, Ferraris CF. Workability, mechanical properties, and chemical stability of a recycled tire rubber-filled cementitious composite. J. Mater. Sci; 33: 1745-52, (1998).
- [15]- Lee, B. I., Burnett, L, Miller, T, Postage, B, and Cuneo, J. Type rubber/cement matériaux composite, J. Mater. Sci.Lett. 12, 967 (1993).
- [16]- Bignozzi, M. C., Saccani, A., and Sandrolini, F., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing). 31, 97 (2000).

- [17] Péra, J. Ambroise, M. Chabannet, Valorization of automotive shredder residue in building materials, *Cement and Concrete Research* 34, 557–562, (2004).
- [18] AFNOR, Norme NFP 15-433, Détermination du retrait et du gonflement, (1994).
- [19] AFNOR, Norme EN 196-1, Méthodes d'essai des ciments, Partie I: Détermination des résistances mécaniques, (1995).
- [20] Odler I. Cements containing calcium sulfoaluminate. In: Bentur A, Mindess S, Special inorganic cements. E&FN Spon; p. 69-87, (2000).
- [21] Gleize P, Silva DA, Nappi S. Ancient rendering mortars from a Brazilian palacets characteristics and microstructure. *Cem Concr Res*;30(10):1609–14, (2000).
- [22] Toutanji HA. The use of rubber tire particles in concrete to replace mineral aggregates. *Cement and Concrete Composites*; 18:135-9, (1996).
- [23] Goulias DG, Ali A-H. Evaluation of rubber filled concrete and correlation between destructive and non-destructive testing results. *Cement, Concrete and Aggregates*; 20(1):140–4, (1998).
- [24] M Turki, E. Bretagne, M.J. Rouis, M. Quéneudec, Microstructure, physical and mechanical properties of mortar-rubber aggregates mixtures, *Construction and Building Materials*, (2009).
- [25] Benazzouk. A, Douzane. O, Queneudec M. Transport of fluids in cement-rubber composites. *Cem Concr Comp*; 26:21-29 (2004).
- [26] Donatello. S, Tyrer M. and Cheeseman C.R. Recent developments in macro-defect-free (MDF) cements. *Construction and Building Materials*; 23, (5), 1761-1767 (2009).

---

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Pr. Boukhari, nous enchaînons avec la dernière communication de la journée qui sera donnée par le Pr. Abderrahim Mazouz qui est membre de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques et également professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon en France. Sa communication traitera du «développement de matériaux polymères biosourcés pour des applications à haute valeur ajoutée».

## HOW TO IMPROVE PROPERTIES OF A BIOBASED POLYMER FOR HIGH TECH APPLICATIONS: POLYLACTIC ACID (PLA)

**A. MAZOUZ<sup>1,3\*</sup>, K. LAMNAWAR<sup>2</sup>, B. MALLET<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>*MMIMR UMR CNRS #5223, Université de Lyon-INSA-Lyon, 20 Avenue Albert Einstein,  
Groupe de Recherche pluridisciplinaire en Plasturgie/GRP-INSA de LYON-France*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures-Université de Lyon, CNRS,  
INSA-Lyon, LaMCoS UMR CNRS#5259, Groupe de Recherche Pluridisciplinaire en  
Plasturgie, F69621, France*

<sup>3</sup>*Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco*  
*Corresponding Author E-mail : abderrahim.mazouz@insa-lyon.fr*



Polymers abound in nature. Wood, leaves, fruits, seeds and animal furs all contain natural polymers. Bio-based polymers have been used for food, furniture and clothing for thousands of years. The first artificial thermoplastic polymer “celluloid” was invented in the 1860s. Since then, numerous new compounds derived from renewable resources have been developed. However, many of the inventions related to bio-based polymers made in the 1930s and 1940s remained at the laboratory stage and were never used for commercial production. The main reason was the discovery of crude oil and its large scale industrial use for synthetic polymers since the 1950s. Today, public concern about the environment, climate change and limited fossil fuel resources are important drivers for governments, companies and scientists to find alternatives to crude oil. Bio-based polymers may offer important contributions by reducing the dependence on fossil fuels and the related environmental impacts.

In the past two decades bio-based polymers have experienced a renaissance. Many new polymers from renewable feedstocks were developed. For example, starch, i.e. a naturally occurring polymer, was re-discovered as plastic material. Other examples are PLA that can be produced via lactic acid from fermentable sugar and PHAs which can be produced from vegetable oil next to other bio-based feedstocks. The developments in the past five years in emerging bio-based polymer materials are spectacular from a technological point of view. Many old processes have been revisited, such as the chemical dehydration of ethanol which leads to ethylene, an important intermediate chemical which can be subsequently converted into polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC) and other materials. Moreover, recent technology breakthroughs substantially improved the properties of novel bio-based polymers, such as heat-resistance of PLA, enabling a much wider range of applications. For numerous types of polymer materials, first of its kind industrial plants were recently set up and the optimization of these plants is ongoing. Hence, we are at the very beginning

of the learning curve. Some of the plant capacities are still rather small when compared to petrochemical plants (e.g. the capacity of Tiaman's PHA plant is only 2 kt), but others are very sizable (e.g. Dow-Crytalsev's biobased PE plant will have a capacity of 350 kt). With growing demand for bio-based polymer materials, it is probably just a matter of time until turn-key plants with large capacities will be commercially available for more bio-based polymers, thereby allowing substantially accelerated growth.

The subject of this talk is bio-based and biodegradable polymers. They are defined as man-made or man-processed organic macromolecules derived from biological resources and for high tech applications.

INSA de Lyon has a strong expertise on compounding and processing of biodegradable materials based on PLA for biomedical and packaging applications. Since 2008, our laboratory, IMP UMR CNRS#5223, started to work on this field with a fundamental approach. A several studies have been carried out concerning the characterization, compounding and processing of biobased and biodegradables materials.

The focus of this paper deals with (i) presentation of an overview of the biobased polymers and especially PLA (ii) attempting to comprehend either how to improve the physico-chemical, structural and processing properties of this emerging biopolymer. The illustrations and experimental results are presented in the appendix- Slides of the plenary session February 2011)

## Introduction

The growing interest in a sustainable development has not spared the plastics industry. This new concern is driven by both economical and environmental issues. The main industrial preoccupation is the production cost, which is directly linked to the price of raw material. As synthetic polymers are based on oil, the depletion of this resource and its inherent price fluctuation lead producers to search for alternatives. The use of raw materials issued from agriculture is thus a promising solution to reduce the oil dependence [1, 2]. The second impacting factor is the durability of plastics which could be in accordance with a sustainable development if the average lifetime of final products was more than a few days. Over-packaging, unrecycled plastics or packaging thrown in the nature are some factors responsible for the land and sea dispersion of plastics [3-6]. This pollution by “inert” polymers was recently reported to have a potential impact on all wildlife [7, 8].

The bio-based plastics as reported in the literature include starch plastic, cellulose polymers and plastics, PLA (polylactic acid), PTT (polytrimethylene terephthalate), PA (polyamides), PHA (polyhydroxyalkanoates), PE (polyethylene), PVC (polyvinylchloride), and other polyesters (e.g. PBT [polybutylene terephthalate], PBS [polybutylene succinate], PET [polyethylene terephthalate] and PEIT [polyethylene-coisoborite terephthalate]), PUR (polyurethane) and thermosets (e.g. epoxy resins). For each of these plastics, the bio-based production routes, material properties, technical substitution potentials, applications today and tomorrow, emerging producers and wherever possible, costs, were described. With such concerns, a large amount of studies in the fundamental as well as in the industrial domain has during the last decades been focused on biobased and biodegradable polymers. These investigations have mainly been dedicated to short-life applications such as food

packaging [9]. Worldwide research programs have thus led to chemistry coming together with agro-science for the production of biopolymers. As a result, several biobased and/or biodegradable polymers such as poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), poly (hydroxyvalcanoate) (PHA), poly (butylene succinate) (PBS) and poly (lactic acid) (PLA) have been deeply investigated, but have, so far, variable industrial viabilities.

The global capacity of emerging bio-based plastics at 0.36 Mt (million metric tonnes) by the end of 2007. This is approximately 0.3% of the worldwide production of all plastics (dominated by petrochemical plastics). The current production capacity of bio-based plastics is even smaller compared to “conventional bioproducts”: they represent only 2% of the global production of established bio-polymers (20 Mt; comprising cellulose polymers, alkyd resins and non-food starch without starch for fuel ethanol) and only 0.1% of the world paper and board production. However, the market of emerging bio-based plastics has been experiencing rapid growth. From 2003 to the end of 2007, the global average annual growth rate was 38%. In Europe, the annual growth rate was as high as 48% in the same period.

The total maximum technical substitution potential of bio-based polymers replacing their petrochemical counterparts is estimated at 270 Mt, or 90% of the total polymers (including fibres) that were consumed in 2007 worldwide. It will not be possible to exploit this technical substitution potential in the short to medium term. The main reasons are economic barriers (especially production costs and capital availability), technical challenges in scale-up, the short-term availability of bio-based feedstocks and the need for the plastics conversion sector to adapt to the new plastics. Nevertheless, this exercise shows that, from a technical point of view, there are very large opportunities for the replacement of petrochemical by bio-based plastics. As shown in Figure 1, the worldwide capacity of bio-based plastics, according to company announcements, will increase from 0.36 Mt in 2007 to 2.33 Mt in 2013 and to 3.45 Mt in 2020. This is equivalent to average annual growth rates of 37% between 2007 and 2013 and 6% between 2013 and 2020. In 2007, the most important products in terms of production volumes were starch plastics (0.15 Mt) and PLA (0.15 Mt). Based on the company announcements it is projected that the most important representatives by 2020 will be starch plastics (1.3 Mt), PLA (0.8 Mt), bio-based PE (0.6 Mt) and PHA (0.4 Mt).

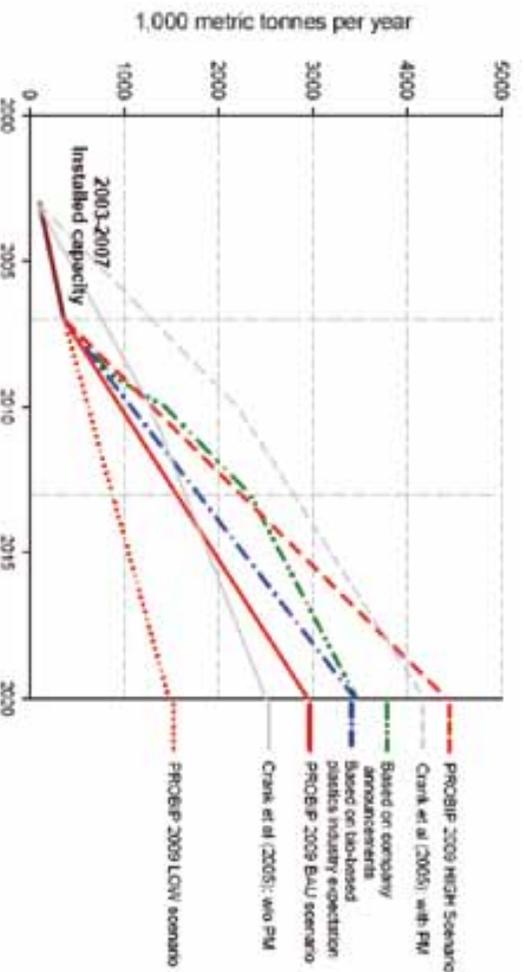


Figure 1: Projection of the worldwide production capacity of biobased plastics until 2020

Figure 0-1 also shows three scenarios (denoted as “BAU”, “HIGH” and “LOW”). These scenarios are based on expected influencing factors, namely, technical barriers, bulk applications, cost and raw material supply security. The BAU scenario assumes a steady growth of the four key plastics (i.e. starch plastics, PLA, bio-based PE and bio-based epoxy resin) and a modest growth for cellulose films, PHA and bio-based PUR. The BAU projection results in a global production capacity of approximately 3 Mt for 2020. The HIGH scenario shows a fast growing bio-based plastics sector, the four key plastics are expected to grow strongly, while a steady growth rate is foreseen for cellulose films, PHA and bio-based PUR. PA 11 and PTT will not enjoy substantial growth because of their limited use in bulk applications. The HIGH scenario projects that the global production will reach 4.40 Mt by 2020, approximately 30% higher than the projections based on company announcements (3.45 Mt) and the companies’ expectations (3.44 Mt). The LOW scenario describes a relatively pessimistic future. The four key plastics will grow relatively slowly and the growth from the remaining plastics will be insignificant. Little progress will be made for bio-based succinic acid, bio-based PA 6 and 66, and bio-based PP. The LOW scenario projects that only 1.47 Mt capacity will be installed by 2020. This is approximately 60% lower than the projections. If the overall bio-based plastics industry grows under a business-as-usual condition, the 2020 market will reach 2.94 Mt (represented by “BAU” which stands for business-as usual). The “LOW” growth rate implies that half of the total capacity announced for 2013 will not be implemented even by 2020. In the “HIGH” scenario, on the other hand, the total installed capacity in 2020 will increase nearly twice as much as the capacity announced for 2013.

The historical use of bio-based products demonstrates that bio-based polymers are neither fictional nor totally new. Instead, for many decades, they have been an industrial reality on a million-tonne-scale. Today, the combined volume of these non-food and non plastics applications of starch and man-made cellulose fibres is 55 times larger than the total of all new bio-based polymers (approx. 20 Mt versus approx. 0.35 Mt in 2007). The new bio-based polymers may reach this level in 20-30 years from now. The use of starch for paper production only amounts to 2.6 Mt and is hence still six times larger than today’s worldwide production of bio-based plastics. This demonstrates that the production of bio-based products at very large scale is not unprecedented.

First-in-kind production of bio-based plastics in large industrial plants should be seen as a large-scale experimental phase in which the strengths and weaknesses of the various biobased plastics and their production routes become apparent. The experience gained must then be taken into account when the production reaches the steep phase of the S-curve. It will hence take more than two decades from now until meaningful benefits such as CO<sub>2</sub> emission reduction will be achieved at the macro level. On the other hand, the advantages of the slow substitution of petrochemical plastics are that technological lock-in can be more easily avoided and that an optimized portfolio of processes can be implemented ensuring maximum environmental benefits at lowest possible costs and minimum social backlash.

On the other hand, biodegradable plastics can be manufactured not only from bio-based feedstock but also from petrochemical raw materials. But bio-based plastics, defined here as plastics that are fully or partially produced from renewable raw materials, have played a more important role in the domain of biodegradable plastics. These developments have also been a stimulus for R&D on application areas where degradability is not a necessity (e.g. automotive

applications of the biodegradable plastic polylactic acid, PLA) and on biobased plastics which are not biodegradable (e.g. bio-based polyethylene). These biobased durable plastics have gained much impetus in the last few years and are now one of the driving forces for the use of bio-based feedstock in plastics manufacture, next to the feature of biodegradability.

To conclude, several factors clearly speak for bio-based plastics. These are the limited and therefore uncertain supply with fossil fuels (especially oil and gas), the related economic aspects, environmental considerations (especially savings of non-renewable energy and greenhouse gas abatement), innovation offering new opportunities (technical, employment etc.) and rejuvenation in all steps from chemical research to the final product and waste management. Challenges that need to be successfully addressed in the next years and decades are the lower material performance of some bio-based polymers, their relatively high cost for production and processing and the need to minimize agricultural land use and forests, thereby also avoiding competition with food production and adverse effects on biodiversity and other environmental impacts.

Nowadays, one of the most mature biopolymers is PLA. In order to clarify this proposal, the focus of next section involves with the presentation of the state of the art of this most emerging biopolymers.

The lactic acid polyester is both biobased and biodegradable and thus meets the aforementioned requirements for a sustainable future of the plastics industry. Early applications for this biocompatible and bioresorbable polymer have been within the medical field for applications including sutures and orthopedic screws [10]. Since then, new synthesis routes and processes have allowed more cost-effective productions of this agro-sourced material [11-14]. Regardless of the final use of PLA, the production of lactic acid (i.e., PLA monomer) is the first key parameter for the synthesis of PLA with controlled properties.

However, the high synthesis cost coupled with the purity requirements for medical applications position this first generation of PLA in the range of specialty polymers, thus keeping it away from mass production. For other high-tech application, their relative drawbacks limit its applications. Few papers have been dedicated to polymer systems. To the best of our knowledge, few research efforts have, with regard to fundamental and experimental aspects, been dedicated to this subject. Despite the interesting nature of this kind of research, it is of no help when attempting to comprehend either how to improve the physico-chemical, structural or processing properties of this interesting polymer.

### **1. Poly (lactic acid) : Synthesis, properties and processing-State of the art**

Lactic acid, the basic block to synthesize PLA, was isolated for the first time in 1780 by a Swedish chemist Scheele and first commercially available in 1881. Lactic acid is used in many processed foods as a bacterial inhibitor or acidic flavoring agent for example. The common way to produce industrial lactic acid is by bacterial fermentation of agricultural raw materials such as corn or potato starch, cane or beet sugar but also waste materials from agricultural production. Then PLA can be polymerized by different ways (Figure2): polymerization of lactic acid by polycondensation or by dimerization of lactic acid to obtain lactide and then ring opening polymerization to obtain polylactide [15-18]. This method is able to produce high molecular weights PLA at an industrial scale.

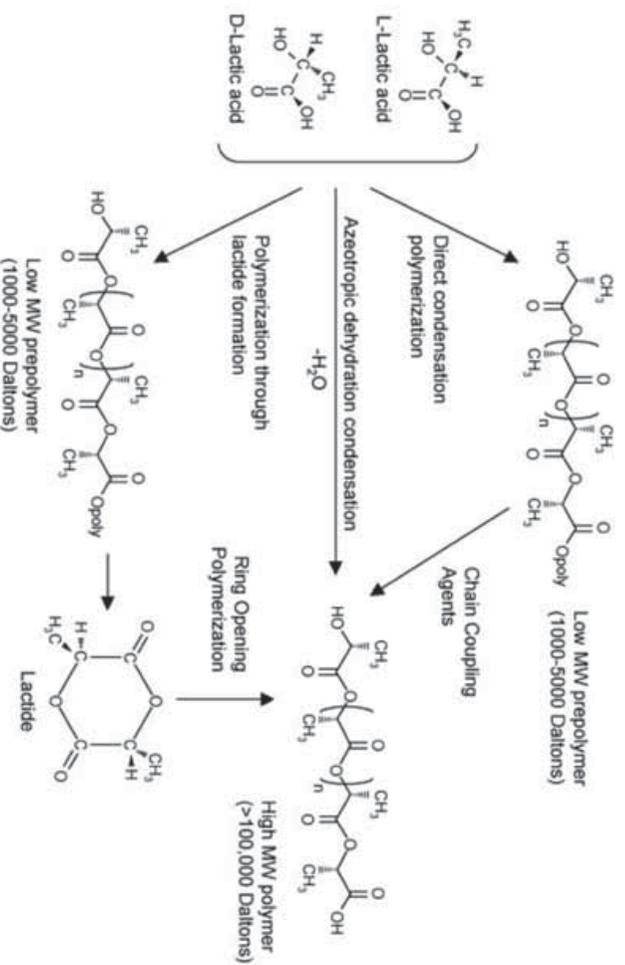


Figure 2 : The two ways of synthesis of PLA

## 1.1. Modification of crystalline property of PLA

### 1.1.1. Introduction

It is reported in literature that the maximum PLA crystalline content is about 35% to 45% but crystallization kinetic of neat PLA is very slow and thus processability of crystalline PLA would be difficult for process like extrusion or injection. This is one of the main reasons to improve crystallinity and crystallization kinetics of PLA. The other one is to improve behaviour of PLA under temperature because above its glass transition temperature (about 60°C) only the crystalline PLA phase can confer useful mechanical properties. There are three major ways to improve crystalline properties of PLA: the use of nucleants to lower the free surface energy and initiate crystallization, the use of plasticizers to increase chain polymer mobility and so helping crystallization and playing with process parameters and moulding conditions to reach the best level of Crystallinity [19-23].

### 1.1.2. Semi-crystalline PLA - stereocomplexed PLA

Lactic acid exists in two optical enantiomers: L-lactic and D-lactic. Ring opening polymerization is today the common industrial way to produce poly(lactic acid) with high molecular weight. L-lactide and D-lactide are dimers of two L-lactic (or D-lactic) acid. Mesolactic is a dimer of one L-lactic and one D-lactic (Figure 3).

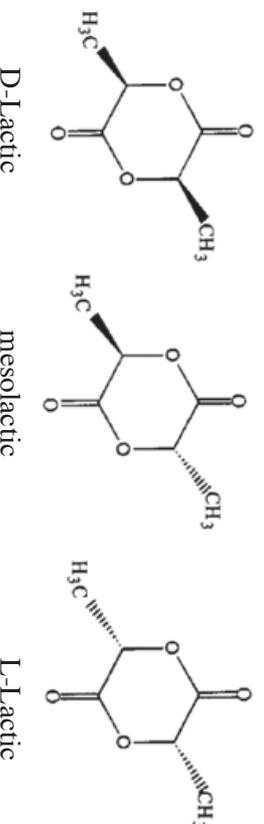


Figure 3 : The three morphologies of lactides

PLLA: poly(L-lactic acid) and PDLA: poly(D-lactic acid) are the polymers associated with these two morphologies. Fermentation process of corn tends to favor production of L-lactic [15-19]. So commercially available poly(lactic acid) is a mixture of L-lactic and D-lactic with a major contents of L enantiomers [28-32]. It is reported that an amorphous commercial grade of PLA have a ratio L:D of 80:20 to 98:2 (molar ratio) and a semi-crystalline commercial grade a L:D ratio of 98.4:1.6 to 98:2. When PLLA and PDLA are blended they form a stereocomplex that can act as a nucleation site for PLLA when cooled at a temperature below  $T_m$  of PLLA. As a conclusion the stereochemistry of PLA is complex because of its chiral nature. Control of the ratio of L to D monomer content is an important molecular feature for PLA.

#### **1.4.1. PLA as a commodity plastic: Advantages and drawbacks**

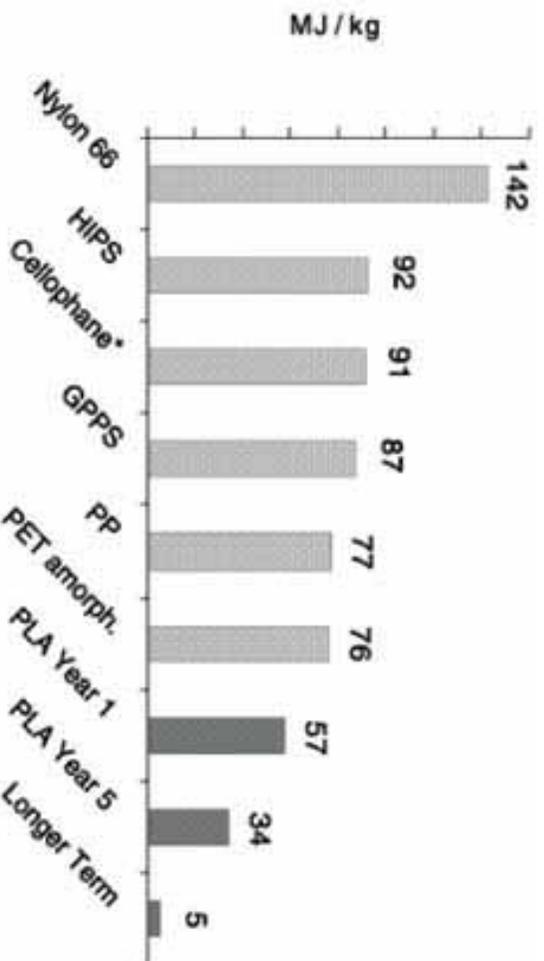
The farthest developments of using PLA in packaging industry are for food, fruits, vegetables and snacks, as well as catering products for cold beverages and meals. Industrial and commercial grades of PLA are available on the market [26-28]. Today Cargill Dow's Natureworks™ is the leader of PLA production with a capacity of production (in 2007) of 140 000 tons/year. Natureworks™ PLA have a good clarity and glossy, heat-sealing ability, oil and fat stability, better torsion strength than cellophane (+25%), taste and flavour barrier, good ability to be printed on, enough stiffness to produce hard package and blow moulding products, crease resistance, workability on conventional equipments and of course it is environmentally friendly (lower fossil raw materials and energy consumption, smaller emissions of greenhouse gases, renewable raw materials and compostable). So this commercial PLA according to its properties can be used in a wide range of applications. But PLA have weakness. A low heat deflection temperature (about 50°C) restrains PLA to low temperatures applications. PLA has also insufficient gases barrier properties regard to PET and have a weak impact resistance. These three major weaknesses of PLA have to be improved in order to use PLA in a wide range of packaging applications: microwaveable pack, bottles and films with barrier properties [19-22].

There are many ways describe in the literature to improve these properties of PLA. First of them is to improve crystallisation kinetic and crystalline properties of PLA. This can be done by using, for example, nucleating agents or plasticizers [23-30]. Crystallinity is also a way to improve mechanical properties of PLA under temperature. Impact resistance should be improved using plasticizers. Nanostructured PLA and multiphase polymers based on PLA are also reported in literature for increasing PLA's mechanical properties and helping biodegradability [31-32].

#### **1.4.1.1 PLA advantages**

- Environmentally friendly: PLA is synthesized from annually renewable agricultural products (i.e., corn, rice, wheat...). This key point highlights the use of PLA as a means to reduce the carbon cycle for polymer production. The next generation of PLA, as presented by Natureworks, will be issued from non-food feedstock including agricultural residues (e.g., corn stover, cereal straws, sugar cane bagasse) or food transformation by-products [33, 34]. This strategy should reduce the fossil energy consumption and green house gas emissions since a dedicated cultivation will not be necessary.

- **Biocompatibility:** Biomedical applications require nontoxic materials and in the case of bioresorbable products, the degradation by-products also need to fulfill the same requirement. As PLA degrades *in vivo* into first lactic acid oligomers and lactic acid, and then into carbon dioxide and water, there is potentially no barrier preventing its use since these components already occur naturally in the human body [35]. However, since the synthesis of PLA synthesis involves other components, although generally recognized as safe (GRAS) such as catalysts (e.g., tin octoate), a high level of purification is needed for such applications. In the same way, PLA dedicated to food contact applications must comply with the regulation of the Food and Drug Administration (FDA) in the U.S or with the European Committee's directive for food contact material.
- **Processability:** PLA is one of the most thermally stable biopolymers when compared to for instance PHB or PCL. Assuming that the moisture content is low enough, typical plasticization processes such as extrusion or injection molding can be performed with this bio-polyester.
- **Energy saving:** The production of PLA requires between 25 and 55 % less energy as opposed to oil-based plastics [36]. Figure 4 presents a comparison between common plastics and PLA from Natureworks. As mentioned above, the search for alternative feedstock for lactic acid production should bring about additional energy savings.



**Figure 4:** Total fossil resources used in the production of common plastics as measured in energy [36].

Despite some non-negligible advantages, the use of PLA is not yet widespread in the plastics industry. The first explanation is simply its cost, which is between twice and five times the price of commodity plastics such as polypropylene (PP) or polystyrene (PS) [37]. Various processing and property drawbacks add to this economical limitation. The main factors for this development hindrance are presented below.

#### 1.4.1.2 PLA drawbacks

- **Poor melt properties:** Thermo/mechanical plasticization is the first step of any polymer melt processing. For PLA, this is a critical stage since the polymer is sensitive to thermal degradation [38, 39]. As a result, the processing temperature window is quite narrow; basically between 160 and 200°C. Following this melting phase, specific processing

techniques such as foaming, blow molding or film blowing, require sufficient melt strength for an efficient shaping. Unfortunately, PLA features limited melt strength, and shape defects, including bubble instability in film blowing or cell collapse in extrusion foaming are often encountered.

- **Poor ductility:** As reported in the section on mechanical properties, PLA is a brittle material with a low elongation at break (< 10%) and a high tensile modulus (> 3.5 GPa). As numerous applications require flexibility (e.g., packaging films, bags...), PLA would need to be blended with plasticizers or other biopolymers with lower glass transition temperatures (T<sub>g</sub>). Disregarding the increase in the final product price, this combination can result in an alteration of the biodegradation rate, an instability of the mechanical properties with aging and a decrease in the strength and modulus of the plasticized PLA.
- **Poor thermal resistance:** The thermo-mechanical softening point for PLA lies around its glass transition temperature (i.e., ~60°C). This non-limiting parameter for biomedical applications becomes a real drawback for its use in hot environments, such as for food packaging or electronic housings. A substantial improvement can be obtained by employing nucleating agents and optimizing the crystallization process as described in a patent from Natureworks dealing with the enhancement of the crystalline ratio of thermoformed PLA sheets [40]. Such an improvement would be compulsory for hot-filled food trays or cups for hot liquid, for instance. Reinforcement with natural fibers has also been studied in order to compensate for the thermal weakness of the matrix [41, 42].

### **1.4.2. Current PLA processing and their specificities**

Due to PLA's biocompatibility and in vivo degradation properties, its applications have historically been within the biomedical field involving products such as surgical sutures, controlled drug delivery carriers [32] and orthopedic implant devices (i.e., bone regeneration matrices, screws...). With the improvement of the synthesis routes [11-14], the production cost has been reduced during the last decades, which has led the way to new applications for this bio-based polyester. The present markets for PLA are still mainly focused on the biomedical domain but emerging applications, which are growing from day to day, include the textile, agricultural and packaging fields [9]. PLA is thus slowly integrating the range of commodity plastics. Although there exist some obvious advantages of using PLA instead of oil-based polymers, some important drawbacks still remain. This section presents specific PLA features and describes the actual processes in use as well as the remaining challenges for PLA. PLA is currently used in biomedical, packaging, film and fiber domains. Such a wide panel of applications involves a variety of transformation processes, including injection molding, film blowing, extrusion foaming or fiber spinning.

#### **1.4.2.1 Pre-processing drying**

Prior to any melt processing of PLA, the polymer must be dried to prevent excessive hydrolysis which would lead to a drop in molar mass. In their processing datasheets, Natureworks recommend a moisture threshold of 250 ppm (i.e., 0.0025 wt %) to insure a good quality of the final product [43]. Desiccant dryers are used for such operations and the drying time is determined as a function of the crystalline ratio of the raw material. Since the crystalline phase is more hydrophobic than the amorphous phase, the water uptake mainly occurs in the latter and the treatment period is thus proportional to its content.

### **1.4.2.2 Extrusion**

Plasticization through extrusion is the first step of any melt processing, such as film blowing, blow molding or fiber spinning. Melting of the polymer pellets is achieved by a combination of thermal and mechanical friction heating. Due to thermal degradation issues affecting PLA, the feed section of the extruder must be kept at a relatively low temperature of 45°C for the feed throat and 180°C for the first zone as recommended by Natureworks [44].

With the same objective, mechanical shear plasticization is preferred to pure thermal heating. PLA is thus mainly melted during the compression step with an optimal compression ratio (i.e., flight depth ratio between the feed and the compression zone) between 2 and 3 [45]. The melt temperature at the exit of the compression zone is optimally included between 180 and 200°C in order to insure both an amorphous melt and a limited thermal degradation. As a result of a low temperature profile in the initial part of the extruder and of a long compression zone, the required screw torque is high and oversized extruder motors are often needed [46]. Processing aids, such as low molar mass polyolefins, fluorinated polymers or wax can be used to reduce this torque issue [47, 48].

### **1.4.2.3 Injection molding**

Most of the products made from PLA are injection molded, especially when it comes to complex parts requiring high precision, e.g., biomedical devices. The injection molding of conventional polymers is generally a process with short time cycles, however, due to its high heat capacity and slow crystallization rate, longer cooling cycles must be respected for PLA. Such a drawback can be overcome by increasing the crystallization kinetics of PLA with the help of specific additives like nucleating agents or plasticizers. A high injection rate coupled with a low temperature profile has also been reported to create stress-induced crystallization [49,66]. An increase in the crystalline ratio both raises the heat dispersion potential [50] and enhances the thermo-mechanical properties of the resultant parts [51].

### **1.4.2.4 Fiber spinning, biaxial film extrusion and extrusion foaming**

Melt stretching processes are useful for converting polymers into products with advanced properties, e.g., fibers, bottles, shock-absorbing foams or oriented films. Based on the orientation of the chains and the sensitivity to the inner polymer melt strength, this kind of melt conversion is rather limited for neat PLA due to its low melt strength and weak strain hardening behavior. Process enhancements can be made by increasing the crystalline content prior to orientation. Annealing thus results in a crystallization-induced strain hardening allowing higher draw ratios.

It is important to note that the stretching itself can result in stress-induced crystallization as reported by Fambri et al. for some melt-spun / hot-drawn PLLA fibers [52]. Their study revealed that the combination of a high collection rate of melt spun fibers through hot-drawing can raise the crystalline ratio from practically zero in an almost amorphous material up to 65 wt % for an overall draw ratio of 183. This kind of improvement strategy is mainly directed to high strain processes such as biaxial film extrusion [53, 54] or fiber spinning [52].

For processes with stretching at the die, like extrusion foaming or film blowing, annealing is impossible and alternative solutions must thus be used. The melt properties can be modified through chemical chain extension or/and branching. Such a transformation is usually performed during reactive extrusion where poly (lactic acid) is reacted with multifunctional additives like epoxide, isocyanate or peroxide components [20, 55-58]. Regarding foam extrusion, cells collapse has also been found to be reduced by this kind of macromolecular modification [59, 60,68, 69].

### **1.4.3 Challenges for PLA**

One of the major issues limiting the wide-spread use of PLA is its cost. Because of an expensive monomer (lactic acid) production and the fact that the polymerization process is still in its early years, this bio polyester is not yet cost effective as compared to oil-based polymers. While the producers of biomedical PLA grades (e.g., Boehringer (DE), Purac (NL)... ) are able to balance this costly process with the high value of the final products, the development of a large-scale production, in order for PLA to be utilized as a commodity plastic, is still in progress.

Apart from the technical issues related to a cheaper production, various institutional regulations could lead to bioplastics being highlighted. The establishment of new waste management policies could promote their use for short-life and unrecycled packages. Even plastic transformers and/or customers can improve this status by using such polymers for short-life products (e.g., meat packaging, catering cutlery, waste bags...). Nowadays, bioplastics only have an ecological image with regard to marketing, without any integration in waste management (i.e., no acceptance in the composting plant, no recycling network). In addition, strong competitors to bioplastics are the postconsumer-recycled polymers. An improved plastic waste regulation would identify specific applications for these two types of eco-friendly polymers.

An enhancement of PLA properties remains a challenging domain for both academic and industrial research. The main concerns involve the crystallization, the mechanical and the gas barrier properties of PLA. Regarding the mechanical properties, the major challenge would be to achieve a durable toughening without compromising the tensile strength, modulus or biodegradability. PLA crystallization is also well-documented and a tuning of the thermal properties is possible by varying the stereo-regularity or using nucleating/plasticizing agents.

Nevertheless, the crystallization rate and ratio still remain too low for a competitive production of heat-resistant products on industrial lines. The use of stereo complexes for crystallization is promising [61, 62] but is not yet industrially viable. Finally, the gas barrier properties could bring a valuation of PLA, especially in the food packaging domain. As an increased crystallization does not raise this last property enough, some new strategies have been put forward, e.g., a metal-oxide (SiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) surface treatment by atomic layer deposition, electron beam evaporation, magnetron sputtering or sol-gel coating [63, 64]. On the other hand, the use of nanoparticles has also been reported by Sinha Ray et al. as an efficient gas barrier enhancer for PBS [65] and is believed to have the same effect on PLA.

## **2. Development and potential of a biobased polymer: PLA- Ways of improving its properties- INSA de LYON**

INSA de Lyon has a strong expertise on compounding and processing of biodegradable materials based on PLA for biomedical and packaging applications. Since 2008, our laboratory, IMP UMR CNRS#5223, started to work on this field with a fundamental approach [66-69]. A several studies have been carried out concerning the characterization, compounding and processing of biobased and biodegradable materials.

Indeed, numerous investigations have been dedicated also to a (i) new formulation (Cornet Project (2008-2010) and (ii) processing of bio-based thermoplastic structure for packaging and medical application.

The aim of the work to do by the INSA of Lyon in these projects was firstly to give a pertinent ways to improve PLA's properties according to chosen process and final properties ([66] Patent INSA 2010). Secondly, the processing of mono and multilayered biobased films based on (i) PLA/PLA, PLA/Starch based blends and (ii) composites based on PLA filled with bioglass with different thermal treatment and composition for medical applications. The main objectives are to synthesize elaborate materials with a high added value for different high-technological applications.

PLA can be amorphous or semi-crystalline. When PLA is semi-crystalline, maximum amount of crystalline phase is about 40%. Its glass transition temperature is about 60°C and melting point is approximately 150°C. These poor thermal properties represent one of the main weaknesses of PLA (regards to PET for example that has a glass transition temperature at 80°C approx and crystalline melt at 250°C approx.). This weakness does not allow PLA to be used to make microwavable packages... The mechanical properties of PLA are also poor: PLA has satisfactory elastic modulus and stress at yield. But it has a very small elongation at break (some percent) and a very poor resistance to impact regards to classic polymers used for packaging. That put another brake on using PLA for some applications. Last of the main weakness of PLA are its poor barrier properties to oxygen, gases and water vapor regards to PET for example. One other weakness of PLA it is very slow crystallization kinetic that didn't allow it to crystallize during processing. The lower melt strength properties limit its transformation to attempt a stable blown extrusion and thermofoming process. To the best of our knowledge, few research efforts have, with regard to fundamental and experimental aspects, been dedicated to this subject.

Despite the interesting nature of the kind of research given in the start, it is of no help when attempting to comprehend either how to enhance the physico-chemical, structural and processing properties of this interesting polymer. In order to attain these objectives, the attention of our work has been focused on performing original experiments to purpose a new ways to improve PLA properties according to the different purposing route :

- Improvement of crystalline properties and crystallization kinetic was performed using nucleating agents (Talc) and plasticizer poly(ethylene glycol) PEG.
- Improvement of elongation at break and impact resistance of PLA was done using commercial Core-Shell rubbers (supplied by Rohm & Haas). Studied grades

were Paraloïd™ BPM500 (sold for PLA that keep its transparency) and Paraloïd™ EXL2330 related in academic literature.

- Chain extension of PLA was performed using commercial additive supplied by BASF. This additive is patented by Naturworks® LLC and its name is Joncryl®. Joncryl® additives are multifunctional polymers containing epoxy functions). The effect of two grades of Joncryl® on PLA will be characterized: Joncryl® ADR 4300S (mid epoxy functionality) and Joncryl® ADR 4368CS (high epoxy functionality that certified FDA).

- Nanostructuration of PLA by elaboration of nano or microcomposites using Montmorillonite nanoclays. The addition of chitosan (derived from chitin 2nd most abundant natural polymer worldwide) has also been explored as the 2nd composite way. Nanoclays, grade Nanofl® 5, was purchased from Southern Clay Products (Germany) and Chitosan of medium molecular weight was purchased from Aldrich.

- **Main results: (The relative experimental data and details are presented in the appendix- Slides of the plenary session February 2011).**

The study of four commercial grades of PLA showed that PLA grades may have some differences in their properties (thermal, rheological, mechanical and physical). Indeed, these differences have to be taken into account in order to choose the right grade of PLA according to process and final chosen application :

- Plasticizer (PEG) helps to processability of PLA lowering torque of extruder. Elongation at break is significantly improved. Crystallization kinetic is also improved, but not enough (study on nucleating agents may enhance this kinetic). Nevertheless the addition of plasticizer brought to weaknesses. The glass transition temperature is lowered from 60°C (neat PLA) to 44°C within the addition of 10% wt. of PEG. Elasticity modulus is also too much lowered. As a conclusion for this part, the use of plasticizer only with PLA except if no thermal properties are required.
- Nucleating agent (TALC) helps PLA's nucleation initiation but the addition of TALC lowers the elongation at break of PLA. We were able to use the ternary nucleating system, based on talc, EBHSA and PEG to enhance the kinetic of crystallization of PLA in correlation with processing technology [Patent INSA 2010].
- The addition of Core-Shell grade BPM500 lowered melted viscosity. In the case of grade EXL2330, no difference were measured compared to neat PLA. Core-Shell didn't act as a nucleating agent. Elongation at break is improved as when a plasticizer is used but without lowering Tg. Elastic modulus of this blend is lower than neat PLA but as not as when a plasticizer is used (for same amount of additive). Visual observation of film confirms that grade BPM500 keeps PLA's transparency better than EXL2330. Study of impact resistance has to be done.
- Chain extension of PLA with BASF Joncryl® additives improves elasticity modulus and stress at yield. High reactivity of blend at the molten state at low shear rate may affect its transformation when processing by extrusion. Added at low rates (< 0.5% wt.) it can “repair” molecular degradation (well known when processing polyesters). It could also be used as a compatibilizer when blending PLA with other molecules. No role of chain extender as nucleation initiator was measured.

- The last two blends studied (PLA + Nanoclays or PLA + Chitosan) brought a small nucleating effect. Measured mechanical properties are lowered regards to neat PLA (not in the case PLA + nanoclays for which elasticity modulus is slightly improved). Nevertheless interesting enhancements that can be brought to PLA (bactericide and fungicidal for chitosan and help to biodegradation and enhancement of thermo-mechanical behavior) need a much more precise study over these blends.

**Acknowledgements:** *The authors express their appreciation to the CORNET European project “Polylactid acid for new biobased packaging”. The authors thank European community for the financing and also all of partners for their collaboration and precious Remarque’s during the project.*

## REFERENCES

- [1] Song JH, Murphy RJ, Narayan R, Davies GBH. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences.364(1526):2127-2139. 2009.
- [2] Mooney BP. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. Biochem J.418(2):219-232. 2009.
- [3] Barnes DKA, Walters A, Gongalves L. Macroplastics at sea around Antarctica. Marine Environmental Research.70(2):250-252.
- [4] Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences.364(1526):1985-1998. 2009.
- [5] Browne MA, Galloway TS, Thompson RC. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. Environmental Science & Technology.44(9):3404-3409. 2010.
- [6] Moore CJ. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. Environmental Research.108(2):131-139. 2008.
- [7] Barnes DKA. Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris. Nature.416(6883):808-809. 2002.
- [8] Mato Y, Isobe T, Takada H, Kanehiro H, Ohtake C, Kamunuma T. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society; 2001.
- [9] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa MD. Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology.19(12):634-643. 2008.
- [10] Ramakrishna S. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. Composites Science and Technology.61(9):1189-1224. 2001.
- [11] Gruber PRSP, MN), Hall, Eric S. (Crystal, MN), Kolstad, Jeffrey J. (Wayzata, MN), Iwen, Matthew L. (Minneapolis, MN), Benson, Richard D. (Maple Plain, MN), Borchardt, Ronald L. (Eden Prairie, MN). 1992(5142023).

- [12] Gruber PRSP, MN), Hall, Eric S. (Crystal, MN), Kolstad, Jeffrey J. (Wayzata, MN), Iwen, Matthew L. (Minneapolis, MN), Benson, Richard D. (Long Lake, MN), Borchardt, Ronald L. (Eden Prairie, MN). 1993(5247059).
- [13] Gruber PRSP, MN), Hall, Eric S. (Crystal, MN), Kolstad, Jeffrey J. (Wayzata, MN), Iwen, Matthew L. (Minneapolis, MN), Benson, Richard D. (Maple Plain, MN), Borchardt, Ronald L. (Eden Prairie, MN). 1994(5357035).
- [14] Enomoto K AM, Yamaguchi. US patent 5 310 865; 1995. Kashima T, Kameoka T, Ajioka M, Yamaguchi A. US patent 5 428 126; 1995. Ichikawa F, Kobayashi M, Ohta M, Yoshida Y, Obuchi S, Itoh H. US patent 5 440 008; 1995. Ohta M, Yoshida Y, Obuchi S. US patent 5 440 143; 1995. 1995.
- [15] Moon S. I., Kimura Y. Melt polycondensation of Lactic acid to poly(L-lactic acid) with Sn(II) catalysts combined with various metal alkoxides. *Polymer International*, 52 (2003).
- [16] D. Garlotta. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2001), 63-84
- [17] Sarazin P., L. Gang, J.O. William, B.D. Favis. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49 (2008), 599-609
- [18] Correlo V.M., L.F. Boesel., M. Bhattacharya , J.F. Mano, N.M. Neves, R.L. Reis. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. *Materials Science and Engineering A*, 403 (2005), 57–68.
- [19] Li H., M. Huneault. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer*, 48 (2007), 6855 - 6866
- [20] Zhou Z. F., G. Q. Huang, W.B. Xu, F.M. Ren. Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin. *eXPRESS Polymer Letters*, 1 (2007), No.11, 734–739
- [21] Li T., L.S. Tuing, S. Gong, and K. Erlacher. Polylactide, nanoclays, and core-shell rubbers composites. *Polymer engineering and science*, 46 (2006), No. 10, 1419-1427
- [22] Li B.H., M.C. Yang. Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate. *Polymers for advanced technologies*, 17 (2006), 439-443
- [23] Zhou Z.F., G.Q. Huang, W.B. Xu, and F.M. Ren. Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a dgeba-based epoxy resin. *eXPRESS Polymer Letters*, 1 (2007), 734-739
- [24] Suprakas S.R., K. Yamada, M. Okamoto, K. Ued. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, 44 (2003), 857-866
- [25] Suprakas S.R., M. Bousmina. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world". *Progress in Materials Science*, 50 (2005), 962-1079
- [26] Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging". [Internet]. ISSN1464-391X/08 © Elsevier Ltd, (2008). TM, Available from: <http://www.europeanbioplastics.org>.

- [27] Gruber P. R., M. O'Brien. Poly lactides. "NatureWorks PLA, in: Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 235-250, 2002
- [28] Kawahima N., S. Ogawa, S. Obuchi, M. Matsuo, T. Yagi. Poly lactic acid "LACEA", in: Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, p. 251-274, 2002
- [29] Lindblad M.S., Y. Liu, A.C Albertsson, E. Ranucci, S. Karlsson. Polymer from renewable resources. *Adv. Polym. Sci.*, 157 (2002), 139 -161.
- [30] Fomin V.A, VV. Guzev. Biodegradable polymers, their present state and future prospects. *Prog.Rubb. Plastics. Tech.*, 17 (2001) 186 –204
- [31] Leeyersuch R. Biodegradable polyesters: packaging goes green. *Plastics technology*, 48 (2002), No. 9, 66 -73
- [32] Ikada Y., H. Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 21 (2000), 117- 132
- [33] Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Springs B, O'Connor RP, Kolstad J, et al. The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update of the Future. *Macromolecular Bioscience*.4(6):551-564. 2004.
- [34] Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Gruber PR. Applications of life cycle assessment to NatureWorks(TM) polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*.80(3):403-419. 2003.
- [35] Athanasiou KA, Niederauer GG, Agrawal CM. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials*.17(2):93-102. 1996.
- [36] Gruber PR. Commodity Polymers from Renewable Resources: Poly lactic Acid. In: Roundtable NRCUCS, editor. Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology (A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable). Washington (DC): National Academies Press (US); 2001. p. 166-184.
- [37] Platt DK. Biodegradable Polymers: A market report: Rapra Market Report; 2006.
- [38] Zenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczynska M, Karasiewicz T. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*.28(4):412-418. 2009.
- [39] Wang Y, Steinhoff B, Brinkmann C, Alig I. In-line monitoring of the thermal degradation of poly(L-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy. *Polymer*.49(5):1257-1265. 2008.
- [40] Bopp RCGV, MIN, US), Whelan, Jason (New Hope, MN, US). 2008(20080258357).
- [41] Van den Oever MJA, Beck B, Missig J. Agrofibre reinforced poly(lactic acid) composites: Effect of Moisture on degradation and Mechanical properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. In Press, Accepted Manuscript. 2010.

- [42] SHIN S, KAZUHIKO I, MASATOSHI I. Development of Kenaf Fiber-Reinforced Poly(lactic Acid) for Use in Electronic Products. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*.62;NO.4;PAGE.177-182(2005) (4):177-182. 2005.
- [43] Natureworks. Natureworks polymer processing guides: crystallizing and drying of PLA 2007.
- [44] Natureworks. Sheet Extrusion Processing Guide. 2003.
- [45] Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*.33(8):820-852. 2008.
- [46] Steward EL. The Impact of Processing Aids on PLA Extrusion Performance In: Magazine PT, editor. *Plastic Technology Magazine Conference 2006: 'Bioplastics Processing'2006*.
- [47] Oriani SRL, PA, US), D'uva, Salvatore (Brantford, CA, US), Trilokekar, Viraj Pramod (Oakville, CA, US). 2004(20040192818).
- [48] Markarian J. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging. *Plastics, Additives and Compounding*.10(3):22-25. 2008.
- [49] Ghosh S, Viana J, Reis R, Mano J. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(L-lactic acid). *Polymer Engineering & Science*.47(7):1141-1147. 2007.
- [50] Pyda M, Bopp RC, Wunderlich B. Heat capacity of poly(lactic acid). *The Journal of Chemical Thermodynamics*.36(9):731-742. 2004.
- [51] Harris AM, Lee EC. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*.107(4):2246-2255. 2008.
- [52] Fambri L, Pegoretti A, Fenner R, Incardona SD, Migliaresi C. Biodegradable fibres of poly(-lactic acid) produced by melt spinning. *Polymer*.38(1):79-85. 1997.
- [53] Yu L, Liu H, Xie F, Chen L, Li X. Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid. *Polymer Engineering & Science*.48(4):634-641. 2008.
- [54] Ou X, Cakmak M. Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films. *Polymer*.49(24):5344-5352. 2008.
- [55] Gruber PR, Hartmann MH, Kolstad JJ, Witzke DR, Brosch AL. 1996;PCT 94/ 08 508.
- [56] Mihai M, Huneault MA, Favis BD. Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid). *Polymer Engineering & Science*.50(3):629-642. 2010.
- [57] Pilla S, Kim SG, Auer GK, Gong S, Park CB. Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender. *Polymer Engineering & Science*.49(8):1653-1660. 2009.
- [58] Zhou ZF, Huang GQ, Xu WB, Ren FM. Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin. *EXPRESS Polymer Letters* 1(11):734-739. 2007.
- [59] Randall JRM, MN, US), Cink, Kevin (Brooklyn Park, MN, US), Smith, Jeffrey C. (Woodbury, MN, US). 2008(20080050603).

- [60] Mithai M, Huneault MA, Favis BD. Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid). *Polymer Engineering & Science*.50(3):629-642.
- [61] Xu H, Teng C, Yu M. Improvements of thermal property and crystallization behavior of PLLA based multiblock copolymer by forming stereocomplex with PDLA oligomer. *Polymer*.47(11):3922-3928. 2006.
- [62] Anderson KS, Hillmyer MA. Melt preparation and nucleation efficiency of poly(lactide stereocomplex crystallites. *Polymer*.47(6):2030-2035. 2006.
- [63] Iotli M, Fabbri P, Messori M, Pilati F, Fava P. Organic–Inorganic Hybrid Coatings for the Modification of Barrier Properties of Poly(lactic acid) Films for Food Packaging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*.17(1):10-19. 2009.
- [64] Hirvikorpi T, Vähä-Nissi M, Harlin A, Karpinen M. Comparison of some coating techniques to fabricate barrier layers on packaging materials. *Thin Solid Films*.518(19):5463-5466. 2010.
- [65] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Structure - Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*.36(7):2355-2367. 2003.
- [66] Lammawar K., Mazouz A., Mallet B.. Polymer composition based on poly lactic acid, useful in piece/object, comprises poly lactic acid and additive mixture, for promoting crystallization of poly lactic acid, comprising mineral filler, glycol polyether, and aliphatic amide. International patent: C08L67/00; C08J5/10. FR2941702 (A1); (2010).
- [67] Mazouz A., Lammawar K., Mallet B. *Frontiers in Science and Engineering (international journal)* 2011: 1-44
- [68] Corre Y-M. Phd Thesis- INSA de Lyon-2010.
- [69] Corre Y-M, Duchet J., Reignier J. and Maazouz A. 2011 Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains. *Rheo Acta* ,50, Numbers 7-8, Pages 613-629.

---

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Pr. Mazouz, nous avions eu une journée qui est suffisamment longue. L'équipe de traduction, que nous remercions vivement, est certainement très fatiguée. Nous allons permettre une question par orateur si vous le permettez avant de finir.

## **DISCUSSION**

**Pr. Mahfoud ZIAD** (CSPC)

J'ai une toute petite question pour le Pr. Boukhari : est-ce que les ajouts d'oxydes que vous introduisez dans le clinker s'incorporent dans les phases CA-C2S ou bien ils forment une phase à part? Merci.

**Pr. Aï BOUKHARI** (CSPC)

C'est une excellente question. Il fallait faire de la microscopie électronique, ce que nous n'avons pas pu faire. Mais avec l'hydratation à froid, ces oxydes se retrouveront sous d'autres formes.

**Pr. Mostapha BOUSMINA** (Chancelier)

Je pose la question à mon collègue le Pr. Boukhari : l'ajout du caoutchouc dans le béton est connu depuis très longtemps et ça ne m'étonne pas que vous ayez eu des propriétés mécaniques très faibles. Le caoutchouc est un élastomère, généralement c'est du poly-isoprène qui a un coefficient de dilatation extrêmement différent de celui du béton, et il n'y a pas d'interaction entre les deux, d'un côté un élastomère et de l'autre une substance minérale. Ce qu'il faut faire c'est ce qu'a fait Pr. Maazouz. Il a rajouté une partie élastomère et il faut compatibiliser tout ça. On peut aussi rajouter un produit qu'on utilise sur la chaussée : les asphaltènes et maltènes qui se trouvent dans le bitume et qui rendent le caoutchouc beaucoup plus compatible avec le béton. Ce problème-là a été résolu depuis longtemps, c'est une pratique industrielle très courante, il y a du caoutchouc dans les ponts, on déchique les pneus et on les incorpore avec le béton. L'autre façon de faire c'est d'utiliser le soufre dans la fabrication des pneus pour réticuler le matériau. Merci.

**Pr. Aï BOUKHARI** (CSPC)

Merci Pr. Bousmina. Effectivement, ce qui est nouveau dans ce travail d'incorporation des grains de caoutchouc c'est que sans ajout d'adjuvant l'adhésion se fait correctement, ce qui fait la nouveauté de ce travail. On peut vraiment l'utiliser pour les besoins spécifiques d'un produit néfaste pour l'environnement à travers une valorisation

**Pr. Ahmed EL HASSANI** (Directeur des séances)

Merci Pr. Boukhari pour ces explications. Il nous reste à vous remercier tous pour votre patience pour cette longue journée et je vous donne rendez-vous demain matin.



**RAPPORT D'ACTIVITÉ**  
**2010 - 2011**



## RAPPORT D'ACTIVITÉS 2010-2011

*Pr. Omar FASSI-FEHRI*

*Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II  
des Sciences et Techniques*



**Royaume du Maroc**  
**Académie Hassan II des Sciences  
et Techniques**

**Rapport d'activité  
2010-2011**

# Introduction

**L'année 2010 a vu l'Académie poursuivre sa politique de mise en œuvre de son plan d'action visant à réaliser les différentes missions que lui confère le Dahir de sa création, et à contribuer au développement scientifique et technologique du Maroc.**

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

2

# **I- Promotion et développement de la recherche scientifique et technologique**

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

3

## Activité I.1 : Suivi des projets de recherche financés en 2008 (A.O. 2007 - 2008)

Académie Hassani II des Sciences et Techniques -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

4

## Sciences & Techniques de l'Environnement, de la Terre & de la Mer

Titre du projet	Porteur du projet (Institution)	Durée (An)/ Montant (Dh)	Montants alloués (Dh)	Etat d'avancement
1- Patrimoine géologique et géomorphologique du Maroc : L'exemple de la région de Rabat-Sala-Zemmour-Zajr	Pr. Abdelrazak Tahri (Université Mohammed V- Agdal, Institut Scientifique)	4 / 600 584	1 <sup>ère</sup> tranche : 304 852 2 <sup>ème</sup> tranche : 152 250 3 <sup>ème</sup> tranche : 51 702	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport reçu et évalué
2- Conception et construction d'une station pilote innovante pour le traitement des eaux usées pour les petites agglomérations et complexes touristiques en zones côtières (RALB)	Pr. Omar Assouhel (Université Chouaib Doukkali, El Jadida)	3 / 1 305 000	1 <sup>ère</sup> Tranche : 705 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 300 000	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport en attente

Académie Hassani II des Sciences et Techniques -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

5

## Sciences de la Modélisation & de l'Information

Titre du projet	Porteur du projet (Domiciliation)	Durée (Année) Montant (Dh)	Montants alloués (Dh)	Etat d'avancement
4. Réseau Théorie des Systèmes	Pr. Abdelhadj El Jal et Pr. Larbi Afifi (Université Hassan II – Ain Chok, Casablanca)	3 / 1 825 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 275 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 900 000	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport reçu et évalué
5. Mathématiques et leurs applications	Pr. Youssief Oukrihne (Université Cadi Ayyad – Marrakech) Pr Abdelmalek Azzi (Université Mohammed Premier, Oujda)	3 / 1 890 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 354 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 773 000	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport reçu, en cours d'évaluation

Académie Hassanii II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

4

## Sciences & Techniques du Vivant

Titre du projet	Porteur du projet (Domiciliation)	Durée (Année) Montant (Dh)	Montants alloués (Dh)	Etat d'avancement
6. CONORTE ESPION MAROC Etude de l'Etat des Polymères hydroxyacrylates flexibles	Pr. Naja Hachphssouani (Université Mohammed V- Souissi, Rabat)	3 / 250 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 200 000	Rapport d'activités final reçu Projet achevé
7. Etude de l'efficacité de la coacervation de fluides organes sur la purification et la stabilité anti-oxydant et traitement et élimination de l'agent hydrocarboné de la peau crasseuse humaine anthropométrique	Pr. Zoubida Charrouf (Université Mohammed V- Agdal, Rabat)	2 / 284 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 287 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 97 000	1 <sup>er</sup> rapport d'activités reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport (final) reçu Projet achevé
8. Etude de la stabilité géométrique du soléol biogé (Olivier subsp. L.) et morphologie chimie par spectroscopie secondaire	Pr. Ahmed Lamarti (Université Abdelmalek Elssadi, Tetouan)	4 / 2 500 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 1 110 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 790 000	1 <sup>er</sup> rapport d'activités reçu et évalué
9. Etude géométrique et communication de la tuberculose dans la population marocaine (2007-2012)	Pr. Rajas El Aouad (Institut National d'Hygiène)	4 / 4 303 912	1 <sup>ère</sup> tranche : 1 786 124 2 <sup>ème</sup> tranche : 1 269 32 3 <sup>ème</sup> tranche : 928 224	1 <sup>er</sup> rapport d'activités reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport reçu et évalué
10. Epidémiologie géospatiale de l'arthropodose humaine en zone aride saharienne : rôle des arthropodes entomiques, des habitats anthropiques, des habitats méditerranéens, désertiques et géographiques	Pr. My El Mostafa El Alaoui (Université Mohammed V- Souissi, Rabat)	4 / 4 089 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 2 824 796 2 <sup>ème</sup> tranche : 1 137 270	1 <sup>er</sup> rapport d'activités reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport reçu, en cours d'évaluation

## Ingenierie, Transfert & Innovation Technologique

Titre du projet	Porteur du projet (Domiciliation)	Durée (An)/Montant (DH)	Montants alloués (DH)	Etat d'avancement
11- Valorisation des ressources végétales marocaines : Exploration des fibres végétales dans le domaine des composites fonctionnels	Pr. Hamid Kaddam (Université Cadi Ayyad - Marrakech)	314 623 800	1 <sup>ère</sup> tranche : 645 800 2 <sup>ème</sup> tranche : 580 000	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué 2 <sup>ème</sup> rapport en attente
12- Synthèse par voie catalytique homogène et hétérogène du biodiesel à partir d'huiles végétales usagées	Pr. Mohammed Kacimi (Université Mohamed V. Agdal, Rabat)	314 304 475	1 <sup>ère</sup> tranche : 698 880	1 <sup>er</sup> rapport d'activité en cours d'évaluation

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

2

## Sciences physiques et chimiques

Titre du projet	Porteur du projet (Domiciliation)	Durée(Ans)/ Montant (DH)	Montants alloués (DH)	Etat d'avancement
13- Nanocomposites polymères à base d'argile nanocristalline et mise au point des nanomatériaux fonctionnels	Pr. Mostapha Bouamra (INAMOTECH, Rabat)	4121 736 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 5 200 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 2 800 000	1 <sup>er</sup> rapport d'activité reçu, évalué 2 <sup>ème</sup> rapport en attente
14- Contribution au développement à l'échelle internationale de la production de l'énergie par la voie de la fusion contrôlée (Programme ITER) & Applications des Technologies plasmas	Pr. Dammoun Saïfouli (Université Hassan II – Ain Chok, Casablanca)	31 230 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 86 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 80 000	1 <sup>er</sup> rapport d'activité reçu et évalué, 2 <sup>ème</sup> rapport en attente
15- Contribution à l'équipement de l'Observatoire Astronomique Universitaire de l'Oukaimden	Pr. Benkhaldoun (Université Cadi Ayyad, Marrakech)	11410 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 410 000	Rapport d'activité final reçu et évalué Projet achevé

3

## Études Stratégiques & Développement Économique

Titre de l'étude	Porteur du projet (Omnéliation)	Durée (Ann) / Montant (DH)	Montants alloués (DH)	Etat d'avancement
16- Système territorial et articulation du local et du régional	Pr. Mohammed Bertane (Université Mohammed V-Agdal, Rabat)	2 / 1 804 000	1 <sup>ère</sup> tranche : 365 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 439 000	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué, 2 <sup>ème</sup> rapport (final) en attente Projet active
17- Economie de la Propriété Intellectuelle au Maroc & Comparaison aux Autres Pays Emergents	Ahmed Drhoudi (Université Al Akhawayn, Irane)	3 / 524 650	1 <sup>ère</sup> tranche : 100 000 2 <sup>ème</sup> tranche : 212 325 3 <sup>ème</sup> tranche : 212 650	1 <sup>er</sup> rapport reçu et évalué, 2 <sup>ème</sup> rapport reçu, évalué

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

10

## Retombées des projets de recherche financés

Chercheurs	Type de financement	Personnel impliqué		Diplômes obtenus		Production scientifique et technologique			Autres réalisations	
		Etudiants	Autre personnel	Doctorat	Master	Articles publiés	Conférences données	Brevet		
99	F	Coopérative	46	99	29	68	Articles aux projets	46	1	4 Costructures/26 Articles dans des revues scientifiques
		Etats supérieurs	7				20 séminaires			
		Maîtrise	9				29 thèses			
		Licence	20				202			
		Total	206				248	49		

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

11

## Activité 1.2 : Appel d'offres 2010

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

12

## Thèmes prioritaires retenus pour l'appel d'offres 2010

### Thèmes

- 1- Agrobiotechnologie : Amélioration des fermentations alimentaires et de la qualité des produits
- 2- Le cancer, infection et inflammation
- 3- Effets des changements climatiques sur les ressources en eau et sur les écosystèmes (impacts/vulnérabilité)
- 4- Patrimoine géologique et Géo-matériaux
- 5- Energie solaire et schistes bitumineux: Alternatives durables pour réduire la dépendance du Maroc en matière d'énergie
- 6- Mathématiques appliquées et modélisation : outils efficaces d'aide à la prise de décision dans les domaines de l'activité sociale et économique pour le développement du Maroc
- 7- Matériaux et nanomatériaux pour l'énergie photovoltaïque
- 8- Innovation, croissance et développement humain
- 9- Démographie et économie

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

13

## Appel d'offres 2010

Soumission de 81 demandes de financement  
Montant total demandé : 172 143 030 DH

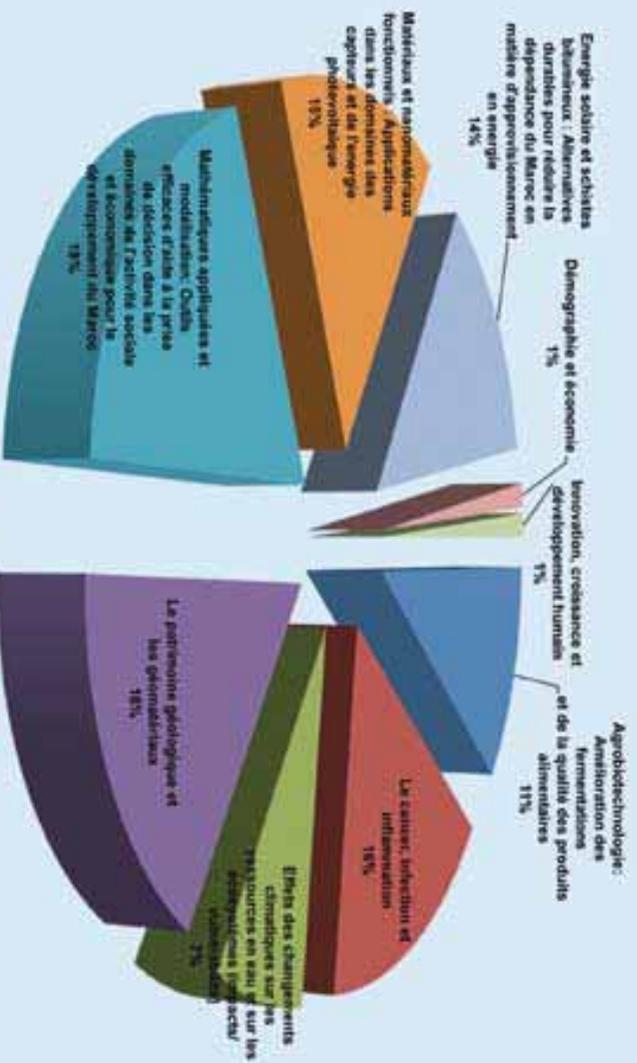
Appel d'offres 2010: Demandes soumises par discipline

Discipline	Nombre de demandes soumissionnées	Montant demandé (Dirhams)
1- Agrobiotechnologie : Amélioration des fermentations alimentaires et de la qualité des produits	9	12 932 609
2- Le cancer, infection et inflammation	13	22 254 789
3- Effets des changements climatiques sur les ressources en eau et sur les écosystèmes (impacts/vulnérabilité)	6	12 297 300
4- Patrimoine géologique et Geo-matériaux	13	27 831 344
5- Energie solaire et schistes bitumineux	11	17 980 024
6- Mathématiques appliquées et modélisation	15	30 772 762
7- Matériaux et nanomatériaux pour l'énergie photovoltaïque	12	42 196 622
8- Innovation, croissance et développement humain	1	1 597 000
9- Démographie et économie	1	4 180 800
<b>Total</b>	<b>82</b>	<b>172 143 030</b>

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

14

## Répartition des demandes soumises par thématique



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

15

**La Commission des travaux a décidé de retenir une douzaine de projets de recherche (environ 2 par collège)**

**Les résultats de l'évaluation par les collègues et la commission des travaux seront annoncés incessamment.**

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

16

### **Activité 1.3 : Soutien aux manifestations scientifiques**

**Création au sein de la commission des travaux d'un comité chargé d'étudier les demandes de soutien aux manifestations scientifiques coordonnées par le Pr. Taïeb Chkili**

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

17

### Activités I.3 : Soutien aux manifestations scientifiques (1/3)

Thème de la manifestation	Date et lieu
1- Colloque francophone sur les sondages	22-25 mars 2010, Tanger
2- Conférence International sur la Radioactivité Naturelle	22-26 mars 2010, Marrakech
3- 7 <sup>ème</sup> Ecole des Sciences et Techniques du Bois	22-25 mars 2010, Rabat
4- Congrès International sur le thème «Gestion Intégrée des Ressources en Eau et Défis du développement Durable»	24-26 mars 2010, Agadir
5- 10 <sup>ème</sup> Conférence Internationale en Physique de la Matière Condensée et Physique Statistique	25-26 mars 2010, Beni-Mellal
6- Workshop sur «le géo-tourisme et l'éco-tourisme»	02-04 avril 2010, Tiznit
7- Workshop sur «l'Intelligence Ambiante et les Systèmes Embarqués»	14-15 avril 2010, Rabat
8- 7 <sup>ème</sup> Journées d'Optique et de Traitement de l'Information	21-23 avril 2010, Tanger

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

10

### Activités I.3 : Soutien aux manifestations scientifiques (2/3)

Thème de la manifestation	Date et lieu
9- 3 <sup>ème</sup> Conférence sur «Les techniques analytiques nucléaires et conventionnelles et leurs applications»	22-24 avril 2010, Marrakech
10- 15 <sup>ème</sup> Edition de la Semaine Scientifique et Culturelle de l'Etudiant	27-30 avril 2010, Marrakech
11- Second International Workshop on Soft Condensed Matter Physics and Biological Systems	28-30 avril 2010, Fés
12- 5 <sup>ème</sup> Festival des Sciences de Tanger	26 avril - 01 mai 2010, Tanger
13- 6 <sup>ème</sup> Journées d'Etudes Techniques sur le thème «la mécanique et les matériaux comme moteur de développement durable»	5-7 mai 2010, Marrakech
14- Symposium International sur les Matériaux de l'Aéronautique	12-14 mai 2010, Marrakech
15- 26 <sup>ème</sup> Congrès de l'AIPU sur le thème «Réformes et Changements Pédagogiques dans l'Enseignement Supérieur»	17-21 mai 2010, Rabat

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

10

### Activités 1.3 : Soutien aux manifestations scientifiques (3/3)

Thème de la manifestation	Date et lieu
16- Colloque International sur «Les changements climatiques et Environnement»	20-21 mai 2010, Rabat
17- 5 <sup>ème</sup> Conférence International en Recherche Opérationnelle	24-27 mai 2010, Marrakech
18- 2 <sup>ème</sup> Colloque International de Microbiologie	2-3 juin 2010, Fes
19- 3 <sup>ème</sup> Ecole de Neurosciences du Groupement de Recherche International en Neurosciences	6-11 juin 2010, Fes
20- 2 <sup>ème</sup> Edition du Congrès International de la Société Marocaine des Mathématiques Appliquées	28-30 juin 2010, Rabat
21 - Conférence Internationale sur les Nanomatériaux et les Energies Renouvelables	5-8 juillet 2010, Safi
22- 11 <sup>ème</sup> Festival d'Astronomie de Marrakech sur le thème «Astronomie dans la ville»	4-10 octobre 2010, Marrakech
23- Congrès International sur la Symbiose Mycorhizienne	11-13 octobre 2010, Marrakech
24- Rencontre International de Spectroscopie et d'Optique	15-16 octobre 2010, Errachidia
25- 1 <sup>ère</sup> Edition du Forum «Jeunes, Sciences et Citoyens»	10-12 décembre, Bouznika

20

### Évolution du nombre des manifestations scientifiques soutenues par l'Académie



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session générale 2011 - Rapport d'activité

21

### Activité 1.4 : Participation de l'Académie aux manifestations scientifiques

Manifestation scientifique	Lieu et date
Journées nationales sur «les matériaux, les nanomatériaux et les nanotechnologies.»	Rabat, 14 juin 2010
Université d'été sous le thème : «les nouvelles technologies au cœur du transport vert »	Rabat, 7 juillet 2010
Colloque international des nanosciences sur le thème : «NANO2010 : Industrie, Recherche et Formation»	Rabat, 27 octobre 2010
Colloque international sur le thème «Projet de territoire, territoire de projets»	Rabat, 28 octobre 2010
Conférence internationale sur «Pollution, santé environnementale et développement durable»	Fès, 8 novembre 2010
Workshop international sur le thème : «Patinoinie géologique et développement durable dans la région de Rabat-Sale-Zemmour-Zaer»	Rabat, 14 décembre 2010
ندوة حول "المجتمع المغربي : أي أسس ؟ وأي شروط؟" معرض الكتاب	الدار البيضاء 16 فبراير 2011

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

22

### Activité 1.5 : Autres actions de promotion de la recherche scientifique et de l'excellence scientifique

- ✓ Subvention accordée au laboratoire des procédés de séparation de la Faculté des Sciences de Kenitra pour l'acquisition du matériel d'un pilote industriel d'ultrafiltration et de microfiltration,
- ✓ Bourse d'excellence accordée à un doctorant travaillant sur le projet ATLAS dans le cadre du projet LHC (Large Hadronic Collider) au CERN à Genève,
- ✓ Allocations d'excellence attribués à huit lauréats du concours général en sciences et techniques, organisé pour les meilleurs bacheliers des disciplines scientifiques et techniques, dans le cadre de la convention de partenariat signée avec le Ministère de l'Education Nationale,
- ✓ Création de l'école académique sur le thème «modélisation et prospective économique», organisée par le collège «études stratégiques et développement économique»,
- ✓ Création d'un réseau de recherche sur l'énergie solaire.

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

23

## II- Politique de recherche scientifique et technologique

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

24

### **Activité II.1 : Session ordinaire sur le thème : « Ingénierie marocaine : enjeux et stratégie de développements » (Novembre 2010)**

- La session ouverte par le Ministre de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur, de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique et le Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies, a permis de mieux définir le rôle et la contribution de l'ingénieur dans l'économie du pays et dans la réalisation des grands travaux engagés par le Maroc. Les débats ont montré l'importance de l'innovation dans toute véritable politique d'industrialisation; ils ont été aussi une occasion pour appréhender les attentes des professionnels du secteur, pour poser les questions et trouver les réponses aux nouveaux défis résultant de la demande accrue en ingénierie, avec l'apparition sur le marché de nouveaux besoins et de nouvelles opportunités.

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

25

## Activité II.2 : Participation de l'Académie aux travaux d'instances nationales

- Conseil Supérieur de l'Enseignement
- Commission Nationale de Coordination de l'Enseignement Supérieur (CNACES)
- Conseil d'Administration du CNRST
- Commission de réflexion sur une stratégie pour les régions montagneuses (financement de 2 projets de recherche qui s'inscrivent dans le cadre de la politique de développement des zones montagneuses)
- Participation aux travaux du Comité de pilotage du programme INNOVACT qui ont abouti à l'organisation du 2<sup>ème</sup> sommet de l'Innovation.



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

28

## III- Promotion et diffusion de la culture scientifique

Hommage au regretté  
Si Abdelaziz Meziane Belkrih  
pour son rôle dans le développement  
de ces activités

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

27

### Activité III.1 : 5<sup>ème</sup> édition des journées « les jeunes et la science au service du développement » (1/2)

- Organisées du 29 novembre au 04 décembre 2010, dans différentes villes du Royaume en partenariat avec le Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur, de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique et en collaboration avec les Académies Régionales de l'Education et de la Formation.



Club scientifique du Lycée Bab Sahara – Guelmoun



Club scientifique du Lycée Ibn Sina - Rabat

28

### Activité III.1 : 5<sup>ème</sup> édition des journées « les jeunes et la science au service du développement » (2/2)

- L'édition 2010 a été organisée sous le signe de l'année mondiale de la biodiversité :
  - des conférences ont été données par des membres de l'Académie et des personnalités scientifiques invitées,
  - des ateliers ont été animés également par les collègues scientifiques et les académiciens,
  - des expositions, projections scientifiques, rencontres, sorties sur le terrain, visites et observations ont été programmées avec les élèves des collèges et lycées à travers le Royaume.
  - le programme de cette édition a bénéficié de l'appui du Haut Commissariat aux Eaux et Forêts et la Lutte contre la Désertification.
- Environ 10 000 élèves et 200 enseignants ont participé à ces journées.

29

### Activité III.2 : Session ordinaire consacrée au thème : «l'enseignement des sciences»

- Session organisée le 18 mai 2010 en commémoration du 4<sup>ème</sup> anniversaire de l'Académie et en collaboration avec le ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur, de la formation des cadres et de la recherche scientifique
- En présence du Ministre de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur, de la formation des cadres et de la recherche scientifique, de la Secrétaire d'Etat chargée de l'enseignement scolaire et du Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences française, le débat public de la journée a été organisé autour des exposés suivants :
  - «L'enseignement des sciences et des technologies dans le cadre du programme d'urgence», présenté par M. Yousef El Azhari, Directeur du CNPE,
  - «Sciences à l'école», présenté par le Pr. Pierre Encrenaz, membre de l'Académie des Sciences française,
  - Plan d'action de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques en matière d'enseignement des sciences et diffusion de la culture scientifique, présenté par le Pr. Mohammed Belach, Membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques.

Académie Hassanii II des Sciences et Techniques -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

20

### Activité III.3 : Diffusion de la culture scientifique

- Organisation de conférences scientifiques à l'occasion de chaque session plénière, de sessions ordinaires ou de réunions spéciales :
  - Conférence
- Signature de conventions avec un certain nombre d'Académies Régionales d'Education et de Formation (Guelmime Esmara, Chaouia Ouardigha, Souss Massa Draa)
- Parrainage de certains établissements secondaires et création de clubs scientifiques dans certains lycées.



Lycée  
Essatira  
Guelmim



Lycée  
Ibn Sina  
Rabat

Académie Hassanii II des Sciences et Techniques -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

21

### Parrainage de lycées et création de clubs scientifiques

Académie Régionale d'Education et de Formation (AREF)	Lycée parrainé	Montant accordé (KDH)
AREF de la Région Rabat - Sale -Zammour - Zaer	Lycée Ibn Sina - Rabat	260
	Lycée Al Ayoubi - Sale	
AREF de la Région Chouaïa - Ouardgja	Lycée Arrazi - Settat	520
	Lycée Ibn Abdoun - Khourbga	
	Lycée Hassan II - Benslimane	
	Lycée Oulid Htz - Berrechid	
	Lycée Abdelmalek Essabi	
AREF de la Région Gharb – Cherarda – Beni Hsean	Lycée Ibn Khaldoun – El Jadida	130
AREF de la Région Doukkala - Abda	Lycée Bab Sahara	130
AREF de la Région Gueldim - Smara	Lycée Mohamed Abdikarim Khatabi - Nador	130
	Lycée Qualifiant Boumlane Dades-Quarzazte	
AREF de la Région Sous – Massa - Drsa	Lycée Mohammed VI - Quarzazte	520
	Lycée Qualifiant Saïheddine - Tinghir	
	Lycée Qualifiant Sidi Ahmed Benacer - Zagora	
<b>Total</b>		<b>1 690</b>

## IV- Communication et diffusion

## Activité IV.1 : Publications de l'Académie durant l'année 2010

- Actes de la session plénière 2010
- Le Bulletin d'information de l'Académie (N°6 et N°7 spécial)
- La Lettre de l'Académie N°10, 11 et 12
- Journal scientifique (1<sup>er</sup> numéro édité à l'occasion de la session plénière solennelle 2011) de l'Académie «Frontiers in Science and Engineering»



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

24

## Journal de l'Académie

- **Etat d'avancement :**
  - **Aspects "informationnel" (TERMINE)**
  - **Aspects "gestion des articles" :**
    - Auteurs (Inscription/Soumission) : TERMINE
    - Editeurs Associés : TERMINE
    - Reviewers : RAFFINEMENT ET TEST
    - Postage d'articles (Volume et Frascati): TERMINE
  - **5 articles reçus dans les Sciences physiques et chimiques**
  - **2 articles reçus en Modélisation et Sciences de l'ingénieur**
  - **1 article reçu en sciences de l'environnement**

### Recommandations

- Constitution d'une base de données de compétences pour enrichir la Base Reviewers
- Chaque académicien(ne) propose 5 à 10 reviewers potentiels selon un CV modèle
- Information, diffusion, dissémination, attraction d'articles
- Localisation et éventuellement encouragement de conférences internationales pour susciter des articles

Accès : <http://db.ahast.ma/welcome.php>

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

25

Thursday 10 March 2011

Kingdom of Morocco  
  
 Hassan II Academy of Science and Technology

Frontiers in Science and Engineering (FSE)  
 International Journal

Home » FSE » Author subscribe

FSE

- Welcome to FSE
- Editorial board
- Instructions for authors
- Guidelines
- Current issues
- Published papers
- Field of Science and Technology

Login  
 Paper submission

Identification

Title

First name

Last name

Gender

Affiliation

Address

Country

E-mail

Password

Retype Password

## Activité IV.2 : Autres publications

- Conférences données dans le cadre des journées «les jeunes et la science» (édition 2010)
- Ouvrage scientifique «sciences et enjeux de développement», édité en commémoration du 4<sup>ème</sup> anniversaire de l'installation de l'Académie par Sa Majesté Le Roi
- Actualisation du site Web de l'Académie  
[www.academie.hassan2.sciences.ma](http://www.academie.hassan2.sciences.ma)

## V- Coopération et partenariat

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

28

### Activité V.1 : Coopération bilatérale

MM. Yousof Khan et Sameh Houssein, membres de la Banque Islamique du Développement, le 28 octobre 2010 reçus à l'Académie.



Pr. André Syrota, Président Directeur Général de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM - France), le 29 octobre 2010.

=> Convention INSERM - Académie



Délégation de l'Académie Nationale des Sciences et Techniques du Sénégal, le 2 novembre 2010.

=> Accord de principe pour signature d'une convention bilatérale.



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

29

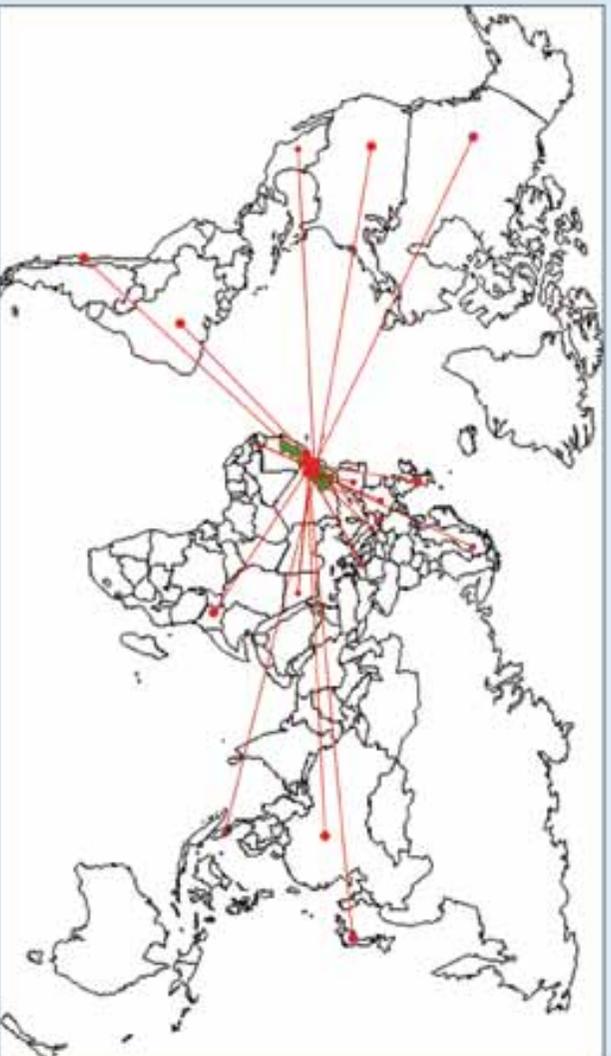
## Activité V.2 : Coopération multilatérale

Lieu	Date	Résultats
Genève - Suisse	23 juillet 2010	Mission de travail au CERN et rencontre avec le DG du CERN ; Signature de la Convention CERN - Académie
Dakar - Sénégal	15 - 18 septembre 2010	Participation aux travaux de l'atelier sur la sensibilisation à la création des Académies des Sciences dans les pays francophones de l'Afrique de l'ouest et du centre.
Londres - Angleterre	Janvier 2010	Réunion de l'A.G. de l'IAP sur la biodiversité
Hyderabad - Inde	16-24 octobre 2010	Participation aux travaux de l'Assemblée Générale de la TWAS
Cap Tson - Afrique du Sud	09-14 novembre 2010	Participation aux travaux de l'Assemblée Générale du MASAC
Paris - France	26-29 janvier 2011	Participation au lancement de l'année internationale de la chimie à l'Unesco

Académie Haïtienne II des Sciences et Techniques -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

40

## Partenariat international



## Autres Activités

1- Déménagement au nouveau siège  
(juin 2010)  
en cours : aménagement et équipement  
du siège



## 2- Ressources humaines

Recrutement de 2 cadres et d'un technicien  
Aujourd'hui, le personnel de l'administration de l'Académie s'élève à 33 personnes dont 16 cadres supérieurs.



Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

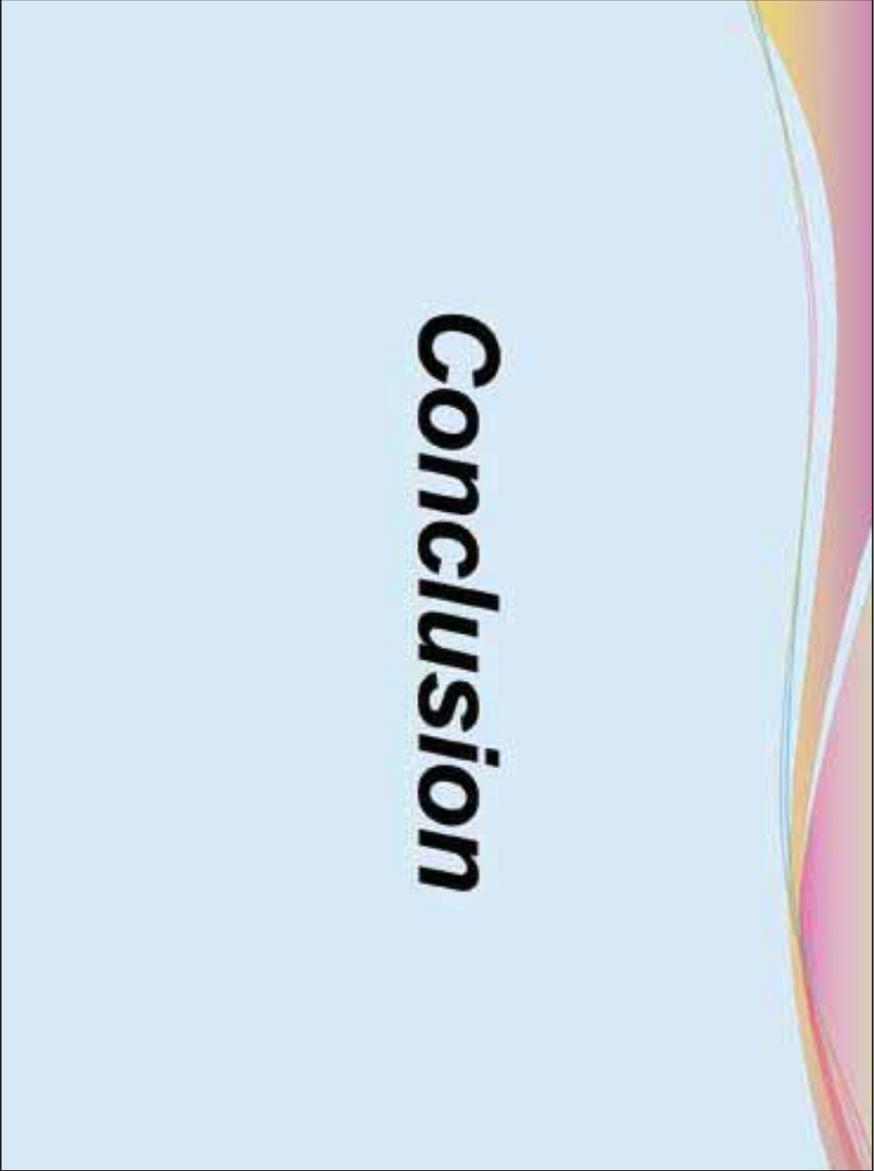
42

## 3. Budget de l'Académie

Depenses	2006 (DH)	2007 (DH)	2008 (DH)	2009 (DH)	2010 (DH)
Fonctionnement	7 452 000,00	8 775 000,00	5 294 222,09	6 374 613,60	7 949 527,04
Équipement	2 489 000,00	8 500 500,00	39 789 068,75	38 562 434,96	20 526 429,31
<b>TOTAL</b>	<b>9 921 000,00</b>	<b>17 275 500,00</b>	<b>45 083 068,75</b>	<b>44 937 048,56</b>	<b>28 475 956,35</b>
Coût Session inaugurale mai 2006	2 238 000,00	-	-	-	-
Coût Session plénière	-	1 810 000,00	1 705 969,00	1 062 229,86	1 260 354,35
Coût Journée d'étude	-	-	58 808,00	13 800,60	-
Coût Sessions ordinaires	-	510 000,00	216 421,00	58 403,00	132 808,44
Conventions de recherche	-	1 384 000,00	7 481 649,00	7 359 290,00	3 474 828,37
Soutien aux manifestations scientifiques	-	143 000,00	188 625,00	271 051,91	99 000,00

Académie Hassan II des Sciences et Technologies -  
Session plénière 2011 - Rapport d'activité

43



# ***Conclusion***



## COMPTE RENDU DE LA SESSION PLENIERE 2011

Mercredi 16 mars 2011 (matin)  
Cérémonie et séance d'ouverture

Le mercredi 16 mars 2011 à 09h, au siège de l'Académie à Rabat, l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques a procédé à l'ouverture de sa sixième session plénière solennelle annuelle, en présence des académiciens et des personnalités invitées; à la séance d'ouverture étaient notamment présents plusieurs ministres (Industrie, commerce, et nouvelles technologies, communication et porte parole du gouvernement, affaires économiques et générales, relations avec le Parlement, développement territorial), le Président du Conseil Economique et Social, le Secrétaire Général de la même institution, les Présidents d'université, les doyens et les directeurs d'établissements...

Au début de la cérémonie, le Secrétaire perpétuel de l'Académie, le Pr. Omar Fassi-Fehri, a pris la parole pour rappeler que la session plénière solennelle se tient juste une semaine après le Discours historique prononcé le mercredi 9 mars par Sa Majesté le Roi Mohammed VI, que Dieu l'assiste, annonçant une réforme constitutionnelle de grande envergure, résolument tournée vers l'avenir, et renforçant le Maroc, davantage encore, dans sa volonté d'assurer le bien être de ses citoyens dans un pays de liberté, de démocratie et d'État de droit. Il a également rappelé le thème scientifique général retenu pour cette session : «la chimie face aux enjeux du développement durable», et a souligné le rôle de la chimie dans le progrès social, économique et environnemental. Il a aussi passé en revue les principales actions menées par l'Académie durant l'année 2010.

Après l'allocution du Secrétaire perpétuel, le Pr. Jean-Jacques Bonnet, Membre associé de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Professeur Émérite de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, a présenté le programme de la session plénière.

Quatre exposés introductifs furent présentés à la cérémonie d'ouverture, dans le cadre du thème de la session par :

- Mr. Ahmed Réda Chami, Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies, sur l'industrie chimique au Maroc et sur la stratégie sectorielle en matière de chimie,
- Pr. Marc Fontecave, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France, qui a donné une conférence intitulée «du soleil et de l'eau à l'hydrogène : nouveaux photocatalyseurs pour les électrolyseurs et les piles à combustible»,
- Pr. Mostapha Bousmina, Chancelier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, sur «récents développements de la chimie et défis futurs»,
- Pr. Mahfoud Ziyad, Membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Professeur à l'Université Mohammed V - Agdal, Rabat, qui a fait une présentation intitulée «rôle de la catalyse dans la valorisation des produits pour l'énergie».

A l'issue de la cérémonie d'ouverture, l'Académie a procédé à l'élection de Mr. Ahmed El Hassani comme directeur des séances, en remplacement de Mr. Driss Aboutajeddine dont le mandat est venu à expiration.

#### Mercredi 16 mars 2011 (après midi)

Premier Panel scientifique sur :

#### «Chimie verte et développement durable»

Le mercredi après midi, l'Académie a poursuivi ses travaux dans le cadre d'un panel, dont le thème «*chimie verte et développement durable*», a été animé et modéré par le Pr. Tjiani Bounahmidi, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, au cours duquel trois exposés furent présentés : l'un sur «*Apport de la chimie et du génie des procédés au développement durable*», présenté par le Pr. J. Pierre Dal Pont, Président de la Société de Génie des Procédés (France), le second sur «*L'industrie chimique des engrais, du textile et du cuivre au Maroc : Enjeux environnementaux*», présenté par le Pr. Omar Assobhei, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Professeur à l'Université Chouaib Doukkali, El Jadida (Maroc) et le troisième sur «*Dégradation des polluants organiques via des supports phosphatés*» présenté par le Pr. Saïd Sebt, Professeur à l'Université Hassan II, Mohammedia (Maroc).

#### Deuxième Panel scientifique sur :

#### «Chimie et santé»

Après la pause café, l'Académie a poursuivi ses travaux par un second panel, sur le thème «*chimie et santé*», qui fut animé et modéré par le Pr. Taieb Chkili, membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Au cours de ce panel, trois communications furent présentées :

- «*Les dendrimères phosphorés et leurs applications: illustration de l'apport de la chimie en biomédecine et science des matériaux*» par le Pr. Jean Pierre Majoral, Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Toulouse (France),
- «*La chimie hétérocyclique et ses applications médicales*», par le Pr. El Mokhtar Essassi, membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques,
- «*Nouvelle approche thérapeutique dans le traitement de la maladie d'Alzheimer*» par le Dr. Bernard Meunier, Président Directeur Général de PALUMED, membre de l'Académie des Sciences (France).

#### Jendredi 17 mars 2011 (matin)

Troisième Panel scientifique sur :

#### «Chimie et industrie : exemples de la France, de l'Allemagne et du Maroc»

La matinée du jeudi 17 mars 2011 fut consacrée au panel sur le thème «Chimie et industrie : exemples de la France, de l'Allemagne et du Maroc», animé et modéré par le Pr. Jean-Jacques Bonnet, membre associé, et au cours duquel six exposés furent présentés respectivement par :

- Dr. Hervé Bernard, Administrateur Général Adjoint du CEA (France) : «*Chimie Française : Faits et défis*»,

- Pr. Gérard Férey, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur émérite de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (France) : «*Matériaux poreux et environnement*»,
- Michael Dröschner, Président de la Société Allemande de Chimie, Directeur du Comité de l'IUPAC chargé de Chimie et Industrie : «*German chemistry : Facts and Challenges*»,
- Dr. Mohamed Smani, Directeur de R&D Maroc (Maroc) : «*État de la chimie au Maroc : Recherche académique et monde industriel*»,
- Dr. Abdelaali Kosseir, Directeur R&D, OCP (Office Chérifien des Phosphates, Maroc) : «*Le rôle de la R&D dans le développement futur de l'industrie des phosphates*»,
- Dr. El Moutaouikil El Baraka, OCP (Office Chérifien des Phosphates, Maroc) : «*Le rôle de l'industrie des phosphates dans le développement du secteur de la chimie au Maroc*».

Une discussion a suivi ces exposés, animée principalement par le modérateur Jean-Jacques Bonnet et M. Ismail Akalay, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, qui était chargé d'apporter un point de vue critique aux thèses présentées par les panélistes.

#### Jeudi 17 mars 2011 (après-midi)

##### Séance sur «Modélisation et synthèse en chimie»

La deuxième séance du jeudi 17 mars 2011 (après midi) a été consacrée au thème «Modélisation et synthèse en chimie». Six communications furent présentées :

- “*Computational Chemistry*” par Pr. Berend Smit, professeur à l'Université de Californie, Berkeley (USA),
- «*Le rôle de la modélisation mathématique dans le développement de médicaments*» par Pr. Taib Ziad, professeur à l'Université Göteborg (Suède),
- «*Modélisation et simulations pour la conception de nouvelles molécules fonctionnelles*» par Pr. Najia Komha, professeur à l'Université Mohamed V-Agdal, Rabat (Maroc),
- «*Modélisation des nanostructures carbonées*» par Pr. Abdelali Rahmani, professeur à l'Université Moulay Ismail, Meknès (Maroc),
- «*Caractérisation de mortiers de ciments Portland colorés par des oxydes minéraux*» par Pr. Ali Boukhari, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Professeur à l'Université Ibn Tofail, Kenitra (Maroc),
- «*Développement de matériaux polymères biosourcés pour des applications à haute valeur ajoutée*» par Pr. Abderrahim Mazouz, membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon (France).

**Vendredi 18 mars 2011 (matin)**  
**Rapport d'activités au cours de l'année 2010**

Le vendredi 18 mars (matin), le Secrétaire Perpétuel de l'Académie a présenté le rapport d'activité de l'Académie durant l'année 2010.

Rappelant au début de son rapport les missions de l'Académie que lui confère le Dahir de sa création, le Secrétaire perpétuel a passé en revue les différentes actions menées au cours de l'année 2010 par l'Académie Hassan II :

- en matière de promotion et développement de la recherche scientifique et technologique par :
  - ÿ le suivi des projets de recherche financés dans le cadre de l'appel d'offre 2007-2008 qui ont donné lieu jusqu'à présent à 46 publications dans des revues internationales, 29 doctorats setenus ainsi que 88 Masters,
  - ÿ l'évaluation des projets de l'appel d'offres 2010 : les résultats seront annoncés incessamment,
  - ÿ le soutien aux manifestations scientifiques : 25 manifestations soutenues et création au sein de la commission des travaux d'un comité chargé d'étudier les demandes de soutien aux manifestations,
  - ÿ la subvention accordée au laboratoire des procédés de séparation de la Faculté des Sciences de Kenitra pour l'acquisition d'un pilote industriel d'ultrafiltration et de microfiltration,
  - ÿ l'attribution d'une bourse d'excellence à un doctorant travaillant sur le projet ATLAS dans le cadre du projet LHC (Large Hadronic Collider) au CERN à Genève,
  - ÿ l'attribution des allocations d'excellence à huit lauréats du concours général en sciences et techniques, organisé pour les meilleurs bacheliers du baccalauréat 2010 dans les filières scientifiques et techniques, dans le cadre de la convention de partenariat signée entre l'Académie et le Ministère de l'Éducation Nationale (18 mai 2010).
- en matière de politique de développement de la recherche scientifique et technologique par :
  - ÿ l'organisation de la session ordinaire sur le thème «ingénierie marocaine : enjeux et stratégie de développement», avec la participation du ministère de l'industrie, du commerce et des nouvelles technologies et du ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur, de la formation des cadres et de la recherche scientifique,
  - ÿ la participation de l'Académie aux travaux d'instances nationales (CNACES, CA du CNRST, Comité de pilotage d'INNOV'ACT...).
- en matière de promotion de la diffusion de la culture scientifique par :
  - ÿ l'organisation des journées «les jeunes et la science au service du développement», édition 2010 sur le thème «Biodiversité»,

Y l'organisation d'une session ordinaire consacrée au thème «l'enseignement des sciences» et commémoration du 4<sup>ème</sup> anniversaire de l'installation de l'Académie par Sa Majesté le Roi Mohammed VI que Dieu Le garde,

Y la diffusion des publications de l'Académie (Actes de la session plénière 2010, Bulletin n° 6 de l'Académie, Lettres numéros 10, 11 et 12 de l'Académie et le Journal scientifique de l'Académie n°1 «Frontiers in Science and Engineering».

- sur le plan international, développement de la présence de l'Académie et renforcement des liens de coopération bilatérale et multilatérale (participation aux assemblées générales de l'IAP à Londres, de la TWAS en Inde à Hyderabad, aux réunions du NASAC au Kenya, Afrique du Sud et au Sénégal.

Après cette présentation, les académiciens purent entamer une large discussion qui a permis de dégager un certain nombre de recommandations :

- renforcer la présence et le rayonnement de l'Académie dans le paysage scientifique national et international,
- reprendre le document de l'Académie intitulé «pour une relance de la recherche scientifique et technique au service du développement du Maroc», pour mettre en œuvre les recommandations contenues dans ce document et actualiser les données concernant les indicateurs scientifiques et technologiques nationaux,
- alléger le programme de la session plénière, réduire le temps des exposés, privilégier l'interdisciplinarité et faire intervenir le maximum de collègues,
- organiser des stands, des posters et des tables rondes au cours de la session plénière, et encourager les jeunes chercheurs à présenter leurs travaux au cours de la session plénière,
- faire impliquer les chercheurs dans les activités de l'Académie par le biais des collèges scientifiques en organisant des rencontres scientifiques thématiques,
- organiser une session ordinaire dédiée spécialement à la question des ressources humaines scientifiques et techniques (au Maroc),
- établir une liste d'experts à qui l'Académie peut faire appel pour évaluer les projets de recherche soumis à l'Académie, et s'interdire de les faire évaluer par des académiciens impliqués dans ces projets,
- réfléchir sur les questions de l'éthique et de la sécurité en science dans notre pays et susciter un débat responsable sur ces questions.

**Vendredi 18 mars 2011 (après-midi)**

**Réunion des Collèges Scientifiques**

**Renouvellement des instances de l'Académie**

Le vendredi après midi, l'Académie a poursuivi ses travaux à huit clos. Au début de la séance, suite à un bref débat sur la question du respect de certaines modalités prévues dans la loi de création de l'Académie, particulièrement la durée de certains mandats, un consensus s'est dégagé préconisant d'appliquer avec souplesse de telles modalités.

Suite à la réunion des collèges scientifiques, chaque directeur de collège a présenté le bilan des activités de l'année 2010 et les grandes lignes du plan d'action 2011.

Les Directeurs et co-directeurs des collèges jusqu'à la prochaine session plénière solennelle sont :

• **Collège des Sciences et techniques du vivant**

- *Directeur* : Albert Sasson
- *Co-directeur* : Rajjae El Aouad

• **Collège des Sciences et Techniques de l'environnement, de la terre et de la mer**

- *Directeur* : Ahmed El Hassani
- *Co-directeur* : Mohammed Jellali

• **Collège des Sciences physiques et chimiques**

- *Directeur* : El Mokhtar Essassi
- *Co-directeur* : Hassan Saidi

• **Collège des Sciences de la modélisation et de l'information**

- *Directeur* : Youssef Oukraine
- *Co-directeur* : Abdelmalek Azizi

• **Collège Ingénierie, Transfert et Innovation technologiques**

- *Directeur* : Mahfoud Ziyad
- *Co-directeur* : Ali Boukhari

• **Collège des Etudes stratégiques et Développement économique**

- *Directeur* : Nouredine El Aoufi
- *Co-directeur* : Mohammed Berriane

Les académiciens ont reconduit les anciens membres du Conseil de l'Académie et les membres de la Commission des Travaux dans leur mandat.

**Membres du Conseil de l'Académie :**

- Omar Fassi-Fehri, Secrétaire perpétuel
- Mostapha Bousmina, Chancelier
- Ahmed El Hassani, Directeur des séances
- Youssef Oukraine
- Albert Sasson

**Membres de la Commission des Travaux :**

- Omar Fassi-Fehri, Secrétaire perpétuel
- Mostapha Bousmina, Chancelier
- Ahmed El Hassani, Directeur des séances
- Mohammed Ait Kadi
- Rachid Benmokhtar Benabdellah
- Taib Chkili
- El Mokhtar Essassi
- Malik Ghellab
- Driss Ouazar
- Philippe Tanguy

### Séance de clôture

Monsieur le Secrétaire perpétuel a repris la parole pour dégager les principales conclusions que l'on peut tirer de la session, en insistant sur sa richesse scientifique et la qualité des interventions et débats; il a également rappelé quelques chantiers essentiels qui attendent l'Académie durant l'année 2011 :

- *assurer la régularité de la parution (deux fois par an) du journal scientifique de l'Académie «frontiers in science and engineering»;*
- *renforcer les relations de partenariat bilatéral et multilatéral et finaliser un certain nombre de conventions;*
- *sur le plan international, concrétiser l'adhésion à l'ICSU (The International Council for Science);*
- *assurer une suite au document réalisé en 2009 sur l'état de la science au Maroc, intitulé «Pour une relance de la recherche scientifique et technique au service du développement», en faisant un état des lieux dans chaque discipline et en continuant la réflexion sur les questions qui se posent à tout le système (ressources humaines, statut de l'enseignant-chercheur et du chercheur, gestion financière, enseignement des sciences, centres d'excellence, .... );*
- *préparer les journées les «jeunes et la science» (édition 2011) sur le thème de la chimie;*
- *programmer au moins un séminaire scientifique par mois en liaison avec les plans d'action des différents collèges;*
- *créer un comité chargé de faire des propositions concernant l'organisation de la bibliothèque de l'Académie et en particulier en ce qui concerne les nouvelles acquisitions et le fonds documentaire;*
- *faire avancer le projet de création d'une cité des sciences, en reprenant contact avec les différents partenaires de l'Académie et en commençant par développer le concept de musée des sciences au niveau des académies régionales;*
- *développer, dans le cadre de la collaboration entre l'Académie et le Ministère de l'Éducation Nationale, le programme concernant l'enseignement des sciences;*
- *solder l'appel d'offres 2007-2008 et démarrer le 2<sup>ème</sup> appel d'offres 2011.*

La clôture des travaux est intervenue à l'issue de cette séance au cours de laquelle l'ensemble des académiciens ont adopté un message de loyauté, de déférence et de gratitude adressé à Sa Majesté le Roi Mohammed VI -que Dieu L'assiste et Le protège- pour Sa Haute Sollicitude à l'égard de l'ensemble de la communauté scientifique marocaine.



## “La chimie face aux enjeux du développement durable”

### Note de synthèse & conclusions

#### sur les travaux de la session plénière solennelle 2011

#### Panel I : «Chimie verte et développement durable»

Ce panel, modéré par Pr. Tijani Bounahmidi, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques et professeur à l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, a comporté trois présentations, de 30 mn chacune, suivies d'un débat d'une trentaine de minutes, qui sont :

- «*Apport de la chimie et du génie des procédés au développement durable*» par **M. Jean Pierre Dal Pont**, Président de la Société Française du Génie des Procédés, France.
- «*Enjeux environnementaux de l'Agrochimie au Maroc*» par **Pr. Omar Assobhei**, membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, professeur à l'Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc.
- «*Moroccan phosphate: a clean catalyst for sustainable development* par **Pr. Said Sebti**, professeur à l'Université Hassan II, Mohammedia, Casablanca, Maroc.

#### 1. Apport de la Chimie et du Génie des Procédés au développement durable (Dr. Dal Pont)

Dr. Dal Pont a commencé sa conférence en présentant les principaux problèmes actuels de l'humanité relevés lors des travaux de la cérémonie d'ouverture de l'année internationale de la chimie, organisée par l'UNESCO à Paris les 27 et 28 janvier 2011 : l'eau, l'énergie, la pression sur l'environnement due à l'accroissement de la démographie, les perturbations dont le réchauffement climatique, les mégalo-pôles et l'épuisement des ressources fossiles. L'acuité de ces problèmes peut être illustrée par le rythme de la consommation mondiale qui équivaut à 1,7 fois la production de la planète terre. Ce constat exige la remise en question des pratiques actuelles et appelle à l'élaboration d'un nouveau mode de développement, celui du développement durable.

##### 1.1. Naissance d'une prise de conscience internationale

Dr. Dal Pont a ensuite rappelé la définition du développement durable en se basant sur le triangle équilatéral, utilisé dans la littérature Anglo-Saxonne, dont les trois sommets constituent chacun l'une des trois cibles principales du développement durable : **People (société)**, **Profit (économie)** et **Planet (environnement)** (3P). Les pratiques du développement durable (DD) devraient permettre de trouver un compromis pour satisfaire au mieux possible les exigences des 3P simultanément : un développement socialement soutenable, économiquement viable et écologiquement acceptable. Autrement dit, le point de fonctionnement du DD ne doit pas se situer à l'un des sommets du triangle mais à l'intérieur de celui-ci comme représenté par la figure ci-dessous.

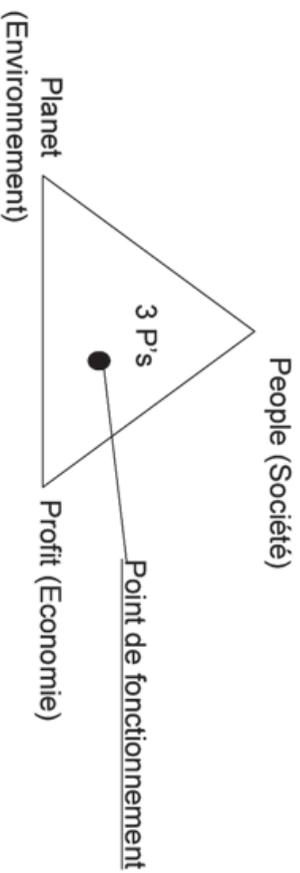


Figure 1 : Principes du Développement Durable

Le développement du concept du DD est une conséquence d'une prise de conscience internationale illustrée notamment par les travaux de Rachel Carson (1907-1964) dont «The Sea around us» (1951) et «Silent Spring» (1962).

Cette prise de conscience s'est accentuée avec le temps et a contribué au développement des méthodologies et des principes susceptibles de mettre en œuvre le concept du DD. C'est ainsi que les principes de «Green Chemistry» et «Green Engineering» ont vu le jour à l'initiative de l'American Chemical Society et de l'American Institute of Chemical Engineers en 1993 et 2004, respectivement. Des principes analogues se sont développés à travers la planète qui est un monde fini où il n'existe plus de barrières à la communication, aux échanges et à la pollution. De même, une nouvelle vision de l'entreprise est née. Elle vise à répondre aux besoins de ses «Stakeholders» qui ne se limitent plus à la maximisation du profit.

### 1.2. Chimie - Génie des procédés et développement durable : les acquis

Après avoir souligné l'importance de la chimie pour toutes les activités humaines, scientifiques et industrielles, il a regretté l'amalgame fait par l'opinion publique entre la chimie, en tant que science, et ses produits et usines auxquels une image négative est associée en tant que source de pollution de l'environnement et de risques pour la sécurité et l'hygiène. Il n'en reste pas moins que «la chimie est la mère de toutes les sciences» et que «l'industrie chimique est la mère de toutes les industries».

Grâce au Génie des Procédés qui constitue une extension des méthodes du Génie Chimique à toutes les industries de transformation de la matière et de l'énergie, le processus d'industrialisation des produits chimiques est de plus en plus maîtrisé à tel point que les industries des procédés sont devenues parmi les industries les plus sûres avec moins d'1 accident pour un million d'heures de fonctionnement, alors que ce taux de fréquence était de 25 il y a une dizaine d'années environ.

Le processus d'industrialisation comporte plusieurs étapes schématisées sur la figure suivante :

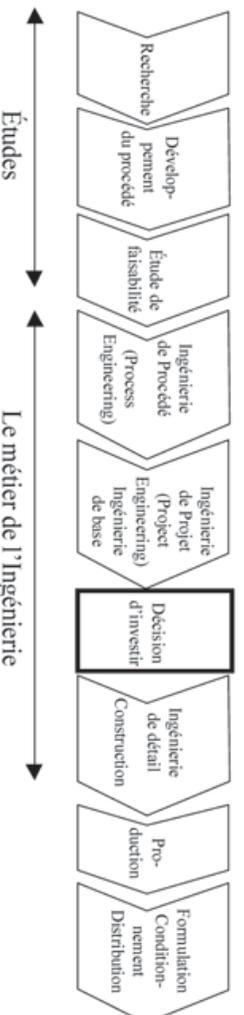


Figure 2 : Processus d'industrialisation

La maîtrise de ce processus est acquise grâce à un ensemble d'outils et méthodes développées et/ou mises en œuvre par le Génie des Procédés durant les cinquante dernières années :

- Le Management de Projet, institutionnalisé aux Etats-Unis dans les années 1960,
- Le PERT (Program Evaluation and Review Technique), utilisé dès 1957,
- Le PMI (Project Management Institute), fondé en 1969,
- Les méthodes d'assurance sécurité mises en place à partir des années 1970 (la méthode HAZOP a été développée en 1965 par ICI),
- Les techniques d'amélioration continue,
- Les systèmes de management de qualité,
- Les systèmes de management de sécurité,
- l'ergonomie,
- les méthodes d'économie d'énergie,
- Les méthodes de protection de l'environnement.

### 1.3. Préparer demain

Après cette description des méthodes et outils du Génie des Procédés déjà mis en œuvre pour les besoins du DD et les performances atteintes dans ce domaine, Dr. Dal Pont a présenté ce que la Chimie et le Génie des Procédés sont en train de mettre en place pour relever les défis en la matière, décrits plus haut.

Ainsi, il a souligné l'importance de bien mettre en application les outils de management qui sont devenus classiques pour les différentes phases du processus d'industrialisation dont la Systémique, l'Analyse de la Valeur notamment l'Analyse Fonctionnelle et l'Analyse Pareto.

Les outils et méthodes plus spécifiques au Génie des Procédés doivent être aussi mis en œuvre : Le Management de projet, la modélisation et la simulation, la notion de barrière en sécurité, l'intégration des concepts de la FMDS (fiabilité, maintenabilité, disponibilité, sécurité) et l'évaluation des projets de recherche en amont.

En vue d'un processus d'industrialisation respectueux des principes du DD, des outils et méthodes appropriées doivent être appliquées aux différentes phases de ce processus et ce, depuis la phase de recherche pour la synthèse d'un nouveau produit, jusqu'à la fin du cycle de vie de celui-ci.

Les techniques de l'analyse de la valeur, de l'analyse fonctionnelle et d'évaluation de projets de recherche couplées aux principes de chimie verte (Green Chemistry) seront mises en œuvre pour élaborer, lors de la phase-recherche, un produit à valeur d'usage susceptible de permettre un développement industriel durable.

Ces mêmes méthodes, combinées aux principes de l'ingénierie verte (Green Engineering), aux autres techniques de Management et de Génie des procédés précitées peuvent être employées dans le développement du procédé. Ces méthodes ainsi que d'autres dont l'analyse du cycle de vie seront appliquées aux autres phases du processus d'industrialisation susmentionné.

Pour la préparation de demain, Dr. Dal Pont a mentionné l'action SusChem initiée en 2004 par la Commission Européenne pour mettre la chimie au service du DD. La déclinaison de cette action au niveau de la France est menée par SusChem-France qui s'est fixée pour objectif de " placer la chimie au cœur de l'innovation en tant que fournisseur de

solutions face aux enjeux sociétaux et environnementaux” (Paul-Joël Derian, Chairman de SusChem). **Huit grands axes** ont été privilégiés :

- Matières premières renouvelables-biosourcées (carbone renouvelable)
- Chimie et recyclage,
- Matériaux avancés,
- Chimie et énergie (stockage, nouveaux matériaux),
- Procédés Eco-efficients (méthode d'ingénierie, référentiels),
- Analyse, évaluation des impacts (Toxicologie - Ecotoxicologie),
- Eco conception (ACV),
- Innovation.

La préparation de demain passe aussi par une nouvelle ingénierie de l'usine de demain ou du futur. Pour ce faire, il faudra tenir compte de la typologie des outils industriels et des projets : Industries de procédé, Industries manufacturières, continu, discontinu, mono-produit, multi-produits, taille, secteurs d'activité (Bio, Industrie minière ), Projets de quelques kilo euros au milliard d'euros. Comme il faudra aussi que l'outil de production soit conçu en respectant les principes de l'ingénierie verte et être au service de la société tout en étant modulable, recyclable, flexible, voir transportable,... Il y a donc lieu de mettre en place une écologie industrielle qui réconcilie l'homme, la nature et les outils de production.

La préparation de demain nécessite aussi de reconsidérer le concept de l'entreprise tel qu'il est encore actuellement appliqué dans la majorité des cas : celui basé sur les modèles inspirés de ceux issus de la révolution industrielle et développés par Frederick Taylor, Henri Fayol, Henry Ford, Thomas A. Edison et Toyota, entre autres. L'entreprise de demain devra intégrer le concept du DD dans sa stratégie, être socialement responsable, fournir des solutions plutôt que des produits et ce, en développant de nouvelles relations avec ses clients, et être adepte du progrès continu en appliquant des méthodes appropriées.

Enfin, préparer demain doit aussi se traduire en une adaptation de la société aux besoins en changements, définis plus haut, et qui font des systèmes de production des systèmes complexes constitués d'éléments fortement interconnectés où le bon management des savoirs et technologies joue un rôle clé dans leur gestion efficace à travers le développement de nouvelles techniques et de nouveaux métiers qui intègrent la connaissance de l'homme et de la nature. Ce qui rend indispensable l'intégration des Sciences Humaines et Sociales et des Sciences de la Terre aux cursus de formation d'ingénieurs.

Dr. Dal Pont a fini son exposé en citant Thomas Alva Edison : “chemistry is our future” et le futur aujourd'hui c'est déjà demain.

## **2. Enjeux environnementaux de l'agrochimie au Maroc (Pr. Assobhei)**

L'exposé du Pr. Assobhei traite de la durabilité de l'agriculture, en général, et de la durabilité des produits chimiques utilisés dans ce secteur d'activité, en particulier.

Globalement, cet exposé présente les principaux axes suivants : l'importance et la durabilité de l'industrie chimique, la durabilité de l'agriculture, la durabilité des pesticides et des engrais inorganiques utilisés dans l'agriculture et enfin quelques exemples montrant l'apport des Biotechnologies à l'amélioration de la durabilité de l'agriculture.

### **2.1. Durabilité de l'industrie chimique**

Pr. Assobhei a commencé son exposé par une définition de la durabilité industrielle : une industrie est durable si elle est économiquement viable, compatible avec l'environnement et socialement responsable. La durabilité industrielle exige des produits plus durables et moins toxiques, facilement recyclables et biodégradables, dérivés autant que possible de ressources renouvelables ne générant pas ou peu de gaz à effet de serre et utilisant des procédés de production soutenables.

Par procédé de production soutenable, Pr. Assobhei entend un procédé plus profitable parce qu'il permet d'éviter le gaspillage des ressources et de l'énergie, ayant un impact minimal sur l'environnement (GES et polluants), permettant une utilisation plus efficace et plus importante des ressources renouvelables et diminuant la dépendance des ressources non renouvelables.

Une fois posées ces définitions, Pr. Assobhei a mis en exergue le rôle important joué par la chimie dans la civilisation humaine actuelle. Il a présenté des statistiques datant du début de ce siècle pour illustrer cette importance en terme de nombre de produits chimiques commercialisés et de la taille du marché de l'industrie chimique qui représentait deux fois la taille du marché des télécom et qui se classait, en tant qu'industrie manufacturière, seconde après l'industrie automobile. Cependant, l'industrie chimique présente des risques non moins importants illustrés par Pr. Assobhei à l'aide de statistiques datant de 2002 (exposition à certaines substances toxiques : 340 000 décès par an; empoisonnement aux pesticides : trois millions d'intoxications aiguës graves par an et 220 000 décès par an).

Ces risques qui affectent surtout les pauvres et les enfants, sont dus au caractère non durable de l'industrie chimique : utilisation excessive des ressources énergétiques non renouvelables dans des procédés de fabrication préjudiciables à l'environnement, pouvant présenter un danger, générateurs de produits toxiques et de déchets difficilement recyclables et dégradables après leur cycle de vie. Cet handicap de manque de durabilité met l'industrie chimique au banc d'accusation, la poussant à fournir des efforts constants en faveur de solutions vertes. Pr. Assobhei souligne l'importance du potentiel des biotechnologies pour l'élaboration de telles solutions.

### **2.2. Durabilité de l'agriculture**

Pr. Assobhei a présenté ensuite les enjeux de l'agriculture dont l'un des défis essentiels est de nourrir une population à démographie galopante estimée à 8 milliards à l'horizon 2030. La révolution verte (1944-1970) développée dans ce sens a donné lieu à une agriculture productiviste intensive caractérisée par un accroissement spectaculaire de la productivité et ce, grâce à la mise au point, l'intensification et l'utilisation de variétés de céréales à hauts potentiels de rendements (blé, riz...), à l'utilisation d'engrais minéraux et de produits phytosanitaires, à la mécanisation et à l'irrigation.

Les modes de production agricole adoptés pour la révolution verte ont eu des conséquences écologiques néfastes : salinisation, désertification et érosion des sols, pollution importante de l'environnement, contribution à la diminution de la biodiversité, utilisation excessive de l'énergie fossile et de l'eau, impact sur la santé et la qualité nutritionnelle des aliments. Ces modes de production non durables devraient être remplacés par des modes donnant lieu à une agriculture raisonnée et de qualité permettant d'améliorer et de soutenir des hauts rendements agricoles, d'améliorer les semences de la révolution verte, à forte dépendance des engrais et pesticides, et de préserver l'environnement, les ressources naturelles et la qualité des produits.

### 2.3. Durabilité des produits agrochimiques

Pr. Assobhei a traité de la durabilité des pesticides et des engrais. Après avoir dressé des statistiques sur l'usage et l'importance commerciale de ces deux familles de produits, il a présenté les principaux produits de chacune de ces deux familles ainsi que leurs caractéristiques et leurs impacts écologiques. Ci-après les éléments saillants pour les pesticides et les engrais, successivement.

#### 2.3.1. Les pesticides

La valeur commerciale des pesticides consommés annuellement est de 1,6 milliard de dollars (données 2002). La France qui en est le premier exportateur mondial en est le deuxième consommateur avec 100.000 tonnes par an. Le Maroc en importe 9000 tonnes par an dont 50% environ sont utilisées pour les cultures maraîchères et agrumes, le reste est employé pour les autres usages agricoles (protection des autres cultures, de la forêt et lutte contre les moineaux, les rongeurs et le criquet pèlerin), la santé publique (désinfection, désinsectisation et dératisation) et la santé animale (hygiène des locaux et protection des animaux contre certains insectes). Ces différentes statistiques sont relatives à l'année 2002.

Au Maroc, des études d'impact des insecticides sur l'environnement, quoique rares, permettent de mettre en évidence un impact important sur l'environnement : ils constituent la deuxième cause d'intoxication au Maroc, soit 2179 cas d'intoxications entre 1995 et 1999, ce qui représente 8% du total des cas recensés, avec un taux de mortalité élevé (2,8% du total des mortalités par intoxication)

0,5 à 1% des produits phytosanitaires rejoignent les cours d'eau au niveau du Gharb.

En France, des études montrent que :

- 20% de la population française consomme une eau de boisson dont la teneur en pesticides dépasse les normes ;
- 91% des points contrôlés dans les eaux de rivière sont contaminés et ce pourcentage est de 55% pour les eaux souterraines;
- 54 % des échantillons de fruits et légumes sont pollués par les pesticides (la moyenne européenne étant de 36 %);
- 25 à 75% des pesticides épanchés s'évaporent et se retrouvent dans l'air et l'eau et font le tour de la planète;

Tout adulte européen a accumulé entre 300 et 500 produits chimiques industriels.

#### 2.3.2. Les engrais

Pour augmenter la production végétale d'environ 30 à 80%, plusieurs millions de tonnes d'engrais sont utilisés annuellement dans le monde fournissant des nutriments aux plantes ou modifiant la fertilité du sol ou, encore, corrigeant les facteurs limitant les rendements.

Globalement, il existe deux grandes familles d'engrais : les engrais organiques, composés de matière organique végétale ou animale, et les engrais inorganiques, composés de produits chimiques synthétiques et/ou de minéraux. Ils fournissent, dans des proportions variables : les 3 macronutriments primaires (N, P et K), les 3 macronutriments secondaires (Ca, S et Mg) et les micronutriments (B, Cl, Mn, fer, Zn, Cu, Mo et Se).

Le tableau suivant indique le degré d'utilisation des engrais inorganiques dans les pays développés et en développement, en 1961 et 2000 (FAO, 2003).

	Kg / hectare de terre arable en 1961	Kg / hectare de terre arable en 2000
Monde (Moyenne)	23,5	100,9
Pays développés	40,4	80,5
Pays en VD	6,2	118,7

Les engrais apportant les trois nutriments principaux (N, P, K) constituent une bonne part de la consommation mondiale en engrais. Le tableau suivant indique la place du Maroc par rapport à la consommation de ces engrais utilisés pour la production du blé (Ifa et al., 2002).

	Engrais (kg/ha)			Total
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
France	80	80	70	230
Pays-Bas	190	9	10	209
Chine	120	18	2	140
USA	70	40	40	150
<b>Maroc</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>24</b>

La production de ces engrais est consommatrice de ressources énergétiques fossiles (fabrication de l'ammoniac à partir de l'azote atmosphérique et d'hydrocarbures) et de ressources minérales (phosphate, potasse...) de durabilité limitée. Par ailleurs, leur impact sur l'environnement se traduit par la pollution des ressources en eau superficielles et souterraines par les nitrates, provoquant des maladies telle que la méthémoglobinémie ou le syndrome du bébé bleu, menant à l'hypoxie (provoque coma et mort si non traité) et l'eutrophisation des lacs et des zones côtières provoquant une prolifération d'algues et de végétation aquatiques source d'odeur et de mauvais goût de ces eaux et empêchant toute forme de vie dans ces milieux à cause de la consommation excessive de l'oxygène par les algues. La réhabilitation naturelle de ces zones peut prendre des décennies par dégradation naturelle des polluants accumulés.

#### 2.4. Exemples d'apports des biotechnologies à la durabilité de l'agriculture

Enfin, Pr. Assobhei a plaidé pour l'utilisation des biotechnologies pour améliorer la durabilité de l'agriculture en proposant deux procédés ouvrant dans ce sens, développés par son équipe à l'Université Chouaib Doukkali d'El jadida.

Le premier, dénommé procédé RALBI, est un procédé de bio dénitrification anaérobie des eaux domestiques ou des eaux usées, à lit bactérien immergé à flux ascendant. La source de carbone nécessaire peut provenir, dans le cas de la dénitrification des eaux usées, de la matière organique contenue dans ces eaux, et d'une source de carbone externe dans le cas de la potabilisation des eaux domestiques. Le procédé RALBI utilise des roseaux comme source de carbone. Ce projet financé par l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques a permis de développer une installation à l'échelle - laboratoire optimisée pour une capacité de 18 à 65 litres. Une installation pilote de 25 m<sup>3</sup> est en projet pour ce procédé.

Le deuxième procédé est le procédé MOROCOMP de compostage aérobie accéléré en bioréacteur de 4m<sup>3</sup>. Les composts sont préparés à partir de boues et de matière végétale. Les aptitudes fertilisantes des composts produits à l'aide du procédé optimisé ont été évaluées positivement sur plusieurs plantes.

### 3. Développement de catalyseurs et d'adsorbants de polluants à base de phosphates naturels (Pr. Sebti)

Pr. Sebti a fait part de l'expérience de son équipe à l'Université Hassan II-Mohammedia, en matière de développement de catalyseurs et d'adsorbants à base de phosphates naturels marocains. L'exposé a décrit les motivations ayant été à l'origine des travaux de cette équipe, les difficultés rencontrés, les résultats obtenus ainsi que l'appel à qui de droit pour contribuer à la valorisation commerciale de ces résultats.

#### 3.1. Phosphates naturels en tant que catalyseur

Pr. Sebti a expliqué que Le choix de la thématique de valorisation des phosphates dans le domaine de la catalyse est dû à un recoupement entre les domaines de compétence de son équipe (la catalyse) et la volonté de celle-ci à contribuer à la valorisation de l'une des principales richesses nationales dans des applications de la chimie verte. En effet, l'encouragement à l'emploi de la catalyse dans les processus d'élaboration des produits chimiques constitue le 9<sup>ème</sup> principe de la chimie verte telle que défini par l'American Chemical Society, de même que la constitution chimique des phosphates naturels peut bien s'y prêter vu leur structure proche de l'apatite et leur teneur en éléments chimiques (Silice, Alumine, Argile, oxygène, ...) utilisés couramment dans la synthèse de catalyseurs.

Pr. Sebti a souligné le scepticisme avec lequel la communauté scientifique a accueilli les travaux relatifs à cette thématique, à tel point que seule son équipe travaillait sur ce sujet au niveau mondial, avec un soutien de quelques laboratoires étrangers en Angleterre et en Espagne pour la caractérisation des produits. La première thèse produite par l'équipe sur le sujet date de 1994 et à la date d'aujourd'hui plus d'une centaine de publications internationales sont à l'actif de cette équipe sur le phosphate naturel en tant que catalyseur portant le label NP.

Le tableau suivant compare l'activité de plusieurs catalyseurs dont le catalyseur NP pour une réaction type. Les catalyseurs NP montrent des capacités d'activation nettement supérieures à celles des autres catalyseurs figurant dans ce tableau.

Catalyseur	Rendement (%) (Temps (min))
<b>NP</b>	<b>98 (30)</b>
<b>FAP</b>	<b>72 (30)</b>
<b>KF/NP</b>	<b>82 (3)</b>
<b>KF/FAP</b>	<b>71 (10)</b>
<b>Na/NP</b>	<b>96 (1)</b>
<b>Na/FAP</b>	<b>94 (7)</b>
<b>KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>86 (150)</b>
<b>AlPO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>80 (15)</b>
<b>Résine</b>	<b>92 (300)</b>
<b>Zéolite</b>	<b>78 (720)</b>
<b>MgO</b>	<b>94 (5)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>94 (5)</b>

Cette excellente activité de ces catalyseurs n'est pas due aux éléments chimiques à caractère catalytique, présents dans les phosphates naturels, uniquement, comme cela était mentionné par une critique formulée à l'encontre des travaux de l'équipe du Pr. Sebti lors d'un congrès international mais à la structure apatitique des phosphates naturels dont les capacités catalytiques ont été prouvées par l'équipe à l'aide de travaux réalisés pour tester la véracité de cette critique.

Pr. Sebti a décliné les principales caractéristiques des catalyseurs NP : stabilité thermique qui peut aller au delà de 1100°C, faible toxicité, recyclable, génère moins de déchets ou de sous produits, sans solvants ou avec solvants verts. Ces caractéristiques font de ces catalyseurs des agents de développement de la chimie verte et de développement durable.

L'une des propriétés des catalyseurs NP qui n'est pas encore bien clarifiée est la valeur faible de leur surface spécifique qui est actuellement évaluée à environ 1m<sup>2</sup>/g. Des travaux seront lancés pour clarifier ce point à l'aide des techniques d'analyse de surface.

Les travaux réalisés jusqu'à aujourd'hui ont visé des réactions dans différents domaines : biologique, pharmacologique, antimicrobien, antiviral, dégradation de polluants (TiO<sub>2</sub>/NP), entre autres. Pr. Sebti déplore la non-commercialisation de ce catalyseur qui nécessite d'autres compétences que celles de son équipe. Il a lancé un appel à cette occasion aux industriels et à toute compétence dans le domaine de l'innovation afin d'œuvrer à la commercialisation de ces catalyseurs.

L'équipe du Pr. Sebti œuvre à l'élargissement de l'application des catalyseurs NP à différents types de réactions pour lesquelles il n'est pas encore performant et ce, par dopage ou par modification de la structure, d'une part, et en utilisant celle-ci comme catalyseur ou comme support catalytique, d'autre part.

### 3.2. Phosphate naturel en tant qu'adsorbant

L'équipe du Pr. Sebti a aussi évalué les capacités des phosphates naturels en tant qu'adsorbants pour l'épuration des eaux usées industrielles et des eaux domestiques. Trois types de matériaux ont été utilisés pour ce faire : NP, NP modifié et les stériles de minerai de phosphates. Les impuretés visées par l'épuration à l'aide de ces adsorbants sont les métaux lourds, les colorants et les pesticides.

Le tableau suivant montre la grande capacité d'adsorption de plomb par le phosphate marocain comparé à d'autres adsorbants.

Matériau	q (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Phosphate marocain</b>	<b>86,06</b>
Biomasse morte	25,22
Biomasse vivante	35,69
Phosphate argileux de Floride	37,2
Zéolite	70,58

#### 4. Débat

Quatre membres de l'auditoire sont intervenus pour formuler des commentaires et questions se rapportant aux trois exposés effectués : Monsieur Mohamed Benjelloun, Directeur d'une société d'ingénierie à Casablanca ; Pr. Ahmed Bouhaouss, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Pr. Ali Boukhari, Doyen de la Faculté des Sciences de Kénitra et membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques ; et Pr. Mahfoud Ziyad, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et membre correspondant de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Ces commentaires et questions ainsi que les réponses des conférenciers sont déclinés, ci-après, par exposé.

##### 4.1. Exposé du Dr. Dal Pont

Une seule intervention (M. Benjelloun) concerne cet exposé. Elle porte sur la question de savoir si la combinaison de l'optimisation et la gestion de la maintenance des procédés peut jouer un rôle important pour le développement durable.

Comme réponse à cette question Dr. Dal Pont a précisé l'essor important des techniques de point de pincement (Pinch Technology) pour l'optimisation de la consommation de l'énergie et de l'eau dans les procédés. Les techniques d'analyse exergétique sont aussi de plus en plus utilisées pour l'optimisation énergétique des procédés. Ces différentes techniques ont une incidence positive très importante sur le développement durable.

En ce qui concerne l'incidence de la gestion de la maintenance des procédés, Dr. Dal Pont a précisé l'importance de l'application des concepts FMDS (fiabilité, maintenabilité, disponibilité et sécurité) pour une gestion durable des installations industrielles.

##### 4.2. Exposé du Pr. Assobhei

Deux interventions (Pr. Bouhaouss et Pr. Boukhari) sont relatives à cet exposé. Les commentaires et questions correspondants se rapportent aux aspects suivants :

- La vétusté des statistiques utilisées (2002 et avant).
- L'information partielle concernant la contamination des nappes phréatiques marocaines par les pesticides, le caractère nocif des résidus de ces substances qui s'y accumulent et l'impact de l'entreposage des pesticides sur la pollution des nappes phréatiques par lixiviation et la pollution atmosphérique par volatilisation de ces substances dangereuses.
- la capacité actuelle de l'agriculture biologique à répondre aux défis de l'alimentation de l'humanité.

Pr. Assobhei a apporté les éléments de réponse suivants :

- les études publiées sur l'impact des pesticides au Maroc sont rares et lorsqu'elles existent, elles sont généralement menées par les administrations compétentes et font l'objet de rapports qui ne sont pas toujours faciles d'accès. L'exposé n'a pas traité de l'impact des résidus des pesticides et ce, par manque de données d'ordre général dans la littérature sauf pour les substances individuelles qui sont trop nombreuses pour être examinées. En ce qui concerne l'entreposage, une réglementation relative au transport des substances dangereuses a été mise en place en Europe, Ce qui n'est pas encore le cas au Maroc.
- l'agriculture biologique se développe de plus en plus dans les pays développés, mais sa contribution à l'alimentation humaine reste très limitée à l'heure actuelle.

### 3.4. Exposé du Pr. Sebti

Les quatre intervenants ont formulé des commentaires et questions relatifs à l'exposé du Pr. Sebti et ce, concernant les aspects suivants :

- l'opportunité et la faisabilité d'utiliser en chimie verte des phosphates naturels qui comportent beaucoup d'éléments chimiques sous forme d'impuretés comme des métaux lourds et des substances radioactives. Quel prétraitement a été utilisé pour ce faire?
- le mode de préparation et le mécanisme catalytique des catalyseurs NP permettant de justifier l'activité importante de ces catalyseurs avec une si faible surface spécifique.
- l'intérêt d'utiliser NP comme support de  $TiO_2$  si la surface spécifique de NP est si faible.
- la problématique de valorisation des résultats de la recherche et son lien avec le manque de sociétés d'ingénierie industrielle au Maroc et de profils d'ingénieurs répondant aux besoins de cette dernière.

Ces commentaires et questions ainsi que les réponses du Pr. Sebti permettent de dégager les renseignements suivants :

- les phosphates naturels subissent un prétraitement comportant un lavage à l'eau pour éliminer les fines particules d'argile, et une calcination pour éliminer les carbonates. Les métaux lourds et les éléments radioactifs ne sont pas éliminés par ce prétraitement et ils restent incrustés dans la structure du matériau. Un lavage supplémentaire à l'eau ne permet de déceler que quelques traces de phosphates dans le résidu.
- les travaux menés par l'équipe de recherche du Pr. Sebti sur le développement de nouveaux catalyseurs à base de phosphates naturels ont débuté sous forme empirique dont les résultats positifs ont encouragé l'équipe de persévérer dans le développement de ces travaux. Des explications sont apportées au fur et à mesure aux différents questionnements théoriques concernant ces travaux, comme celui relatif à la valeur faible de la surface spécifique des catalyseurs NP qui n'est pas encore élucidé.
- le rôle du phosphate en tant que support dans le catalyseur  $TiO_2/NP$  est double. D'une part, il permet de régénérer les petites quantités de  $TiO_2$  qui ne seraient pas récupérables sans ce support et, d'autre part, de créer une synergie avec le  $TiO_2$  en améliorant nettement l'activité du catalyseur pour la réaction photochimique de dégradation des polluants.
- la commercialisation des catalyseurs et des adsorbants développés à base des phosphates naturels dans le cadre des travaux de l'équipe du Pr. Sebti nécessite des compétences complémentaires relevant du domaine de la valorisation des résultats de recherche. Pr. Sebti considère que ce rôle devrait être joué par les industriels dont l'OCP qui est, en principe, le premier concerné. En réalité cette activité de valorisation nécessite une infrastructure de R&D et d'innovation dont le métier de l'ingénierie industrielle qui est le parent pauvre des sociétés d'ingénierie nationales.

### **5. Synthèse des travaux du Panel «chimie verte et développement durable»**

Les travaux de ce Panel consacré à la «chimie verte et développement durable» ont permis de mettre en évidence, à travers les trois exposés et le débat qui en a résulté, les problématiques du développement durable et le rôle que doivent jouer la chimie, base de toutes les sciences, et l'industrie chimique, base de toutes les industries, pour répondre aux défis liés à ces problématiques.

La communauté scientifique internationale relevant des domaines de la chimie et du Génie des Procédés a pris conscience, depuis plus d'une vingtaine d'années des responsabilités importantes dont elle doit s'acquitter pour apporter des solutions viables permettant de minimiser les nuisances des activités relevant de ces domaines. Des solutions de traitement des rejets industriels ont été conçues durant les quarante dernières années grâce à l'apport important de la chimie et du Génie des Procédés. Ces solutions en aval, même si elles permettent d'assurer un certain degré de dépollution, restent onéreuses et n'empêchent pas la dégradation inutile des ressources naturelles et les facteurs de production tout en causant des nuisances qui mettent en danger les biens et les populations.

Les concepts de chimie verte «Green Chemistry» et d'ingénierie verte «Green Engineering» développés durant les vingt dernières années visent un tout autre objectif à savoir, celui de concevoir les produits et procédés générant le moins de nuisances possible durant tout leur cycle de vie, consommant le moins de ressources durables possibles, recyclables et biodégradables à la fin de leur cycle de vie.

La mise ne œuvre de ces concepts peut être assurée grâce à l'application d'un arsenal de méthodes et d'outils développés par la chimie et le Génie des Procédés, couvrant toutes les phases d'un projet depuis les activités de recherche jusqu'aux activités d'élimination des produits et procédés concernés, en passant par les études de faisabilité, la conception et l'ingénierie du procédé, la mise en place de l'installation industrielle et la gestion optimale de celle-ci, la commercialisation des produits et/ou services et la répartition des richesses obtenues.

Au Maroc, la mise en œuvre des concepts de «Green Chemistry» et de «Green Engineering» pour répondre aux défis du développement durable nécessitent deux démarches complémentaires.

La première démarche consiste à bien doter le Maroc des ressources humaines capables de veiller à la réalisation d'investissements industriels respectant les principes de la chimie verte et de l'ingénierie verte au niveau des choix des produits et procédés, de l'ingénierie de l'installation industrielle et de la gestion optimale de celle-ci. C'est là le rôle du Génie des Procédés dont le cursus national doit être révisé pour intégrer les enseignements de «Green Engineering» et de «Chemical Product Engineering» qui font actuellement défaut à cette discipline.

Dans le cadre de cette première démarche il y a lieu, et c'est même une nécessité incontournable, de veiller à l'encouragement du développement des sociétés d'ingénierie industrielle répondant aux besoins des secteurs des industries de transformation de la matière et de l'énergie. C'est là un recoupement avec une recommandation de la journée d'étude sur l'ingénierie organisée le 24 novembre 2010 par l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Ces sociétés d'ingénierie joueront un rôle essentiel pour la mise en place des concepts de l'ingénierie verte dans les secteurs des industries de transformation de la matière et de l'énergie.

La deuxième démarche complémentaire de la première, aurait comme objectif d'accompagner les activités de recherche dans les domaines de la chimie et du Génie des Procédés pour œuvrer au développement de nouveaux produits et procédés verts. Pour ce faire, tous les processus de recherche et d'innovation requis pour ce faire doivent être analysés en vue de dégager les lacunes dont ils souffrent actuellement : la gestion des activités de recherche académique, les infrastructures de R&D et d'innovation disponibles au niveau local et au niveau national ainsi que leur mode de gestion, les politiques sectorielles et nationale de l'encouragement de l'innovation et enfin le potentiel du marché national en matière d'innovation et les perspectives d'évolution de celui-ci.

En fait cette analyse de l'existant a déjà fait l'objet de travaux de plusieurs commissions au niveau national dont les conclusions sont connues de tous les concernés. C'est la mise en œuvre efficace des recommandations qui en ressortent qui tarde à voir le jour. Ayant participé à l'élaboration de ces recommandations et au test de certaines d'entre-elles, je pense que ce qui manque à l'amorçage réussi des activités d'innovation au Maroc c'est l'effet-démonstration.

En effet, il s'agit de mettre en place des procédures permettant de faire des résultats de la recherche des succès commerciaux. Vu le contexte socioéconomique national et les modes de gouvernance pratiqués au Maroc, ces procédures ne peuvent pas être copiées des expériences internationales mais elles doivent être élaborées sur place, à travers le montage d'expériences pilotes dont le but principal est une analyse approfondie des mécanismes mis en jeu dans lesdits processus, tout en faisant le nécessaire pour apporter des modifications à ces mécanismes de manière à faire de l'expérience pilote un succès commercial.

Avant de choisir les expériences pilotes pouvant conduire aux succès commerciaux à travers des procédures de R&D et d'innovation optimisées, il serait utile d'examiner un certain nombre de travaux de recherche dont les résultats sont orientés-marché et qui n'ont pas encore été concrétisés en applications commerciales réussies. Ces travaux vont permettre d'examiner les processus de R&D utilisés en vue de leur apporter des améliorations par rapport à l'objectif de l'innovation visé. Cet examen préliminaire ne doit pas prétendre à une valorisation réussie des résultats de recherche concernés, car le succès de la valorisation dépend essentiellement de la qualité de ces résultats et de la faisabilité de leur valorisation qui doit se baser sur un besoin identifié moyennant une étude de marché.

Commentaires du modérateur : dans les exposés des Professeurs Sebtu et Assobhei, il y a matière à choisir l'un de ces travaux de recherche qui peuvent faire l'objet d'un tel examen. Le projet de développement de catalyseur NP élaboré par l'équipe du Pr. Sebtu constitue un exemple intéressant pour commencer ce processus. C'est là une tâche originale avec laquelle l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques pourrait contribuer efficacement au développement de l'innovation technologique au Maroc.

## **Panel II : «Chimie et santé»**

Présentant la thématique, le Pr. Taïeb Chkili, président le panel « chimie et santé » rappelle que la chimie est souvent considérée comme la source de nombreux ennuis et de maladies, à la faveur d'épisodes divers : le douloureux épisode de la Thalidomide, la tragique question de l'amiante, et plus récemment, le problème du Médiateur, sans parler d'accidents de l'industrie chimique tels que les accidents de Sovéso et d'AZT, et sans rappeler le tout récent drame nucléaire de Fukushima.

Ainsi perçue, la chimie mobilise les médias et alarme les opinions. Elle suscite les inquiétudes les plus diverses quant à ses retombées sur la santé.

Or, s'il est vrai que la chimie a favorisé le développement de dépendance à l'égard de certaines substances, notamment les produits stupéfiants, les excitants, les enivrants, les hallucinogènes, elle est au cœur de la plupart des grandes innovations du monde moderne et joue un rôle essentiel dans notre qualité de vie et notre santé.

Chimie et santé constituent, en effet, un véritable couple au service de notre bien-être. Les synergies créées entre la chimie et les sciences biologiques et biomédicales contribuent à une meilleure compréhension du fonctionnement normal et pathologique du vivant à l'échelle moléculaire, et aident à saisir les interactions subtiles entre les composantes auxquelles se rattachent progressivement toutes les fonctions de la vie. «La chimie est à la biologie ce que le solfège est à la musique» dit Pierre Potier, le père la Navelbine et du Taxotère.

Mais la chimie est encore plus que cela. C'est elle qui a contribué, non seulement à comprendre le vivant, mais aussi à concevoir des stratégies de prévention (traitement de l'eau, stérilisation d'instruments et de locaux, vaccination, etc.). C'est un fait aujourd'hui, que si nous sommes en meilleure santé et que nous vivons douze ans de plus qu'il ya cinquante ans, c'est en partie dû aux innovations de l'industrie chimique et des sciences biomédicales.

La chimie a permis en effet le développement de moyens de plus en plus sophistiqués pour diagnostiquer précocement les affections, qu'elles soient microbiennes, dégénératives, métaboliques ou cancéreuses, ou encore génétiques ou environnementales, grâce à l'imagerie, aux tests et marqueurs biologiques, au génie génétique. Grâce à la chimie, nous sommes également en mesure d'élaborer des stratégies de thérapeutiques spécifiques, de plus en plus efficaces et de moins en moins nocives, de proposer certaines prescriptions prédictives.

Aujourd'hui, la chimie s'attaque à de nouveaux défis : maladies neuro-génétiques, cancers, dégénérescences. Elle fournit à l'industrie pharmaceutique et à la médecine des principes actifs purs, fabriqués à partir de molécules naturelles ou synthétiques, capables d'inhiber ou de renforcer certaines activités biologiques. Elle ouvre également des perspectives nouvelles grâce aux nanotechnologies, aux nanomédicaments, aux biotechnologies et à la thérapie génique.

L'apport de l'industrie chimique et des innovations auxquelles elle donne lieu est également à l'origine de prothèses de plus en plus complexes, d'implants sophistiqués, d'organes de remplacement, fabriqués à partir de nouveaux matériaux.

Pour illustrer ces apports de la chimie à la santé, la parole est donnée successivement à :

- M. le Pr. Jean Pierre Majoral, Directeur de recherche au Laboratoire Chimie de Coordination (LCC), Toulouse en France,
- M. Le Pr. El Mokhtar Essassi, Membre Résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, professeur à l'université Mohammed V Rabat-Agdal, au Maroc,
- M. le Dr. Bernard Meunier, Président Directeur Général de PALUMED, Membre de l'Académie des Sciences, en France.

La communication du Pr Majoral a été consacrée aux dendrimères phosphorés et à leurs applications, avec comme illustration, l'apport de la chimie en biomédecine et sciences des matériaux.

M. Majoral a rappelé d'abord la définition des dendrimères qui sont des polymères iso-moléculaires multifonctionnelles dont la taille, la topologie, la flexibilité, la masse moléculaire peuvent être contrôlés de manière rigoureuse lors de leur formation.

Constitués d'arborescences divergentes à partir d'un coeur central, ces dendrimères sont généralement préparés via la répétition d'une séquence de réactions qui va donner à chaque séquence de réactions une génération, donnant ainsi quatre générations I, II, III, et IV.

Le grand nombre de fonctions situées à la surface de ces molécules leur confèrent des propriétés particulières de réactivité, de stabilité, de solubilité et de viscosité.

Grâce aux caractéristiques de ces molécules, les dendrimères sont utilisés pour la catalyse dominant lieu à des effets dendritiques et permettant d'obtenir des nanomatériaux, des nanotubes, des couches minces, etc. et d'obtenir un grand nombre d'applications dans le domaine biomédical, telles que la préparation de puces ADN, le transfert de matériel génétique dans les cellules, l'utilisation de propriétés anti-VIH, anti-inflammatoire, ou encore en imagerie médicale.

Parmi ces applications, M. Majoral présente d'abord celle relative à la production et la multiplication de cellules N.K. dont l'action dans la lutte anticancéreuse est bien connue, et dont l'efficacité sur les tumeurs produites chez la souris a été concluante.

La deuxième application présentée par M. Majoral est relative à l'utilisation de ces dendrimères dans la lutte contre la polyarthrite rhumatoïde et l'obtention d'une résorption de l'inflammation au bout de cinq jours de traitement, résultats confortés par ceux obtenus chez les sujets témoins.

Le troisième exemple d'applications est relatif à l'utilisation de ces dendrimères en imagerie médicale. L'auteur s'est intéressé à des composés absorbant des photons (les chromophores) pouvant être utilisés dans l'approche infra-rouge par une excitation biphotonique beaucoup moins toxique, le caractère non linéaire de l'absorption donnant lieu à une excitation focalisée sur le focal du laser.

Grâce à de multiples manipulations, on peut obtenir des images de très bonnes qualités sans toxicité, même à des doses bien supérieures à celles utilisées actuellement.

Dans le domaine des nanomatériaux, M. Majoral a présenté quelques exemples extrêmement instructifs et très prometteurs. Parmi ces applications, citons la construction de nanotubes constitués uniquement de dendrimères et pouvant augmenter très significativement la fluorescence, ou encore, l'obtention de puces ADN dont les avantages sont extrêmement importants avec une amélioration de la sensibilité par rapport aux puces existantes, et permettant la préparation de Kit de détection de certaines maladies infectieuses, (agents pathogènes des viandes, legionella) ou cancéreuses, notamment les récidives du cancer du sein, le tout dans des délais très courts, de l'ordre de cinq heures.

Enfin, M. Majoral a présenté une application très originale, même si, dans l'immédiat, son utilisation n'est pas bien définie, à savoir, l'utilisation des dendrimères dans l'écriture dans l'eau, grâce à la greffe à l'intérieur des dendrimères de groupements fluorescents.

Le Pr. El Mokhtar Essassi, a présenté une communication sur la chimie hétérocyclique et ses applications médicales.

Partant de la constatation que la chimie joue aujourd'hui un rôle central dans la découverte des médicaments, composants organiques capables d'inter-réagir avec les protéines, l'auteur s'est intéressé à cette inter-réaction qui a donné lieu à la bio-informatique structurale pour comprendre ces inter-réactions.

Ces progrès sont dus au fait qu'il a été possible de décoder les génomes humains.

Grâce l'utilisation de la diffraction des RX et aux méthodes physiques telles que la RMN et la spectrométrie de masse, il est possible d'identifier des protéines candidates, en partant de gène. On arrive ainsi à une chimiothèque sur laquelle on va pouvoir faire un criblage réel ou virtuel.

Les auteurs ont ainsi constitué une chimiothèque constituée de molécules obtenues par réarrangement des hétérocycles (indazol, benzimidazol, benzodiazépines, triazol etc). Ces composés sont purifiés, caractérisés par méthode spectrale, et classés avec, pour chaque composé, une fiche spécifique. 2500 à 3000 molécules ont ainsi été préparées. Suit l'étude des propriétés pharmaco-chimiques grâce à un travail collaboratif où interviennent d'autres laboratoires et de services biomédicaux. Puis suit l'étude *in vivo*, sur des animaux de laboratoires, des propriétés toxiques et pharmacologiques, des effets indésirables, de l'activité anti microbienne.

La chimiothèque ainsi constituée, a permis de faire un travail qui a contribué à isoler 200 molécules intéressantes. L'objectif des auteurs est de participer à la constitution d'une chimiothèque nationale à travers un réseau de groupes de recherche dans le domaine.

Le Pr. Bernard Meunier a par la suite traité de nouvelles approches dans le traitement de la maladie d'Alzheimer insistant sur le fait que les résultats présentés sont ainsi portés pour la première fois à un public scientifique.

Après avoir rappelé les concepts du vieillissement, de l'espérance de, de la longévité maximale, M Meunier donne les éléments épidémiologiques, sémiologiques et les théories physiopathologiques de la maladie et ses caractéristiques évolutives.

Malgré les progrès réalisés, le diagnostic reste souvent tardif, en l'absence de tests biologiques fiables, et les avancées thérapeutiques sont toujours lentes.

C'est dire l'importance de la recherche fondamentale pour parvenir à un diagnostic précoce et un traitement efficace.

Dans cette perspective, M. Meunier rappelle que sur le plan anatomopathologique, la

maladie d'Alzheimer se caractérise par la constitution de plaques amyloïdes à l'extérieur des neurones et des neurofibrilles à l'intérieur qui sont à l'origine d'un stress oxydant aboutissant à la mort du neurone. Ces plaques amyloïdes proviennent de deux peptides d'amyloïde existant normalement en équilibre et toute dérégulation du processus aboutit à une hyper-réticulation des amyloïdes avec piégeage d'ions métalliques (Cu, Fe) dont le stockage, le transfert et l'élimination sont perturbés. La maladie d'Alzheimer se caractérise par une quantité anormalement élevée de Cu (environ 400 micro-molaires au lieu des 70 qui se trouvent dans un cerveau normal).

Après avoir essayé dans un premier temps l'hydroxyquinoline, autrefois utilisée dans le traitement de la diarrhée et abandonnée en raison de sa toxicité, les auteurs se sont intéressés à une série de molécules dont l'utilisation en 2000 a abouti à une réduction de plaques mais sans récupération de la mémoire, chez les souris transgéniques.

Les auteurs ont alors essayé une pisinquinoline ayant un seul ligand du Cu et dont les résultats sont très probants.

Une autre molécule, la pisaminquinoléine, capable de solubiliser les plaques amyloïdes a été essayée et a abouti à une réduction du stress oxydant. D'autres molécules telles que la PA 16-35 et la PA 16-37, spécifiques du Cu et ne touchant pas au Zn (ce qui est très important), ont ouvert de nouvelles perspectives thérapeutiques.

La PA 16-36 utilisée chez la souris non transgénique et non conventionnelle a donné une récupération de 100% de la mémoire épisodique des souris traitées par injection de petite quantité de la molécule dans l'hypocampe.

Ces communications ont été suivies par un débat extrêmement riche portant à la fois sur l'originalité des travaux présentés et sur les perspectives très encourageantes des résultats préliminaires.

Une remarque importante a été formulée sur le fait que la plupart des avancées obtenues dans le domaine de la santé, l'ont été grâce à la combinaison des travaux en chimie et des recherches en biomédecine et en biologie, et qu'il fallait en tenir compte dans le libellé de la thématique et dans la structuration du panel.

Il est rappelé à ce propos que les recherches dans le domaine des mécanismes de la physiothérapie, des moyens de diagnostic, de découvertes de nouveaux médicaments, exigent nécessairement une collaboration étroite de chimistes, de biologistes, de pharmaco-logistes et de cliniciens.

De nombreuses questions ont porté essentiellement sur les dendrimères, leurs propriétés et leurs applications en médecine et en imagerie, ainsi que sur la méthodologie de constitution de chimiothèques permettant d'optimiser les recherches et de sélectionner les molécules candidats. La communication relative aux essais dans le traitement de la maladie d'Alzheimer a également soulevé des questions concernant l'utilisation de souris transgéniques et non transgéniques, ainsi que les hypothèses et les critères de choix des molécules utilisées.

### Panel III : «Chimie et industrie»

Trois conférences ont été prononcées de 9h00 à 10h30, à l'issue desquelles des discussions se sont engagées.

La première conférence «La chimie au cœur des énergies d'avenir» a été prononcée par M. Hervé BERNARD, Administrateur Général Adjoint du CEA, en remplacement de M. Bernard BIGOT, Administrateur général du CEA, empêché par des raisons liées à l'accident nucléaire majeur de Fukushima au Japon.

La seconde conférence «De l'intéressant à l'utile : l'apport des solides poreux à la société» a été présentée par M. Gérard FERREY, professeur Emérite à l'Université de Versailles (médaille d'or du CNRS 2010).

La troisième conférence «German Chemistry : Facts and Challenges» a été dite par M. Michael DRÖSCHER, Président de la Société Allemande de Chimie.

Ces trois conférences ont fait l'objet d'échanges intenses entre conférenciers et académiciens.

En ce qui concerne la première conférence, les questions/réponses ont porté sur :

- i) la production d'électricité par le nucléaire : cette production est de 80% des besoins d'électricité de la France;
- ii) la sûreté de cette source d'énergie en relation avec l'accident au Japon : les 6 centrales de Fukushima ont subi un séisme d'amplitude 8,9 suivi d'un tsunami avec des vagues de 17 m et plus alors qu'était prévu l'assaut de vagues de 10 m de hauteur, les moteurs diesel de secours pour la production d'électricité n'ont pu ainsi démarrer;
- iii) l'extraction d'uranium à partir de phosphates : cette extraction n'est pas actuellement industriellement utilisable;
- iv) la fusion nucléaire : Le prototype ITER à Cadarache ne produira pas d'électricité, mais de la chaleur, il aura une puissance thermique de 500 MW. Il est basé sur les technologies déjà utilisées dans les tokamaks (un tokamak est une chambre de confinement magnétique destinée à contrôler un plasma pour étudier la possibilité de la production d'énergie par fusion nucléaire) qui ne produisent pas non plus d'électricité. Mais ITER doit tester les technologies nécessaires à la fabrication du réacteur expérimental DEMO (d'une puissance prévisionnelle de 1 500 MW électrique), dont l'objectif sera de démontrer la faisabilité industrielle de la production d'électricité par la fusion nucléaire. JET (Joint European Torus) à Abingdon, près d'Oxford au Royaume-Uni est celui qui a le record de durée de production de plasma (6 minutes), réalisant la fusion nucléaire entre le deutérium et le tritium qui semblent les plus appropriés pour les futurs réacteurs nucléaires; «Tore Supra», implantée à Cadarache détient le record de puissance (16 MW thermique pendant 6 secondes avec production d'un plasma chauffé à plus de 5 millions de degrés Celsius).
- v) matériaux devant permettre un stockage sécurisé des déchets radioactifs.

M. BERNARD a dressé un tableau exhaustif des domaines où la chimie peut intervenir dans les problématiques scientifiques liées aux énergies d'avenir : importance du traitement des minerais, de la chimie analytique performante, de la chimie des procédés et des matériaux, intervention des problèmes de corrosion, de la radiolyse avec des cinétiques ultra-rapides...

La seconde conférence a suscité un riche débat sur les matériaux poreux; des échanges ont porté sur :

- i) l'encapsulation de médicaments avec relargage lent dans les organismes vivants ainsi que le problème de la toxicité lorsque les composés poreux sont utilisés pour ce relargage. La réponse à ces questionnements, c'est qu'il s'agit d'un sous domaine trop récent, mais qu'aucune toxicité chimique a été détectée jusque-là;
- ii) la possibilité d'inclure dans les canaux des particules qui interagiraient mieux avec l'hydrogène moléculaire permettant d'envisager le stockage d'hydrogène à partir de composés poreux. Le but jusqu'à ce jour n'était pas ce type de stockage, c'est évidemment une piste d'investigations à venir;
- iii) la stabilité des composés poreux et plus particulièrement sur celle des composés hybrides. Concernant l'aspect stabilité, les composés, dont il est fait mention dans l'exposé de M. FERREY, sont stables jusqu'à des températures de 350°C ; pour ce qui est de la stabilité en milieu humide, (l'un des critères les plus importants pour les industriels), les produits sont stables, pendant au moins six mois dans l'eau bouillante;
- iv) la possibilité de travailler sur des architectures bidimensionnelles et non tridimensionnelles pour le stockage non dans des canaux mais au milieu de feuillets. La réponse a été que d'une part l'objectif des travaux concernait la conception et la synthèse de composés 3D ainsi que l'étude de leurs propriétés, mais que d'autre part la suggestion pourrait donner suite à des travaux intéressants.

La troisième conférence a également conduit à de nombreuses questions réponses. Les principaux sujets de débat ont porté sur :

- i) les raisons de l'excellent classement de l'Allemagne à l'échelle industrielle mondiale en chimie : M. DRÖSCHER a fait part de la bonne structuration des entreprises allemandes dans ce secteur d'activité économique avec seulement 7% de grandes entreprises et un réseau important de petites et moyennes entreprises de moins de 500 salariés;
- ii) le recrutement des industries allemandes : docteurs versus ingénieurs. Le recrutement de cadres dans les entreprises chimiques allemandes se fait préférentiellement parmi les docteurs ce qui donne un caractère innovant aux entreprises de ce secteur d'activités économiques;
- iii) la mondialisation et l'implantation, à l'étranger, en particulier en Chine, d'usines chimiques d'origine allemande. M. DRÖSCHER précise que lorsqu'une telle construction s'opère, des centres de recherche associés sont mis en place;

- iv) la coopération recherche universitaire/industrie : cet aspect correspond à un point fort de la chimie allemande puisque cette coopération est bien établie et ce, depuis de longues années.

Avant l'heure du déjeuner et à partir de 11h ont été présentées trois autres conférences qui ont eu trait à la chimie au Maroc.

La quatrième de la matinée «Etat de la chimie au Maroc : Recherche académique et monde industriel» a été prononcée par le Dr. Mohamed SMANI, directeur de l'Association R&D Maroc.

La cinquième s'intitulait «Le rôle de la R&D au Maroc dans le développement futur de l'industrie des phosphates» elle fut donnée par le Dr. Abdelaali KOSSIR, directeur R&D de l'Office Chérifien des Phosphates.

La sixième et dernière intervention de cette session fut prononcée par le Dr. ElMoutaouikkil ELBARAKA de l'Office Chérifien des Phosphates, elle avait pour titre «Le rôle de l'industrie des phosphates dans le développement du secteur de la chimie au Maroc».

M. Ismail AKALAY a été désigné comme étant le discutant principal pour tout le panel III.

Ces trois dernières conférences ont traité de l'exemple du Maroc dans le cadre fixé par cette session «Chimie et Industrie». Elles ont donné lieu à une riche discussions entre conférenciers, académiciens et scientifiques présents à cette session.

On a noté l'insuffisance des retombées, par entraînement dans les autres secteurs économiques, alors que le potentiel est important. Ce fut l'occasion d'évoquer l'industrie minière dans sa globalité qui s'accompagne de fluctuations importantes des prix de vente (40 US\$ à 250 US\$ la tonne de phosphate!), de l'apport de la chimie qui a permis de traiter des minerais de plus en plus pauvres en produits recherchés, de pénétrer dans des «niches» de produits à haute valeur ajoutée (à titre d'exemple : oxyde de zinc nanométrique poreux utilisé dans les gaines des hôpitaux pour piéger les bactéries). Les effets induits accompagnant l'ouverture d'une mine ont aussi été discutés.

Il a été signalé également le fait que l'industrie chimique au Maroc crée trop peu d'emplois essentiellement parce que la recherche est trop embryonnaire et que les retombées sur la science chimique n'est pas à la hauteur de ce qui pourrait être espéré.

Les problèmes des rejets en mer lors du traitement des phosphates et du phosphogypse (gypse non naturel, issu du traitement industriel des phosphates pour la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés) ont été évoqués. Des travaux sont en cours pour résorber au mieux ces deux aspects, en particulier sur la valorisation du phosphogypse, même si des faiblesses en matière d'innovation ont été reconnues.

## LISTE DES PARTICIPANTS à la session de mars 2011

### Membres de l'Académie

Prénom et NOM	PROFESSION	FONCTION	COLLEGE
Driss ABOUTAIDINE	Professeur STIC Faculté des Sciences, Rabat	Membre résident	SMI
Daoud AIT-KADI	Professeur Productique-génie industriel Université Laval, Canada	Membre résident	SMI
Mohamed AIT-KADI	Professeur Président du Conseil Général du Développement Agricole	Membre résident	STETM
Omar ASSOBBEI	Professeur Sciences de la mer Faculté des Sciences El Jadida	Membre correspondant	STETM
Ismail AKALAY	Directeur Général de l'Hydrométallurgie MANAGEMENT (ONA)	Membre correspondant	ITTT
Abdelmalek AZIZI	Professeur Mathématiques Faculté des Sciences, Oujda	Membre correspondant	SMI
Mohammed BELAICHE	Professeur Physique ENS, Rabat	Membre correspondant	SPC
Rachid BENMOKHTAR BENABDELLAH	Président de l'Observatoire National du Développement Humain, Rabat	Membre résident	ESDE

Collèges (abréviations):

- SPC : Sciences Physique et Chimiques
- STV : Sciences et Techniques du Vivant
- SMI : Sciences de la Modélisation et de l'Informatique
- ESDE : Etudes Stratégique et Développement Economique
- ITTT : Ingénierie, Transfert et Innovation Technologique
- STETM : Sciences et Techniques de l'Environnement, de la Terre et de la Mer

## LISTE DES PARTICIPANTS (suite)

Prénom et NOM	PROFESSION	FONCTION	COLLEGE
Abdelilah BENYOUSSEF	Professeur Physique Faculté des Sciences, Rabat	Membre résident	SPC
Mohamed BERRIANE	Doyen, Faculté des Lettres	Membre correspondant	ESDE
Jean-Jacques BONNET	Professeur Université Paul Sabatier Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination	Membre associé	SPC
Badia BOUAB	Professeur Paléontologie Faculté des Sciences - Rabat	Membre correspondant	STETM
Yahia BOUGHALEB	Professeur de Physique Doyen, Faculté des Sciences El Jadida	Membre correspondant	SPC
Ali BOUKHARI	Professeur de Chimie Doyen, Faculté des Sciences Kénitra	Membre correspondant	ITTT
Tijani BOUNAHMIDI	Vice-Président Université Mohamed V Agdal - Rabat	Membre correspondant	ITTT
Mostapha BOUSMINA	Professeur Département-génie chimique Chaire du Canada sur la physique des polymères et les nanotechnologies	Chancelier Membre résident	SPC
Mohammed CHERKAOUI	Professeur – Physique Université du Metz - France	Membre correspondant	SPC
Rajaa CHERKAOUI EL MOURSLI	Professeur de Physique Faculté des sciences- Rabat	Membre correspondant	SPC
Taieb CHKILI	Professeur de Neurologie Président de l'Université Mohammed V-Souissi	Membre résident	STV

## LISTE DES PARTICIPANTS (suite)

Prénom et NOM	PROFESSION	FONCTION	COLLEGE
Jean DERCOURT (France)	Professeur de Géologie Université Pierre et Marie Curie (Paris) Secrétaire Perpétuel de l'Académie des Sciences (France)	Membre associé	STETM
Noureddine EL AOUFI	Professeur d'économie Faculté de Droit - Rabat	Membre résident	ESTE
Ahmed EL HASSANI	Directeur l'Institut Scientifique Université Mohamed V	Membre résident	STETM
Abdelhaq EL JAI	Professeur - Mathématiques Laboratoire de Théories des Systèmes Université Perpignan - France	Membre résident	SMI
Mokhtar ESSASSI	Professeur - Chimie Faculté des Sciences - Rabat	Membre résident	SPC
Omar FASSI-FEHRI	Professeur de Mécanique Faculté des Sciences - Rabat	Membre résident Secrétaire Perpétuel de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques	SPC
Gerald G. FULLER (USA)	Fellow of the Academy of Engineering Department Chemical Engineering (Stanford University)	Membre associé	SPC
Francisco GARCIA- GARCIA (Mexique)	Director General de Gestión Forestal y Suelos Secretario de Medio Ambiente	Membre associé	STV
Nadia GHAZZALI	Professeur Titulaire de la Chaire de recherche CRSNG-Industrielle Alliance sur les femmes en sciences et génie Départ. Maths et de Statistique Université Laval (Québec)	Membre correspondant	SMI

## LISTE DES PARTICIPANTS (suite)

Prénom et NOM	PROFESSION	FONCTION	COLLEGE
Claude GRISCELLI (France)	Institut Necker Faculté de Médecine-Université René Descarte - Frabce	Membre associé	STV
Abderrahim MAAZOUZ	Professeur – INSA Départ. de Génie Mécanique Conception Lyon – France	Membre résident	ITTT
Carlos MARTINEZ- ALONSO (Espagne)	Professeur d'immunologie Président- Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique (CSIC – Madrid)	Membre associé	STV
Sellama NADIFI	Professeur de Génétique et immunologie Faculté de Médecine - Casablanca	Membre correspondant	STV
Driss OUAZAR	Professeur Hydromécanique (EMH) Université Mohamed V Agdal, Rabat	Membre résident	STETM
Youssef OUKNINE	Professeur Faculté des Sciences Université Cadi Ayyad Marrakech	Membre résident	SMI
El Hassan SAIDI	Professeur - Physique Faculté des Sciences, Rabat	Membre résident	SPC
Albert SASSON	Professeur Sciences biologiques Consultant auprès UNESCO	Membre résident	STV
Abdelaziz SEFIANI	Professeur Faculté de Médecine - Rabat Directeur Département Génétique médicale (INH) Rabat	Membre correspondant	STV
Khalid SEKKAT	Professeur – Economie Université Libre de Bruxelles Belgique	Membre correspondant	ESDE

**LISTE DES PARTICIPANTS (suite)**

<b>Prénom et NOM</b>	<b>PROFESSION</b>	<b>FONCTION</b>	<b>COLLEGE</b>
Zouheir SEKKAT	Professeur Nanotechnologies - AUI (School of Science and Engineering) Osaka University	Membre correspondant	SPC
Philippe A. TANGUY (Canada)	Professeur -Département of Chemical Engineering Ecole Polytechnique de Montréal	Membre associé	ITTT
André ZAOUÏ (France)	Professeur Micromécanique des Matériaux Ecole Polytechnique Membre de l'Académie des Sciences	Membre associé	SPC
Mahfoud ZIYAD	Professeur de Chimie Vice Doyen Faculté des Sciences - Rabat	Membre correspondant	ITTT

## LISTE DES INVITES ayant présenté une communication

Prénom et NOM	Affiliation
Hervé BERNARD	CEA, France
Ahmed Réda CHAMI	Ministre de l'Industrie, du Commerce et des Nouvelles Technologies
Jean-Pierre DAL PONT	Président de la Société du Génie des Procédés, France
Michael DRÖSCHER	Président de la société Allemande de Chimie, Directeur du Comité de l'IUPAC chargé de la Chimie et de l'Industrie
EIMoutaouikil ELBARAKA	Office Chérifien des Phosphates, Maroc
Gerard FÉREY	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur Émérite de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (uvsq), France
Marc FONTECAVE	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France
Najja KOMIHA	Professeur à l'Université Mohamed V-Agdal, Rabat, Maroc
Abdelali KOSSIR	Directeur R&D, Office Chérifien des Phosphates, Maroc
Abdelali RAHMANI	Professeur à l'Université Moulay Ismail, Meknès, Maroc
Jean-Pierre MAJORAL	Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Toulouse, France
Bernard MEUNIER	Président Directeur Général de PALUMED, Membre de l'Académie des Sciences, France
Said SEBTI	Professeur à l'Université Hassan II-Mohammedia, Casablanca, Maroc
Mohamed SMANI	Directeur de l'Association R&D Maroc, Maroc
Berend SMIT	Professeur à l'Université de Californie, Berkley, USA
Taib ZIAD	Professeur à l'Université Göterborg, Suède



صورة لأعضاء الأكاديمية أثناء دورتها العامة الرسمية لسنة 2011  
Les membres de l'Académie lors de la Session Plénière Solennelle 2011

