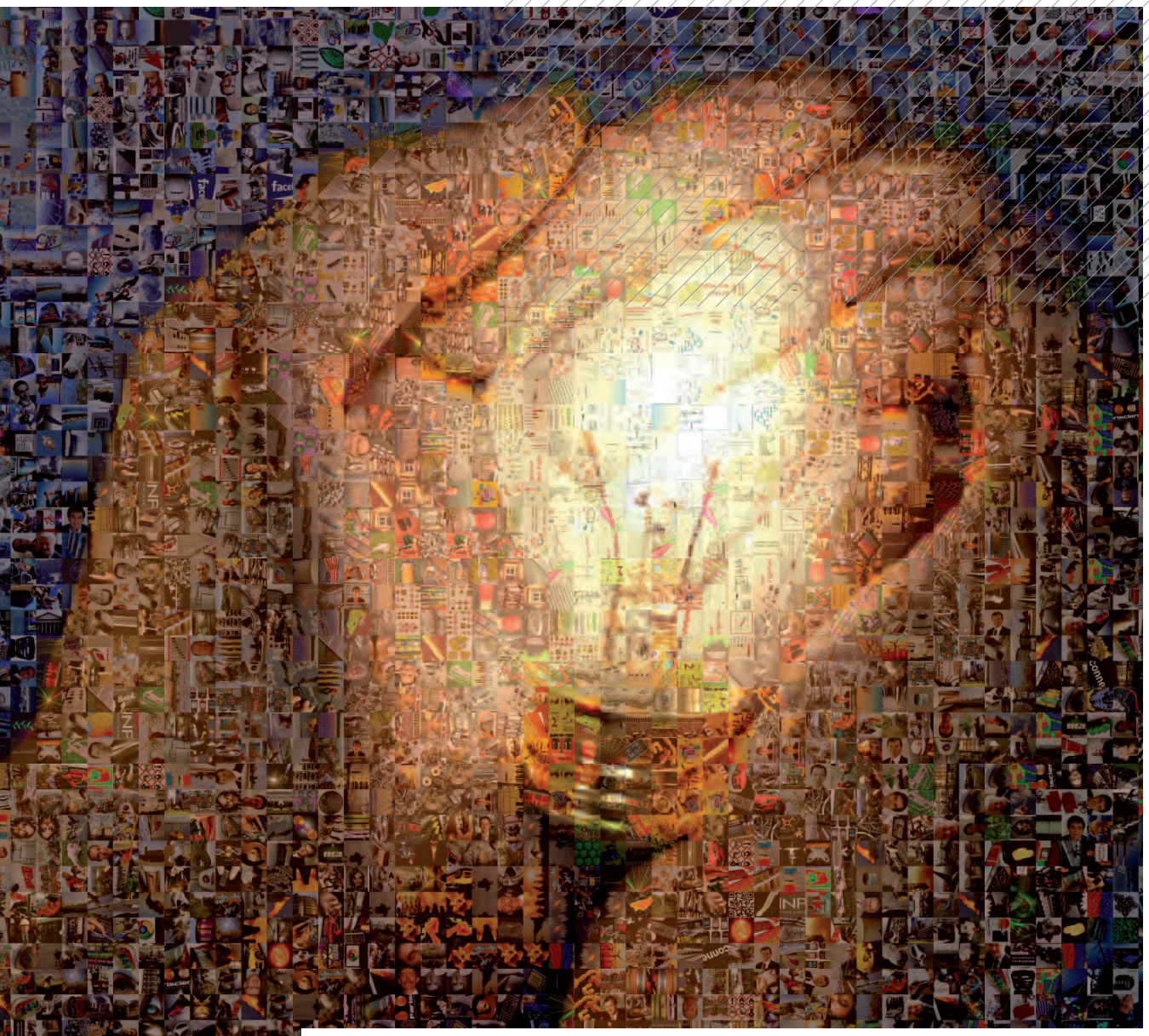
Techniques de l'Ingénieur

LES FOCUS TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR



7 RÉPONSES AUX DÉFIS SCIENTIFIQUES DU 21ÈME SIÈCLE,

Des robots pour guider les bancs de poissons, des micro-algues et des gouttes de pluie sources d'énergie perpétuelle, les secrets de la Joconde percés par microspectrométrie... Techniques de l'Ingénieur lève le voile sur ces incroyables challenges !

Novembre / 2013

SOMMAIRE

ÉDITO **3**

LA COURSE À L'ÉNERGIE PERPÉTUELLE **5**

RÉCUPÉRATION DE L'ÉNERGIE DES GOUTTES DE PLUIE 5

UNE ALIMENTATION PERPÉTUELLE À PARTIR DE LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE THERMIQUE 19

LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE AU FREINAGE FAIT SES PREUVES 21

COMMENT PRÉSERVER LES OCÉANS ? **22**

ROBOT ANGUILLE SOUS-MARIN EN 3D 23

UN POISSON ROBOT CAPABLE DE GUIDER LES BANCS DE POISSONS 39

DES POISSONS ROBOTS POUR DÉTECTER LES POLLUTIONS MARINES 40

SOURIEZ, VOUS ÊTES AUTHENTIFIÉS ! **41**

AUTHENTIFICATION DES BOUTEILLES DE VIN 42

TECHNOLOGIES D'IDENTIFICATION ET D'AUTHENTIFICATION POUR UN SYSTÈME DE TRAÇABILITÉ 50

AUTHENTIFICATION BIOMÉTRIQUE : VISAGE, VOIX ET PAROLES VÉRIFIÉS SIMULTANÉMENT 51

LES ALCHIMISTES DE L'ÉNERGIE **52**

VALORISATION INDUSTRIELLE DES MICROS ALGUE 53

ENTRE LES DÉCHETS ET L'ÉLECTRICITÉ, UNE TORCHE À PLASMA 65

LUTTE CONTRE LA POLLUTION DES EAUX - VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES BOUES 67

UN NANO POUR NOUS SAUVER TOUS **68**

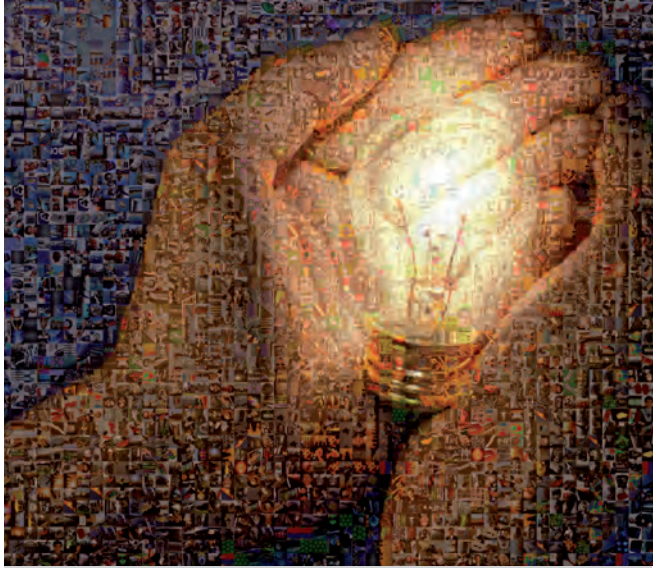
NANOTECHNOLOGIES POUR LA THÉRAPEUTIQUE ET LE DIAGNOSTIC 69

NANOTECHNOLOGIES ET MÉDECINE : UNE RÉVOLUTION ANNONCÉE 91

LA SCIENCE AU SERVICE DE L'ART **94**

ANALYSE NON DESTRUCTIVE DES OBJETS D'ARTE 95

QUAND LES ROBOTS SE METTENT À LA PEINTURE » 116



ÉDITO

La fin de l'année 2013 approche petit à petit avec son lot de « bilans », de « best of » et autres « bêtisiers ».

Les Editions Techniques de l'Ingénieur sont elles aussi en pleine rétrospective, puisque la rédaction de la Veille Actualités planche sur sa newsletter de décembre qui compilera les meilleurs articles de l'année en cours !

Aujourd'hui, nous sommes heureux de vous présenter le livre blanc « 7 réponses aux défis scientifiques du 21ème siècle », un best of qui regroupe des articles des bases documentaires et de la Veille Actualités sur le thème « recherche et innovation ».

Récupération de l'énergie des gouttes de pluie, robot-anguille, valorisation industrielle des micros-algues, nanotechnologies… La rédaction a choisi de vous présenter des innovations spectaculaires - ceux qui ont déjà vu le robot-anguille en démonstration ne diront pas le contraire ! - qui répondent également aux grands défis scientifiques de ce siècle.

Et ils sont nombreux. L'énergie, d'abord et toujours. Tout le monde en convient, le futur de l'énergie réside dans une production infinie et neutre pour l'environnement. C'est possible

mais complexe. La récupération de l'énergie des gouttes de pluie va dans ce sens.

La pollution de la planète est également un enjeu considérable de ce siècle, notamment au niveau marin.

La mise au point de robots capables de détecter toute pollution marine et de guider les bancs de poissons pour les protéger est une innovation incroyable qui montre aussi que la robotique offre des perspectives inouïes aux chercheurs.

Autres enjeux moins « spectaculaires » mais tout aussi importants, l'identification et l'authentification : Que ce soit pour découvrir les secrets des peintures des plus grands maîtres - le sfumato de Léonard de Vinci n'aura plus de secret pour vous - ou pour authentifier des bouteilles de vin, le contrôle non destructif ou la biométrie offrent des perspectives inimaginables il y a encore peu de temps.

Enfin, pour terminer en beauté, place aux nanotechnologies. S'il y a bien une révolution couronnée de succès ces dernières années, c'est bien celle liée aux propriétés extraordinaires - au sens propre - des nanomatériaux. Ces derniers trouvent des usages dans tous les secteurs de l'industrie et donc de la recherche et notamment, c'est ce qui nous intéresse ici, en médecine.

Nous espérons que vous prendrez autant de plaisir à découvrir ces innovations que nous en avons eu à compiler les articles qui composent ce livre blanc, et qui montrent que même dans des temps incertains, la recherche et par-delà l'innovation n'ont pas d'autres limites que celles de notre imagination !

LA COURSE À L'ÉNERGIE PERPÉTUELLE

Et si on récupérait l'énergie au lieu d'éternellement la créer ? Les gouttes de pluie, le freinage, la chaleur, la lumière, les vibrations… Ces sources d'énergie sont aussi étonnantes qu'inépuisables !

INNOVATION

Récupération de l'énergie des gouttes de pluie pour l'alimentation de microsystèmes autonomes

par Romain GUIGON, Jean-Jacques CHAILLOUT, Ghislain DESPESSE et Thomas JAGER

Le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) a mis au point un système récupérant une énergie encore inexploitée illustrée par la pluie mais plus généralement **transmise dans les chocs**.

Romain GUIGON, **Jean-Jacques CHAILLOUT**, **Ghislain DESPESSE** et **Thomas JAGER,** ingénieurs de recherche au CEA, s'intéressent notamment à l'alimentation en énergie naturelle de microsystèmes de mesure communicants sans fils et très basse consommation. Ils se consacrent particulièrement à la récupération de l'énergie mécanique sous toutes ses formes, dont celle de l'énergie des chocs mécaniques.

1. Contexte

La récupération d'énergie est un domaine d'activité récent, mais aussi une thématique d'importance croissante, voire cruciale lorsque l'on parle d'objets communicants et de microsystèmes autonomes. En effet, alors que ces objets se répandent de plus en plus autour de nous, leur autonomie énergétique est aujourd'hui limitée par la durée de vie de leur pile ou de leur batterie. Pour l'accroître, il faut alors penser soit à remplacer ou à recharger régulièrement ces dernières, ce qui peut se révéler à la fois coûteux et contraignant, soit surdimensionner initialement la source d'énergie de ces microsystèmes, qui de micro n'ont au final plus que le nom et qui par ailleurs contiennent une source de pollution.

Pour réconcilier les termes « microsystème » et « autonome », il est alors nécessaire de trouver des sources d'énergie alternatives au simple stockage d'énergie chimique. C'est à ce niveau qu'intervient la récupération d'énergie : son but est de pouvoir fournir au système l'énergie dont il a besoin directement à partir de l'énergie disponible dans son proche environnement.

On se réfèrera aux notations données avec leur unité SI dans le tableau **1**.

1.1 Récupération d'énergie

Grâce aux progrès continus réalisés dans la diminution des besoins énergétiques des dispositifs électriques, les microsystèmes individuels peuvent être alimentés à partir de très faibles sources d'énergie, dans une gamme de puissance allant du nanowatt au milliwatt. Ce faible niveau de puissance requis permet d'envisager la récupération opportuniste de l'énergie nécessaire à leur fonctionnement dans leur environnement.

Diverses sources naturelles doivent alors être considérées, telles que :

- l'énergie solaire ;
- les vibrations mécaniques ;
- les variations et les écarts de température ;
- ou encore l'énergie dissipée par l'homme.

À chaque source considérée, de nombreux principes physiques permettent de récupérer l'énergie.

Exemple : on peut récupérer l'énergie solaire à partir de simples cellules thermiques, ou bien à travers des cellules photovoltaïques.

Évidemment, il n'existe pas de solution unique capable de s'adapter à tous les environnements, mais autant de solutions que d'environnements différents.

Parmi les énergies environnementales encore inexploitées, une a retenu notre attention : la **pluie**. Nous avons alors conçu un système permettant de convertir l'énergie mécanique des gouttes de pluie en énergie électrique, grâce au principe de la **piézoélectricité**.

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION

Tableau 1 – Notations

Données géométriques		Données électriques		Données mécaniques	
D_{max} (m)	diamètre d'étalement d'une goutte	k^2 (–)	coefficient de couplage	V_{choc} (m/s)	vitesse de choc d'une goutte d'eau
h (m)	hauteur de chute	U_{elec} (J)	énergie électrique	V' (m/s)	vitesse d'une goutte d'eau après le choc
a (m)	distance entre l'origine de la lamelle piézoélectrique et le début de l'électrode	V_{elec} (V)	tension électrique	ε (–)	coefficient de restitution
		C (F)	capacité	m_{PVDF} (kg)	masse du piézoélectrique en PVDF
		Q (C)	charge d'un condensateur	m_{goutte} (kg)	masse de la goutte d'eau
b (m)	distance entre l'origine de la lamelle piézoélectrique et la fin de l'électrode	E (V/m)	champ électrique	$U_{deformation}$ (J)	énergie de déformation
		d_{31} et d_{33}(C/N)	coefficient piézoélectrique de charge (= 15 pC/N ici)	Y_{PVDF} (N/m^2)	module d'Young du PVDF (= 3 200 N/m^2 ici)
v (m^3)	volume	ε_{33}^S (F/m)	permittivité du matériau piézoélectrique	$\Delta\sigma_{moy}$ (N/m^2)	variation de la contrainte moyenne sur une section donnée lors d'un impact
H (m)	épaisseur du piézoélectrique			$\Delta\varepsilon_{moy}$ (–)	variation de la déformation moyenne sur une section donnée lors d'un impact
W (m)	largeur du piézoélectrique			γ (N/m^2)	tension de surface à l'interface liquide vapeur
L (m)	longueur du piézoélectrique			g (m/s^2)	gravité
R_{goutte} (m)	rayon d'une goutte d'eau			ρ (kg/m^3)	masse volumique (= 1 800 kg/m^3 ici)
$R_{capillaire}$ (m)	rayon du capillaire			μ (–)	masse réduite
$\mathcal{R}$	référentiel galiléen			C_D	coefficient de traînée

1.2 Piézoélectricité : principe de conversion d'énergie

Les matériaux piézoélectriques se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une variation de contrainte mécanique [1]. Une action mécanique (force F) provoque l'apparition d'un **dipôle électrique** dans chaque maille cristalline du matériau par déplacement différentiel des centres de gravité des charges positives et négatives (figure **1**).

L'équilibre électrostatique se trouvant rompu, une polarisation apparaît créant ainsi un potentiel électrique P dans le matériau : c'est l'effet piézoélectrique direct. Il existe un effet inverse : l'application d'un champ électrique provoquant alors une déformation mécanique du matériau.

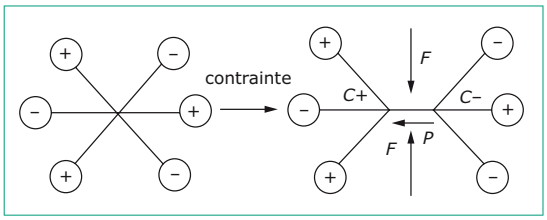


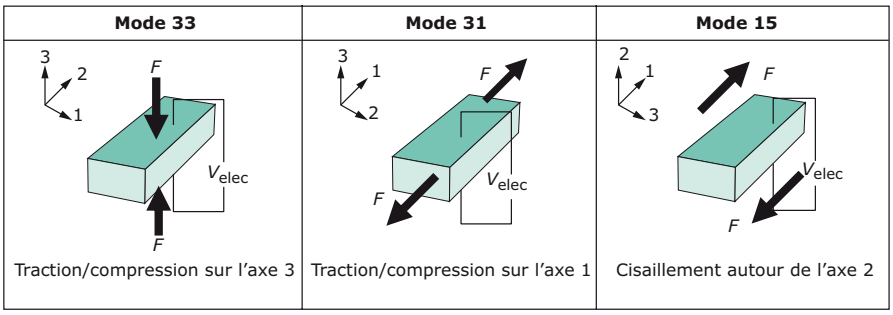
Figure 1 – Matériau piézoélectrique sous contrainte

On distingue plusieurs modes selon lesquels un matériau piézoélectrique peut être excité, notamment ceux de la figure **2** :

Les équations générales de la piézoélectricité permettent de quantifier l'importance du couplage élastodiélectrique. Cependant, du fait de leur caractère tensoriel, elles sont très lourdes et difficiles à

Sur la piézoélectricité
Moteurs piézoélectriques [D 3 765] de B. NOGAREDE.

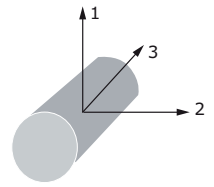
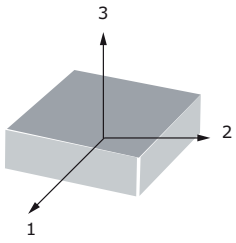
Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129



Le mode *y* signifie que la force mécanique est appliquée sur la direction *j* et que la tension électrique est récupérée dans la direction *i*.

Figure 2 – Modes d'excitation d'un matériau piézoélectrique (par convention, l'axe 3 est l'axe de polarisation)

Tableau 2 – Éprouvettes de matériaux piézoélectriques et coefficients de couplage

Forme de l'éprouvette	Sens de polarisation	Direction de vibration	Coefficient de couplage
			$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^S S_{33}^E}}$
			$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^S S_{11}^E}}$

Pour les notations, se reporter au tableau **1**.
S^E : déformation mécanique à champ électrique constant dans la direction 33 pour S_{33}^E ou 11 pour S_{11}^E.

utiliser. Aussi dans la pratique, préfère-t-on caractériser le couplage par un scalaire appelé coefficient de couplage [2].

Du point de vue dynamique, le **coefficient de couplage d'un matériau piézoélectrique** caractérise son aptitude à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique de déformation et inversement. Il est défini par :

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie apportée}} \qquad \textbf{(1)}$$

Ce coefficient de couplage permet de comparer les performances des matériaux **pour chaque mode de déformation**. Son expression s'obtient aisément si on considère que le matériau piézoélectrique se déforme de manière quasi statique. Selon la forme du transducteur et le mode de vibration, il prend différentes valeurs données par le tableau **2**.

Les matériaux piézoélectriques sont largement utilisés en tant que principe de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. De nombreux systèmes les utilisant ont alors été proposés pour récupérer des énergies environnementales. On peut citer entre autre :

– un système récupérant l'énergie du vent, dans lequel un matériau piézoélectrique est installé sur des moulins à vent [4] ;

– le concept Eel qui exploite la déformation d'une membrane PVDF [5] soumise à un écoulement tangentiel à sa surface ;

PVDF : polymère du fluorure de vinylidène, de l'anglais *PolyVinyliDene Fluoride*

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION

Tableau 3 – Données sur les précipitations [1]

Précipitation	Diamètre et vitesse de la goutte	Énergie disponible
Pluie	d = 1 mm ; v = 2,8 m/s	$E_C = \frac{1}{2} m_{goutte} v^2 \approx 2\,\mu J$
Averse	d = 5 mm ; v = 5,7 m/s	$E_C = \frac{1}{2} m_{goutte} v^2 \approx 1$ mJ

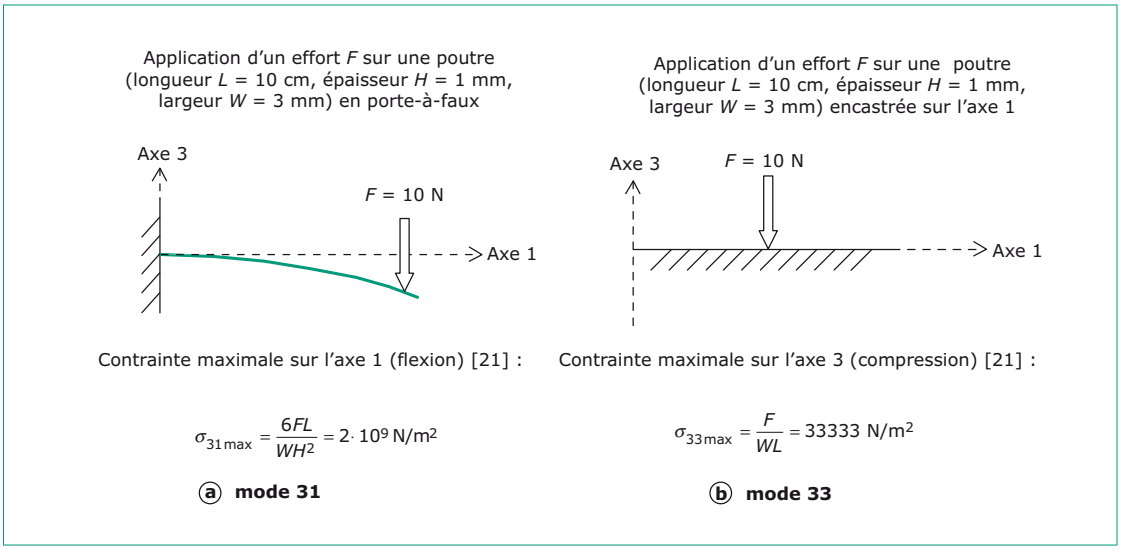


Figure 3 – Intérêt du mode 31 par rapport au mode 33

PZT : matériau de formule chimique $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$

– ou encore un disque PZT monté sur un résonateur d'Helmholtz récupérant son énergie acoustique [6].

Mais la majorité des études concerne la récupération de l'énergie de vibration à l'aide de poutres piézoélectriques bilames sollicitées en flexion simple [7] [8] [9]. L'inconvénient majeur de ces systèmes est qu'ils permettent de récupérer de l'énergie avec un rendement acceptable que s'ils sont excités à leur fréquence de résonance. Afin de concevoir un système utilisable dans une multitude d'environnements différents, il est alors préférable qu'il puisse s'adapter lui-même aux sollicitations qu'il subit, indépendamment de leur fréquence.

1.3 Pluie : source d'énergie non négligeable

Les relevés météorologiques de Météo France (tableau **3**) montrent qu'il existe plusieurs types de précipitations. Compte tenu du fait qu'une goutte de pluie arrive sur terre selon une taille millimétrique, son impact va générer une force relativement faible donc une contrainte mécanique faible, et donc une énergie récupérable négligée jusqu'à présent. Dans cette application, nous avons intérêt à concevoir un système piézoélectrique fonctionnant en mode 31 permettant de maximiser la contrainte mécanique apparaissant au sein du matériau à partir d'une force d'impact limitée.

Ce concept est illustré par la figure **3**, où l'on compare la contrainte mécanique maximale obtenue en mode 31 et en mode 33. À l'aide d'une simple application numérique, on constate que le mode 31 permet effectivement de maximiser la contrainte mécanique apparaissant au sein du matériau.

Pour des raisons écologiques, notre choix de matériau s'est porté sur un piézoélectrique de la famille polymère : le PVDF (matériau sans plomb, contrairement aux céramiques PZT, par exemple) d'épaisseur H = 25 µm. Typiquement, le coefficient de couplage piézoélectrique des polymères en mode 31 est de l'ordre de 2 %. Un tel système peut nous permettre de récupérer entre 40 nJ et 20 µJ d'énergie électrique [cf. équation (1)].

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

© Editions T.I.

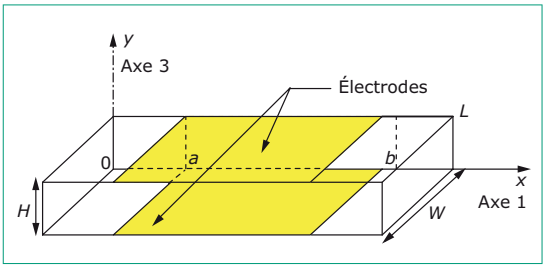


Figure 4 – Structure permettant la récupération de l'énergie de gouttes de pluie

2. Dimensionnement

2.1 Démarche de conception

Pour récupérer l'énergie des précipitations, nous avons imaginé la structure schématisée sur la figure **4** : une membrane piézoélectrique orthogonale au déplacement des gouttes d'eau et sensible aux chocs à sa surface. Pour récupérer les charges électriques créées par la déformation du matériau, on dispose des électrodes (en jaune) de part et d'autre du matériau.

Pour obtenir le dimensionnement optimal de ce composant, deux étapes sont nécessaires :

– il s'agit d'abord de simuler mécaniquement l'impact d'une goutte de pluie sur la membrane afin de maximiser le transfert de l'énergie cinétique de la goutte en énergie de déformation du matériau piézoélectrique ;

– puis, de maximiser l'énergie électrique récupérée (en choisissant la taille optimale des électrodes) *via* un modèle électro-mécanique.

Afin de rester conservateur, ce dimensionnement s'effectue dans le cas le plus défavorable : considérer l'impact d'une unique goutte de pluie et non pas de plusieurs gouttes d'averse.

2.2 Dimensionnement mécanique

2.2.1 Théorie de l'impact

En pratique, de l'énergie est toujours perdue au cours d'une collision entre solides. Cette perte d'énergie, assimilable à une dissipation effective, provient de phénomènes de différentes natures et est généralement quantifiée par le **coefficient de restitution** ε, défini lors d'une collision binaire selon [10] :

$$\varepsilon = \frac{V'}{V_{choc}} \qquad (2)$$

avec V_{choc} et V' respectivement normes de la vitesse de la goutte avant et après le choc.

Les deux cas extrêmes $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon = 0$ correspondent, respectivement, aux limites élastique et complètement inélastique du choc.

Il est tout à fait possible de calculer des coefficients de restitution pour les impacts solide/liquide [11] [12] [13] [14], et à ce jour, des études ont montré que l'utilisation de matériaux super-hydrophobes permet d'obtenir des coefficients de restitution de 0,85 lors d'un impact liquide à une vitesse proche de 20 cm/s. Mais pour des vitesses plus importantes, ce coefficient de restitution diminue suivant une loi proportionnelle en $1/V_{choc}$, et tend vers 0 pour des vitesses de l'ordre du m/s [15]. Étant donné que les matériaux piézoélectriques ne possèdent pas de propriété particulière d'hydrophobie, et compte tenu des vitesses d'impact considérées, nous pouvons qualifier notre impact de parfaitement inélastique.

La goutte et le matériau piézoélectrique vont donc se déplacer à la même vitesse après l'impact, pendant la déformation.

2.2.2 Choix du matériau piézoélectrique

L'utilisation de la théorie des chocs, combinée à la conservation de la quantité de mouvement, permet d'aboutir à l'expression des vitesses après un choc inélastique sur un matériau PVDF initialement immobile :

$$V'_{goutte/\Re} = V'_{PVDF/\Re} = \frac{m_{goutte}}{m_{goutte} + m_{PVDF}} V_{choc} \qquad (3)$$

En supposant que l'énergie cinétique de la goutte « après impact » est intégralement convertie en énergie de déformation mécanique, il vient :

$$U_{déformation} \equiv \frac{1}{2} m_{PVDF} V'^2_{PVDF} = \frac{1}{2} m_{PVDF} \left(\frac{m_{goutte}}{m_{goutte} + m_{PVDF}} V_{choc} \right)^2 \qquad (4)$$

La dérivée de l'équation (5) par rapport à la masse la goutte m_{goutte} montre que le transfert d'énergie est maximal pour $m_{goutte} = m_{PVDF}$, il s'agit de l'adaptation mécanique du choc similaire à l'équation bien connue de l'adaptation électrique.

Compte tenu du faible poids d'une goutte d'eau, il est alors préférable de choisir un matériau léger et d'une épaisseur H la plus fine possible. En conséquence, nous préférons utiliser une unique feuille PVDF encastrée à ses extrémités plutôt que l'association classique, mais non optimale pour notre étude, de 2 feuilles PVDF collées (bilame).

Toujours dans la perspective d'optimiser l'énergie de déformation apportée au matériau (et donc l'énergie récupérée), on a intérêt à utiliser une membrane constituée d'une multitude de fines lamelles indépendantes les unes des autres et dont la largeur W de chacune est de l'ordre du diamètre maximal d'étalement de la goutte D_{max} (= 3 mm dans notre cas [13]). Pour achever ce dimensionnement

Sur les collisions binaires

Mécanique générale – Dynamique : théorie classique du choc [A 1 668] de J.P. BROSSARD

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION

mécanique, il faut aussi déterminer la longueur L du piézoélectrique. En utilisant l'équation (4), on constate que pour des gouttes millimétriques, l'adaptation mécanique optimale préconise d'utiliser des lamelles de PVDF de 10 cm de longueur.

2.2.3 Déformation mécanique lors de la vibration du matériau piézoélectrique

Étant donné que le matériau piézoélectrique est encastré à chacune de ses extrémités, il va être soumis à une flexion composée lors de l'impact de la goutte (combinaison de flexion et de traction/compression). Puisque la structure va opérer en mode 31, seule la composante normale (axe 1 de la figure **3**) du tenseur des contraintes doit être calculée. Dans le repère fondamental de la RDM, cette composante s'écrit :

RDM : résistance des matériaux

$$\varepsilon_1(X, Y, t) = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}X} = \underbrace{\frac{\mathrm{d}u_X}{\mathrm{d}X}}_{\text{traction/compression}} \underbrace{- Y \frac{\mathrm{d}^2 u_Y}{\mathrm{d}X^2}}_{\text{flexion}} \qquad \textbf{(5)}$$

avec u vecteur déplacement.

Compte tenu de l'emplacement des électrodes sur notre matériau, seule la déformation de la fibre moyenne du câble $Y = 0$ induit un effet piézoélectrique. Il nous suffit alors de calculer la partie « traction/compression » de la composante normale du tenseur des déformations :

$$\varepsilon_{moy}(X, t) = \frac{\mathrm{d}u_X(X, t)}{\mathrm{d}X} \qquad \textbf{(6)}$$

Connaissant cette valeur, nous pouvons alors calculer la contrainte moyenne relative (au cours du temps) :

$$\Delta\varepsilon_{moy}(X, t) = \varepsilon_{moy}(X, t + \Delta t) - \varepsilon_{moy}(X, t) \qquad \textbf{(7)}$$

Nous avons mis au point un modèle numérique permettant de simuler le mouvement d'une lamelle piézoélectrique impactée par une goutte d'eau [16].

La figure **5** montre l'évolution de l'amplitude de la déformation du câble au cours du temps assimilable à l'évolution temporelle d'une portion de lamelle piézoélectrique ($H = W = 25$ µm) impactée par une « portion » de goutte d'eau (disque dont l'épaisseur est égale à celle du piézoélectrique).

Initialement, le câble est horizontal, et il atteint l'équilibre mécanique à travers une vibration amortie. Puis la goutte impacte le câble au centre à $t = 0{,}05$ s, instant où l'on constate une importante déformation localisée. Celle-ci se propage ensuite au cours du temps en se réfléchissant aux points d'ancrage. À cause des frottements internes au sein du matériau ainsi qu'à l'interaction fluide/structure, l'amplitude de la vibration s'amortit et le câble retrouve sa forme initiale. La goutte d'eau reste sur la membrane : l'équilibre est légèrement perturbé.

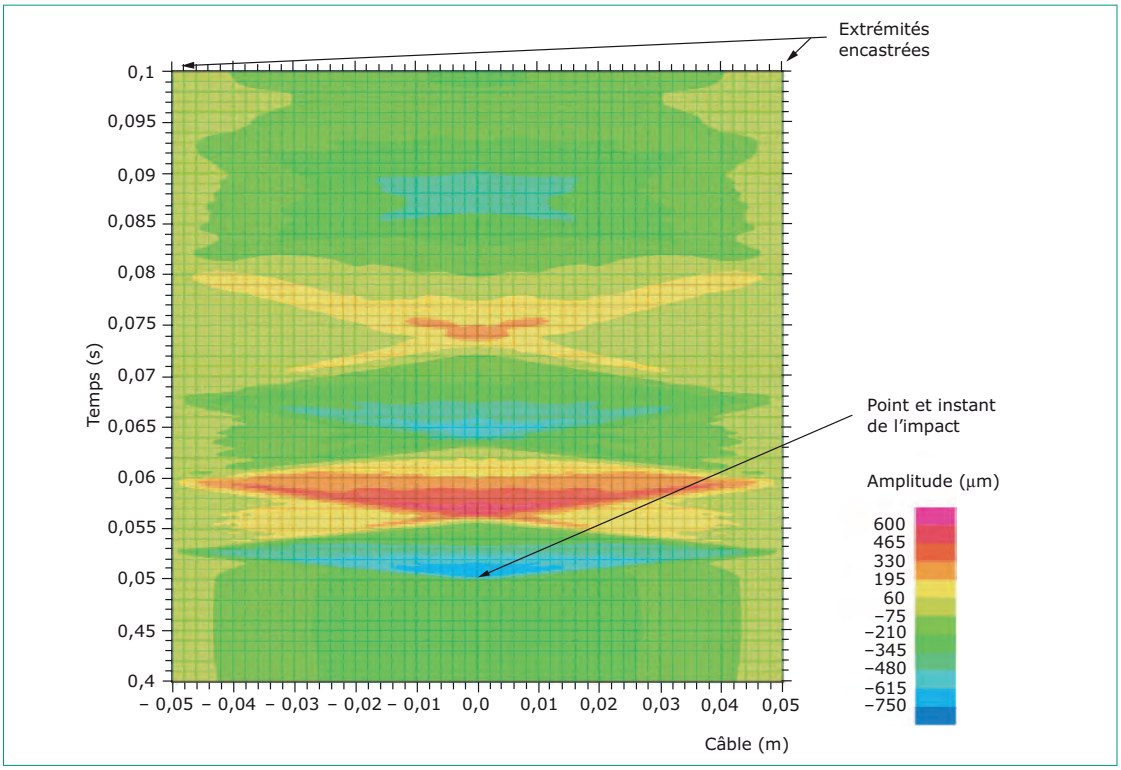


Figure 5 – Vue de dessus du câble vibrant au cours du temps

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Nous pouvons à présent prédire le comportement électrique de notre structure *via* un modèle mécano-électrique.

2.3 Dimensionnement électrique

2.3.1 Modèle électromécanique

Appliquées à notre situation, les équations de la piézoélectricité [1] permettent de relier le champ électrique E et la contrainte relative $\Delta\sigma_{moy}$ aux déformations $\Delta\varepsilon_{moy}$ calculées précédemment [équation (7)] :

$$\begin{cases} E = -\, d_{31} \dfrac{Y_{PVDF}}{\varepsilon_{33}^{S}} \Delta\varepsilon_{moy} \\ \Delta\sigma_{moy} = Y_{PVDF}\, \Delta\varepsilon_{moy} \end{cases} \quad \textbf{(8)}$$

avec Y_{PVDF} module d'Young du PVDF (= 3 200 N/m^2),

ε_{33}^{S} (F/m) permittivité du matériau piézoélectrique.

En assimilant le piézoélectrique à un condensateur, et en utilisant les équations précédentes, il est possible de calculer les grandeurs électriques récupérables :

– la tension électrique :

$$\begin{aligned} V_{élec}(t) &= V_{haut}(t) - V_{bas}(t) \\ &= -\int_{-H/2}^{H/2} E(t)\,\mathrm{d}y = -\,H\,E(t) \end{aligned} \quad \textbf{(9)}$$

– la capacité :

$$C = \varepsilon_{33}^{S} \frac{(b-a)W}{H} \quad \textbf{(10)}$$

– la charge électrique :

$$Q(t) = C\,V(t) = (b-a)W\,d_{31}\,\Delta\sigma_{moy}(t) \quad \textbf{(11)}$$

Au final, on peut calculer l'énergie électrique disponible aux bornes du piézoélectrique :

$$\begin{aligned} U_{élec}(t) &= \frac{1}{2} C V_{élec}^2 \\ &= k_{31}^2 \frac{Y_{PVDF}\,H\,W\,(b-a)}{2} [\Delta\varepsilon_{moy}(t)]^2 \end{aligned} \quad \textbf{(12)}$$

2.3.2 Optimisation de la surface de recouvrement des électrodes

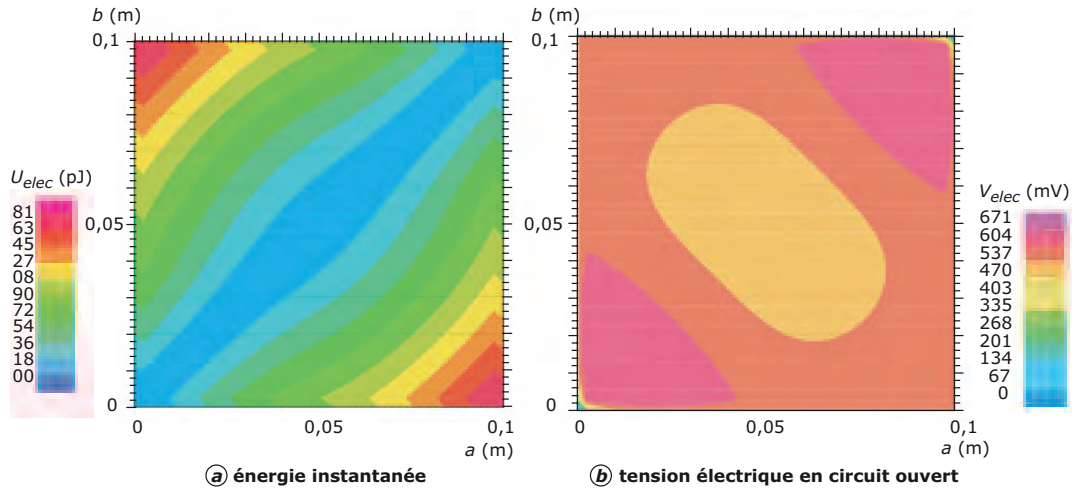
Diverses simulations (pluie, averse...) ont été menées dans le but de déterminer la configuration d'électrode maximisant l'énergie électrique produite. Les résultats qui suivent sont donnés pour un câble piézoélectrique de dimensions L = 10 cm ; $W = H$ = 25 µm à son maximum de déformation, impacté par une goutte chutant à 2,8 m/s ; où a et b représentent les distances séparant l'origine du câble aux deux extrémités des électrodes, conformément à la figure **4**.

La capacité du matériau piézoélectrique s'exprimant par :

$$C = \varepsilon_{33}^{S} \frac{(b-a)W}{H}$$

et la tension électrique par :

$$V_{élec} = \frac{Q}{C}$$



ⓐ **énergie instantanée** ⓑ **tension électrique en circuit ouvert**

Câble piézoélectrique de dimensions L = 0,1 mm, $W = H$ = 25 µm
a : distance entre l'origine de la lamelle piézoélectrique et le début de l'électrode
b : distance entre l'origine de la lamelle piézoélectrique et la fin de l'électrode

Figure 6 – Énergie instantanée et tension électrique en circuit ouvert dans un câble piézoélectrique impacté en son centre par une goutte de pluie en fonction des dimensions de ses électrodes

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION

Tableau 4 – Grandeurs électriques récupérables dans différentes situations

Type de goutte	Dimensions du câble	Tension électrique récupérable	Énergie électrique récupérable	Puissance instantanée récupérable
Pluie diamètre : 1 mm vitesse : 2,8 m/s	longueur : 10 cm largeur : 3 mm épaisseur : 25 µm	1,6 V	1,7 nJ	0,8 µW
Intermédiaire diamètre : 2,2 mm vitesse : 0,75 m/s	longueur : 10 cm largeur : 3 mm épaisseur : 25 µm	3 V	5 nJ	2,5 µW
Averse diamètre : 5 mm vitesse : 5,7 m/s	longueur : 10 cm largeur : 1,3 cm épaisseur : 25 µm	98 V	25 nJ	12,5 mW

Il est normal de trouver figure **6** que plus la surface d'électrode est petite ($a \approx b$ proche de zéro), plus la tension électrique créée par effet piézoélectrique est forte. On remarque tout de même qu'un recouvrement total de la surface du câble par des électrodes ($a = 0$ et $b = L$) permet de maximiser la récupération d'énergie électrique.

Le tableau **4** résume alors les grandeurs électriques récupérables dans chacune des situations, en choisissant de recouvrir entièrement le matériau piézoélectrique par des électrodes.

3. Performances expérimentales

3.1 Réglage de la taille de la goutte

Afin de pouvoir créer artificiellement une goutte d'eau calibrée ayant une vitesse désirée, nous avons utilisé le principe du **compte-gouttes** (formation très lente des gouttes pour rester proche de l'équilibre statique). Une telle goutte, pendue à l'extrémité du capillaire, est soumise à diverses forces :

– son poids (qui cherche à la décrocher du capillaire) ;
– les forces de pression ;
– les forces capillaires (qui la retiennent au capillaire).

Cet équilibre conduit à la relation reliant le rayon de la goutte à celui du capillaire la formant [17] :

$$R_{goutte} = \left(\frac{3 R_{capillaire}\, \gamma}{2\, g\, \rho_{eau}} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(13)}$$

avec R_{goutte} rayon de la goutte pendante,
$R_{capillaire}$ rayon du capillaire,
g accélération due à la pesanteur,
γ tension de surface de l'eau à l'interface liquide/vapeur,
ρ_{eau} masse volumique de l'eau.

Cette formule montre qu'un capillaire de 23 µm de diamètre extérieur est nécessaire pour former de manière quasi-statique des gouttes d'eau de 1 mm de diamètre.

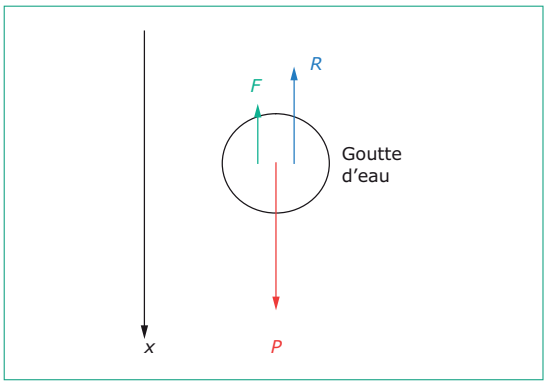


Figure 7 – Bilan des forces d'une goutte lors de sa chute

3.2 Réglage de la vitesse de la goutte

Un bilan simplifié des forces s'appliquant à une goutte d'eau de diamètre D chutant permet d'obtenir, après application du principe fondamental de la dynamique (figure **7**) :

$$\vec{F} + \vec{P} + \vec{R} = m\vec{\ddot{x}} \qquad \textbf{(14)}$$

avec F poussée d'Archimède,
P poids de la goutte,
m masse de la goutte,
R frottement visqueux,
x abscisse de la chute.

La résolution de cette équation (14) permet de connaître la vitesse V en fonction de la hauteur de chute h :

$$V(h) = \frac{1}{\alpha}\sqrt{1 - 4\,e^{-h\alpha b + a + bA}} \qquad \textbf{(15)}$$

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

avec les grandeurs :

$$m = \rho_{eau} \frac{\pi D^3}{6} \quad \textbf{(16)}$$

$$m' = \rho_{air} \frac{\pi D^3}{6} \quad \textbf{(17)}$$

$$k = \frac{1}{8} \rho_{air} \pi D^2 C_D \quad \textbf{(18)}$$

$$\mu = \frac{m - m'}{m} \quad \textbf{(19)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{\mu\, m g}} \quad \textbf{(20)}$$

$$a = \ln\left(\frac{1 + \alpha\, V_{init}}{1 - \alpha\, V_{init}}\right) \quad \textbf{(21)}$$

$$b = 2\alpha\, \mu\, g \quad \textbf{(22)}$$

$$A = \frac{-2\ln(e^a + 1)}{b} \quad \textbf{(23)}$$

Ce modèle simplifié a été comparé à un modèle expérimental concernant la vitesse d'impact d'une goutte de 1,198 cm de diamètre, lâchée sans vitesse initiale [18]. Sur la figure **8**, on constate que notre modèle théorique donne des résultats en bon accord avec l'expérience. Appliqué à des gouttes de 1 mm de diamètre, le même modèle théorique conduit à 2 m de chute pour que les gouttes atteignent leur vitesse limite de 2,8 m/s (figure **9**).

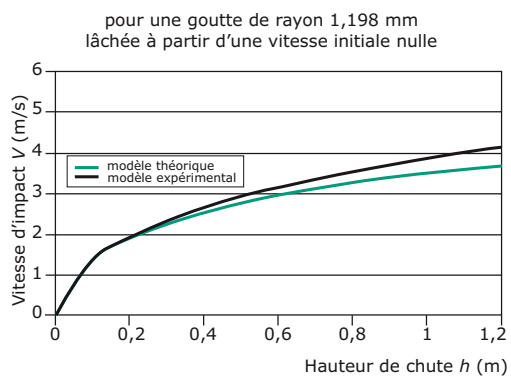


Figure 8 – Comparaison de modèles théorique et expérimentaux donnant la vitesse d'impact en fonction de la hauteur de chute *h*

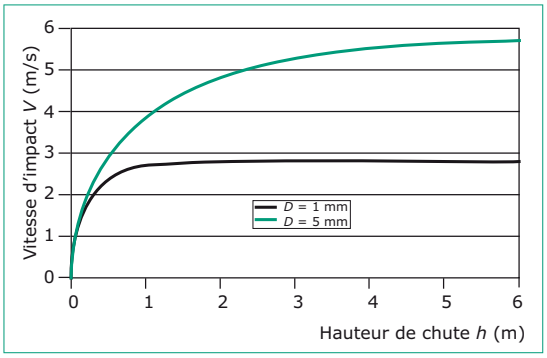


Figure 9 – Application du modèle théorique à des gouttes de divers diamètres

3.3 Dispositif expérimental

Nous avons choisi de créer une goutte par minute à l'aide d'une micropompe KDS® permettant de régler le débit d'injection à 30 µL/h. Les capillaires en verre de 10 µm de diamètre interne et 25 µm de diamètre externe ont été fournis par la société WPI®. Les tensions à mesurer sont suffisamment élevées (de l'ordre de quelques centaines de mV), pour pouvoir permettre l'utilisation d'une sonde différentielle de 50 MΩ reliée à un oscilloscope numérique TEKTRONIX® pour mesurer la tension à vide. La sonde différentielle permet, d'une part, de réaliser des mesures avec un faible niveau de bruit et, d'autre part, d'observer un signal électrique de l'ordre de la ms sans trop d'atténuation grâce à sa constante de temps élevée ($\tau = RC$ = 60 ms).

3.4 Résultats expérimentaux

Le banc d'essai présenté sur la figure **10** a été réalisé pour créer des gouttes de pluie artificielles et caractériser l'énergie électrique récupérable.

La micropompe KDS® permet de connaître très précisément le débit d'injection de l'eau dans le capillaire. À l'aide d'un simple chronomètre, on peut évaluer le temps de formation d'une goutte et donc son rayon R par :

$$R = \left(\frac{3}{4} \frac{Q_V\, \Delta t}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \textbf{(24)}$$

avec Δt temps de formation d'une goutte,

Q_V débit-volume réglé à l'aide de la micropompe.

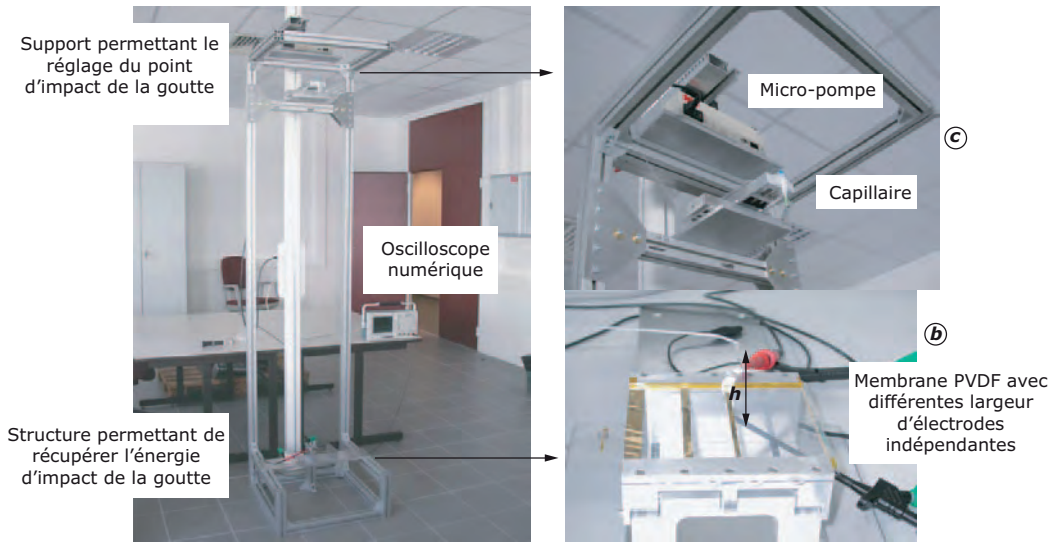
La détermination de la vitesse d'impact se fait à l'aide du modèle théorique développé dans le paragraphe 3.2. La figure **11** présente les résultats obtenus à l'aide de ce banc d'essais à travers la tension électrique aux bornes du piézoélectrique enregistrée à l'aide d'un oscilloscope numérique.

Différentes situations d'impacts ont été réalisées. Les résultats expérimentaux (tableau **5**) restent très proches de ceux donnés par la simulation. Les tensions et niveaux de puissance électrique récupérés montrent bien la faisabilité d'un tel système.

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION



ⓐ **vue d'ensemble**
ⓑ **vue de détail de la structure de récupération**
ⓒ **vue de détail du système permettant de créer des gouttes de pluie calibrées**

Figure 10 – Photos du banc d'essais

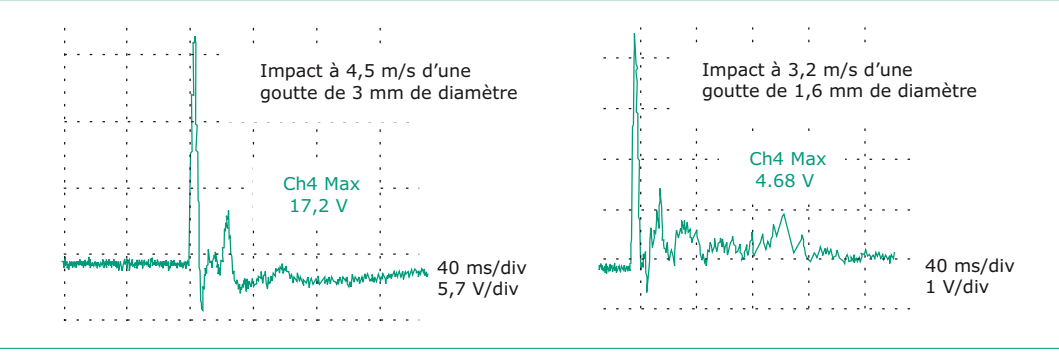


Figure 11 – Résultat de différents impacts à l'aide du banc d'essais

Tableau 5 – Comparaison théorie/expérience pour des impacts à grande vitesse sur du PVDF de 25 µm d'épaisseur

Conditions	Résultats de la simulation	Résultats expérimentaux	Ratio résultats expérimentaux/ résultats théoriques
Impact à 4,5 m/s d'une goutte de 3 mm de diamètre	24 V	17,2 V (≈ 147 nJ ; 73 µW)	0,72
Impact à 3,2 m/s d'une goutte de 1,6 mm de diamètre	5,7 V	4,68 V (≈ 16 nJ ; 8 µW)	0,82

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

4. Conclusions et perspectives

La structure piézoélectrique présentée dans ce dossier permet d'obtenir expérimentalement des grandeurs électriques proches des résultats théoriques, c'est-à-dire environ 1 nJ d'énergie électrique et 1 µW de puissance instantanée à l'aide d'une goutte de pluie standard. Cette situation représente le cas le plus défavorable de récupération d'énergie des précipitations, mais les simulations montrent qu'il serait possible de récupérer jusqu'à 25 µJ et 12 mW à partir d'une goutte d'averse. Ce système innovant peut tout à fait répondre aux besoins d'un capteur basse consommation, par exemple, un système autoalimenté permettant la **mesure de la quantité de pluie ou d'arrosage**. Le système de récupération de l'énergie des chocs des gouttes d'eau permet en effet d'effectuer cette mesure puisqu'il est aisé de comptabiliser le nombre d'impacts par unité de surface et que l'amplitude maximale de la déformation de la membrane est une traduction de la taille de la goutte d'eau. Par ailleurs, moyennant une modification du dimensionnement des lamelles piézoélectriques, celles-ci elles entrent en vibration lorsqu'elles sont soumises à un flux d'air et produisent alors de l'énergie électrique par le même principe que celui que l'on a présenté. On peut alors par exemple concevoir des applications pour des **systèmes de récupération d'énergie éolienne sans pièces tournantes** ou de nouveaux styles de débitmètres gazeux.

Fort de ces résultats encourageant, le brevet [20] protège ce nouveau concept de récupération de l'énergie des impacts (pluie, arrosage...) ou des flux de gaz (énergie éolienne, gaz dans des canalisations...).

La première application industrielle envisagée de ce nouveau principe concerne l'**autoalimentation de systèmes placés dans les tours aéroréfrigérantes des centrales électriques**. Ces tours permettent le refroidissement de l'eau du circuit du condenseur avant son rejet dans l'environnement à travers l'évaporation d'une partie de cette eau après sa pulvérisation sous forme de gouttelettes dans un courant d'air créé par la cheminée. La taille et la densité de ces gouttes étant bien supérieures à celles des conditions naturelles de la pluie, la quantité d'énergie récupérable devient tout à fait compatible avec beaucoup d'applications. Alors qu'actuellement il n'existe aucun système de mesure dans de tels environnements, notre principe d'alimentation permet d'en envisager l'instrumentation par un grand nombre de capteurs afin de remonter par exemple à la mesure du débit d'eau et de la taille des gouttes, de la température dans la tour, du niveau d'encrassement des évaporateurs, et ainsi de suite.

Brevet EN 07 53151 : Dispositif de récupération d'énergie mécanique de membranes excitées par des chocs ou des vibrations

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Récupération de l'énergie des gouttes de pluie pour l'alimentation de microsystèmes autonomes

par **Romain GUIGON**
Ingénieur de Recherche au CEA
Jean-Jacques CHAILLOUT
Ingénieur de Recherche au CEA
Ghislain DESPESSE
Ingénieur de Recherche au CEA
et **Thomas JAGER**
Ingénieur de Recherche au CEA

À lire également dans nos bases

BROSSARD (J.-P.). – *Mécanique générale – Dynamique : théorie classique du choc.* [A 1 668] Physique Chimie (1997).

NOGAREDE (B.). – *Moteurs piézoélectriques.* [D 3 765] Convertisseurs et machines électriques (1996).

Sources bibliographiques

[1] IKEDA (T.). – *Fundamentals of piezoelectricity.* Oxford University Press, 280 p. (1990).

[2] BERLINCOURT (D.A.), CURRAN (D.R.) et JAFFE (H.J.). – *Piezoelectric and piezomagnetic materials.* Physical acoustic, New York, Academic Press, vol. 1A (1964).

[3] CROWDER (C.) et BEYSON (J.P.). – *Guide pratique de la météorologie.* Sélection du Reader's Digest, 288 p. (2005).

[4] SCHMIDT (V.H.). – *Piezoelectric conversion in windmills.* Proc. IEEE Ultrasonic Symp., p. 897-904 (1992).

[5] ALLEN (J.J.) et SMITH (A.J.). – *Energy harvesting eel.* J. Fluid Struc., *15,* p. 1-12 (2001).

[6] HOROWITZ (S.), KASYAP (A.), LIU (F.), JOHNSON (D.), NISHIDA (T.), NGO (K.), SHEPLAK (M.) et CATTAFESA (L.). – *Technology development for self-powered sensors.* 1st Flow Conf. (2002).

[7] ROUNDY (S.J.). – *Energy scavenging for wireless sensor nodes with a focus on vibration to energy conversion.* PhD University of California (2003).

[8] SODANO (H.A.), PARK (G.), LEO (D.J.) et INMAN (D.J.). – *Model of piezoelectric harvesting beam.* ASME Int. Mechanical Engineering Congress and R&D Exp. (2003).

[9] WEN (G.J.), LIN (Y.H.), YANG (H.H.) et PAN (C.T.). – *Design and fabrication of high efficiency piezoelectric vibration induced micro power generator.* ASME Int. Mechanical Engineering Congress and R&D Exp. (2003).

[10] BROSSARD (J.P.). – *Dynamique : Théorie classique du choc.* [A 1 668] Techniques de l'Ingénieur (1997).

[11] RAMAN (C.V.). – *The photographic study of impact at minimal velocities.* Phys. Rev., vol. 12, p. 442-447 (1918).

[12] QUERE (D.), BICOT (J.) et RICHARD (D.). – *Le mouillage nul (ou presque).* Bulletin de la Société Française de Physique, *128(8)* (2000).

[13] CLANET (C.), BEGUIN (C.), RICHARD (D.) et QUERE (D.). – *Maximal deformation of an impacting drop.* Journal of Fluid Mechanics, vol. 517, p. 199-208 (2004).

[14] QUERE (D.). – *La physique d'une goutte d'eau.* Conférence à l'espace Clément Marot (2004).

[15] BIANCE (A.L.), CHEVY (F.), CLANET (C.), LAGUBEAU (G.) et QUERE (D.). – *On the elasticity of an inertial liquid shock.* Journal of Fluid Mech. (2006).

[16] GUIGON (R.), CHAILLOUT (J.J.), DESPESSE (G.) et JAGER (T.). – *Harvesting raindrop energy : theory.* Smart Mater. Struct., 17 015038 (2008).

[17] BRUHAT (G.). – *Cours de Physique Générale.* Masson & Cie (1993).

[18] ROUX (D.C.D.) et COOPER-WHITE (J.J.). – *Dynamic of water spreading on a glass surface.* Journal of colloid and interface sciences, *277,* p. 424-437 (2004).

[19] GUIGON (R.), CHAILLOUT (J.J.), DESPESSE (G.) et JAGER (T.). – *Harvesting raindrop energy : experimental study.* Smart Mater. Struct., 17 015039 (2008).

[20] GUIGON (R.), CHAILLOUT (J.-J.), DESPESSE (G.) et JAGER (Th.). – *Dispositif de récupération d'énergie mécanique de membranes excitées par des chocs ou des vibrations.* Brevet, EN 07 53151, 8 fév. 2007.

[21] DELAPLACE (A.), GATUINGT (F.) et RAGUENEAU (F.). – *Mécanique des structures.* Résistance des matériaux, Dunod (2008).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

POUR EN SAVOIR PLUS

Événements

Flow Conference
ASME Int. Mechanical Engineering Congress and R & D Exp.

Brevet

Dispositif de récupération d'énergie mécanique de membranes excitées par des chocs ou des vibrations EN 07 53151

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

UNE ALIMENTATION PERPÉTUELLE À PARTIR DE LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE THERMIQUE

Destiné à l'alimentation des capteurs sans fil autonomes, ce nouveau kit d'évaluation associe la technologie de récupération d'énergie thermoélectrique de Micropelt et une batterie solide à couches minces de STMicroelectronics.

La capture de l'énergie (*energy harvesting*), technique selon laquelle l'énergie électrique utile est générée par des sources disponibles gratuitement telles que les vibrations, la chaleur ou la lumière, est une caractéristique essentielle des capteurs sans fil auto-alimentés qui ne requièrent aucune maintenance de la batterie. Or, ces réseaux de capteurs sont de plus en plus utilisés, notamment dans des applications telles que l'automatisation de processus, le contrôle d'état ou les immeubles intelligents.

Pour répondre aux besoins de ce marché, STMicroelectronics, fournisseur mondial de semi-conducteurs pour applications de puissance et de gestion de l'énergie, et Micropelt GmbH, une jeune entreprise allemande spécialisée dans le développement d'appareils thermoélectriques innovants à couches minces, ont développé conjointement un kit d'évaluation de capteurs sans fil autonomes baptisé TE-Power NODE.

Au cœur de ce nouveau kit d'évaluation, un générateur thermoélectrique (TEG) exploite un phénomène physique appelé « Effet Seebeck » où l'énergie électrique résulte du flux thermique produit par un différentiel de température sur une couche thermoélectrique micro-structurée. À partir d'un gradient effectif de 10°C, le générateur thermoélectrique produit une tension de 1,4 V. Le système de conditionnement d'énergie personnalisé de Micropelt convertit cette tension en une énergie suffisante pour commander le réseau de capteurs sans fil et charger une batterie en utilisant le surplus d'énergie thermique. Dans le kit, le générateur thermoélectrique Micropelt MPG-D751 est placé entre une plaque d'aluminium solide et un radiateur à ailettes. La plaque est reliée à une source de chaleur appropriée, de sorte que l'effet refroidissant du radiateur peut créer un différentiel de température sur le générateur thermoélectrique enfoui. « La récupération d'énergie thermique offre un potentiel exceptionnel dans la mesure où cette technique représente une source d'énergie auto-suffisante virtuellement infinie en exploitant gratuitement un surplus de chaleur qui sinon serait perdu », déclare Fritz Volkert, CEO de Micropelt.

La batterie rechargeable utilisée dans le kit est une batterie à couches minces et haute densité énergétique EFL700A39 développée par ST dans la technologie EnFilm. Elle affiche un grand nombre de cycles de charge/décharge, c'est-à-dire supérieur à 1.000 à une profondeur de décharge de 50 % et occupe une surface de 25,4 x 25,4 mm pour une épaisseur de seulement 0,2 mm. Rechargeable à 80 % de sa capacité initiale en 20 min sous une tension constante de 4,2 Vdc, sans limitation du courant de charge, elle ne contient pas de matières solvantes et ne présente aucun risque d'inflammation en cas de courts-circuits ou de surcharge. Cette batterie de 700 microampère-heure peut générer un courant crête pulsé élevé (jusqu'à 10mA) pour alimenter le nœud de capteurs sans fil au cours de ses communications avec le réseau.

Lorsque la plaque de base du kit d'évaluation est en contact avec une source de chaleur, le générateur thermoélectrique de Micropelt alimente le système et recharge la batterie EnFilm. Dès que la source de chaleur disparaît, le générateur cesse de fonctionner et seule la batterie EnFilm alimente le capteur sans fil. L'association du générateur et

de la batterie EnFilm permet d'équilibrer les écarts d'alimentation thermique et permet d'alimenter le système sans fil connecté à l'aide d'une source d'énergie virtuellement infinie.

Conçue par ST, la carte de la batterie héberge la batterie EnFilm et les circuits électroniques qui commandent et surveillent à la fois le niveau de charge de la batterie et le bilan énergétique : un régulateur linéaire BiCMOS STLQ50 spécialement conçu pour les environnements qui requièrent une très basse consommation d'énergie, ainsi que le circuit de gestion de batterie STC3100 qui surveille la tension de la batterie, le courant et la température. Ce circuit intègre également un compteur de Coulomb chargé de superviser le niveau de charge/décharge de la batterie.

Le circuit de gestion de l'alimentation et de contrôle de la charge de la batterie peut être visualisé à travers le logiciel d'interface utilisateur graphique inclus via une liaison sans fil à 2,4 GHz GHz. Le logiciel affiche et enregistre les paramètres thermiques et électriques essentiels du système, parmi lesquels un bilan énergétique mesuré en continu entre le générateur thermoélectrique et la batterie EnFilm. Pour l'utilisateur, ce dispositif constitue un moyen d'évaluer les performances du système de récupération thermique avec la batterie EnFilm dans une application donnée, ce qui facilite la conception du système et réduit les délais de mise sur le marché.

LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE AU FREINAGE FAIT SES PREUVES

Après des tests couronnés de succès en Allemagne et aux Etats-Unis, le système d'entraînement hybride hydraulique HRB a démontré qu'il réduisait jusqu'à 25 % la consommation de carburant ainsi que les émissions de CO2 des véhicules utilitaires tout en diminuant de 50 % l'usure des freins. Explications.

Le concept de base d'un système de récupération d'énergie au freinage est de transformer, lors du freinage, l'énergie cinétique en énergie hydraulique et de la stocker au lieu de l'éliminer. L'énergie ainsi stockée est ensuite réutilisée lors de la phase d'accélération, ce qui permet d'alléger le moteur à combustion. « Nos attentes concernant la réduction de consommation de diesel par le système de récupération d'énergie au freinage ont été comblées. D'après les premiers résultats, nous comptons sur une économie à hauteur de 15 à 18% pour le cycle complet. Cette tendance suffit pour justifier la prochaine acquisition d'un véhicule avec système hybride hydraulique » déclare Carsten Mielke, chef de service du transport pour le traitement des déchets du district urbain de Kassel.

« A New York, notre tournée de ramassage des ordures nous conduit dans différents quartiers avec des densités de bâtiments différentes. Pour cette raison un entraînement hybride hydraulique avec son mode de fonctionnement et de travail est la solution parfaite. De même, nous espérons que les coûts d'entretien de nos poids lourds vont sensiblement diminuer grâce à la réduction de l'usure des freins et des besoins en pièces de rechange » surenchérit Rocco DiRico, gérant adjoint au service municipal de nettoyage de New York.

Après ces tests couronnés de succès en Allemagne et aux Etats-Unis, le système de récupération d'énergie au freinage de Rexroth - l'entraînement hybride hydraulique HRB (Hydrostatic Regenerative Braking system) - est désormais en production. Il est plus particulièrement adapté aux véhicules utilitaires qui freinent fréquemment et de manière prolongée. Plus le freinage est intensif, plus la probabilité de diminuer la consommation de carburant par le système de récupération d'énergie est élevée, allant jusqu'à 25 %.

UN PROCESSUS REVERSIBLE

Le HRB supporte les véhicules équipés d'une transmission mécanique conventionnelle et d'un moteur à combustion, comme par exemple les véhicules de collecte des ordures ménagères ou les véhicules de distribution. Une unité à pistons axiaux hydraulique est reliée par un réducteur à la transmission mécanique du véhicule (arbre à cadran) pour transformer l'énergie cinétique en énergie hydraulique lors du freinage. L'unité à pistons axiaux agit alors comme une pompe et exécute cette transformation d'énergie en remplissant un accumulateur à vessie hydraulique avec de l'huile hydraulique. En relation avec un bloc de commande des valves hydraulique, un boîtier de commande électronique pilote ce processus qui permet de réduire de 50% l'usure des freins.

Lors du démarrage, le processus s'inverse complètement : l'huile sous pression se décharge sous le contrôle du bloc de commande et est renvoyée via l'unité à pistons axiaux. Celle-ci devient donc un moteur, entrainé par cette huile sous pression, et transmet sa puissance à la transmission mécanique, réduisant notamment l'émission de particules grâce à une sollicitation moindre du moteur à combustion lors de l'accélération.

DÉJÀ PARU :

- Des ressorts en nanotubes de carbone pour stocker l'énergie
- Un nouveau concept de valves de retenue et de freinage
- Le simulateur dynamique le plus perfectionné de l'industrie automobile

COMMENT PRÉSERVER LES OCÉANS ?

Quand la robotique vient au secours des océans, cela donne des poissons robots capables de nager en trois dimensions, de guider les (vrais) poissons et de détecter les pollutions marines !

Robot anguille sous-marin en 3D

par **Frédéric BOYER**
Maître assistant à l'École des mines de Nantes
Institut de recherche en communications et cybernétique de Nantes
(IRCCyN, UMR CNRS 6597)

Mazen ALAMIR
Chargé de recherche CNRS, laboratoire d'automatique de Grenoble

Damien CHABLAT
Chargé de recherche CNRS, Institut de recherche en communications et cybernétique de Nantes

Wisama KHALIL
Professeur à l'École centrale de Nantes
Institut de recherche en communications et cybernétique de Nantes

Alban LEROYER
Maître de conférences à l'École centrale de Nantes
Laboratoire de mécanique des fluides (LMF, UMR CNRS 6598)

et **Philippe LEMOINE**
Ingénieur de recherche à l'École centrale de Nantes
Institut de recherche en communications et cybernétique de Nantes

1.	**Nage de l'anguille**	S 7 856 - 2
2.	**Conception du prototype**	— 2
3.	**Modélisation du prototype**	— 5
4.	**Modélisation du contact fluide-structure**	— 9
5.	**Commande**	— 12
6.	**Implémentation informatique**	— 14
7.	**Conclusion et perspectives**	— 16
Références bibliographiques		— 16

Comparées à nos réalisations technologiques, les performances des poissons font rêver. Au nombre de celles-ci, on compte leurs prodigieuses capacités d'accélération pouvant atteindre jusqu'à vingt fois la gravité, leur vitesse excédant 70 km/h, leur extraordinaire manœuvrabilité : virage à 180° sans ralentir et sur des rayons de courbure de l'ordre du dixième de leur longueur, tandis que les véhicules actuels doivent ralentir de moitié et prendre des rayons de courbure de l'ordre de dix fois leur longueur. En termes d'efficacité, leur rendement est de l'ordre de dix fois supérieur à ceux de nos meilleurs sous-marins, etc. Ces chiffres motivent à eux seuls les efforts actuels pour comprendre et reproduire les solutions des poissons sur nos systèmes robotiques. Dans ce domaine, relevant de la ***biomimétique****, la première des difficultés rencontrées est décrite en ces termes :*

« Reproduire les performances d'un poisson par simple imitation de sa forme et de sa fonction serait impossible car la mise au point d'un véhicule fléchissant de façon lisse et continue est au-delà des possibilités actuelles de la robotique » [1].

Aussi le caractère continu des poissons constitue-t-il la difficulté essentielle de la recherche dans ce domaine. C'est l'objet de ce projet que de renforcer le biomimétisme en réalisant un prototype de robot anguille « plus continu » que ses homologues actuels. Pour cela, l'architecture mécanique du prototype est basée sur l'empilement en série de plates-formes parallèles gainées par un organe

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

continu flexible jouant le rôle de la peau. La modélisation elle-même s'appuie sur des modèles dynamiques dits macrocontinus (macro pour macroscopiques) basés sur la théorie des poutres Cosserat actionnées de manière continue.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons débuté le projet par une étude biomécanique. Sur la base de cette étude, la conception assistée d'une modélisation macroscopique de type continu (macrocontinue) a été lancée et menée en parallèle d'une modélisation polyarticulée plus fidèle à la réalité technologique du futur prototype. Enfin, dès le départ, une modélisation du contact entre le fluide et la structure a été initiée. Soulignons que nous avons d'emblée adopté une approche hiérarchisée de modélisation tant pour la mécanique du robot que pour le contact fluide-structure. Sur la base de ces modèles et simulateurs associés, la commande est en cours d'étude et sera implémentée in fine sur une architecture informatique.

1. Nage de l'anguille

Partenaires du projet

L'objectif de ce projet, soutenu par le programme ROBEA CNRS, est de concevoir, étudier et réaliser un robot « anguille » capable de nager en trois dimensions. Pour cela, nous étudions sur la base de modèles continus macroscopiques, les problèmes de la simulation, locomotion et commande. L'étude s'appuie sur une analyse biomécanique de la nage et se concrétise par la réalisation d'une plate-forme logicielle et d'un prototype. Pour atteindre ces objectifs, un groupe pluridisciplinaire d'équipes et laboratoires a été formé :

— Muséum national d'histoire naturelle (MNHN), laboratoire d'ichtyologie ;

— laboratoire de mécanique des fluides (LMF) de Nantes, divisions modélisation numérique (DMN) et hydrodynamique navale (DHN) ;

— IRCCyN, équipes robotique, méthodes de conception mécanique et systèmes temps réel ;

— LAG, axe commande et observation ;

— LIRMM, équipe robotique sous-marine.

Dans la nature, on rencontre deux grands types de poissons, chacun étant inféodé à un type de nage. Les premiers sont dits **caranguiformes**, ce sont les meilleurs nageurs en eau libre, tel le thon. Les seconds sont les **anguilliformes**, telles l'anguille et la murène, dont les capacités de manœuvrabilité atteignent des records. C'est ce second type de performance que notre projet veut atteindre. Dans ce cas de figure, la **manœuvrabilité** est le résultat de la redondance élevée (hyperredondance) induite par les déformations du corps du poisson relativement aux dimensions de la tâche (mouvoir sa tête). Avant toute investigation technique, le projet a démarré par une étude de la littérature biomécanicienne des poissons en général et de l'anguille en particulier. Chaque acteur du projet, selon ses préoccupations, a pris en charge un domaine bibliographique. Les concepteurs ont étudié le système « squelette – muscles – tendons », les acteurs de la modélisation et de la commande ont étudié la biomécanique de la nage, sous l'aspect de la mécanique des fluides, ou plus globalement sous celui des allures de la nage. Concernant ce dernier point, les données des zoologistes expérimentateurs relatives aux allures de nage de l'anguille sont aujourd'hui restreintes à la locomotion plane et se présentent sous la forme de films dont sont extraites les lois d'évolution en déplacement et orientation des vertèbres ainsi que celles des flexions intervertébrales prenant dans notre terminologie le sens de courbure. À partir de ces données, nous nous sommes attachés à caractériser et identifier des allures simplifiées sous-tendant des paramétrages minimaux des déformées mises en jeu. Nous avons pour cela mis à jour des lois de propagation d'ondes sinusoïdales de courbure progressives ou rétrogrades combinées à des courbures (de tangage et lacet). Afin de compenser les couplages induits par les courbures, des lois de torsion sont en cours d'étude. Sur la base de ces réflexions, la cinématique interne du robot a été décidée : il pourra fléchir dans les deux plans (lacet/tangage) et se tordre autour de sa colonne. Le prototype comprendra douze vertèbres (soit au moins trente-six degrés de liberté internes), une tête rigide et une queue passive. La tête sera munie d'ailerons latéraux, mimant les nageoires pectorales de l'animal, dédiés au contrôle du roulis et du tangage.

2. Conception du prototype

Depuis l'origine de la robotique, les ingénieurs ont constamment adapté leur conception aux technologies disponibles. Pour les robots, lorsque l'on parle de technologie, on entend surtout la technologie des actionneurs, de l'informatique ou des matériaux. Ainsi, en parcourant l'historique des catalogues de robots, on constate que pour une même morphologie de robot, l'augmentation de la puissance des moteurs électriques ainsi que leur miniaturisation a permis dans un premier temps de remplacer les moteurs hydrauliques puis de simplifier et réduire le nombre de pièces par l'élimination des parallélogrammes ou des masses d'équilibrage. Dans un autre ordre d'idée, l'augmentation de la puissance des moyens informatiques a permis d'imaginer des structures mécaniques plus complexes et l'intégration de modèles dynamiques. Ainsi, à partir des structures mécaniques simples telles que des robots cartésiens ou anthropomorphes, on a vu apparaître des robots à structures mécaniques dites parallèles telles que les plates-formes de Gough-Stewart [2].

Pour la conception d'un robot anguille, nous devons adapter nos contraintes à des technologies matures. En effet, nous aurions pu utiliser des actionneurs à mémoire de forme ou des piézoélectriques si ceux-ci avaient possédé la dynamique et la puissance demandées pour le déplacement d'un robot dans l'eau. Aussi nos choix se sont-ils orientés vers des micromoteurs électriques à courant continu qui ont comme principal avantage de pouvoir être commandés en couple (à la différence des servomoteurs). Dans le même ordre d'idée, notre prototype étant unitaire, nous pouvons choisir des technologies qui auraient été inadaptées pour une fabrication en grande série (principalement pour l'électronique).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

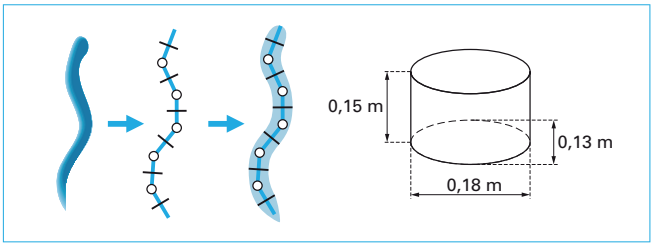


Figure 1 – Décomposition du corps de l'anguille en vertèbres avec leurs dimensions

2.1 Choix de l'architecture mécanique

À partir de l'étude biomécanique, il a été décidé de réaliser le prototype par l'empilement de douze vertèbres ayant chacune trois degrés de liberté de rotation. Pour notre étude, les contraintes suivantes ont été considérées :

— réduire au maximum l'espace intervertébral afin de pouvoir s'approcher le plus possible du modèle de déformation continue (figure **1**) ;

— utiliser au maximum la section elliptique des vertèbres (figure **1**) ;

— équilibrer le placement des éléments mécaniques afin d'assurer l'équilibre hydrostatique des vertèbres ;

— trouver les mécanismes les plus robustes vis-à-vis des erreurs d'assemblage.

Afin de pouvoir loger la mécanique, l'informatique et l'électronique dans le corps de l'anguille, nous avons fixé les dimensions suivantes pour chaque vertèbre : longueurs des focales 0,18 m et 0,13 m, hauteur de 0,15 m. Cela revient à construire une anguille de plus de 2 m de long lorsque l'on tient compte de la tête et de la queue.

Sur la base d'une observation du système musculaire des poissons, on est tenté de réaliser les vertèbres avec uniquement des actionneurs linéaires. Malheureusement, nous constatons que pour de petits encombrements, il existe peu d'alternatives robustes aux actionneurs rotatifs. En effet, pour réaliser une translation, la majeure partie des actionneurs linéaires utilise un actionneur rotatif, couplé à une liaison hélicoïdale. Les pertes dues aux frottements sont, dans ce cas, non négligeables. De plus, deux inconvénients s'ajoutent à ce type d'actionnement :

— l'encombrement : moteur + guidage ;

— les débattements réduits.

De même, la réalisation des vertèbres à partir d'une architecture cinématique sérielle a été écartée. En effet, l'utilisation d'une chaîne cinématique sérielle telle que représentée sur la figure **2** pose les problèmes suivants :

— les moteurs sont placés de manière asymétrique ;

— le couplage entre les moteurs ① et ③ de chaque vertèbre nécessite la présence d'un montage complexe pour le transfert des contraintes entre les vertèbres ;

— le déplacement du moteur ② entraîne des déplacements de masses importantes.

Finalement, nous avons opté pour une architecture parallèle. Ce choix fait, il existe de nombreuses solutions parallèles réalisant un poignet sphérique. Elles sont habituellement classifiées suivant les propriétés suivantes [3] :

— symétrique/asymétrique ;

— isostatique/hyperstatique ;

— actionneurs linéaires/actionneurs rotatifs.

Cependant, et malgré les efforts de classification, peu de réalisations technologiques de « liaison rotule parallèle » existent à ce jour. Parmi ces rares prototypes, le plus connu en robotique est probablement l'œil agile développé par Clément Gosselin [4]. Cette architecture a été utilisée pour orienter une caméra dans l'espace

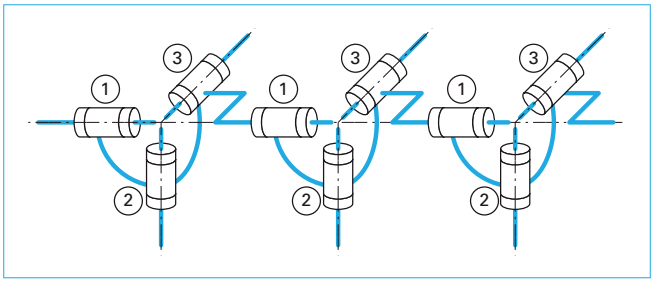


Figure 2 – Prototype de robot anguille basé sur une architecture complètement sérielle

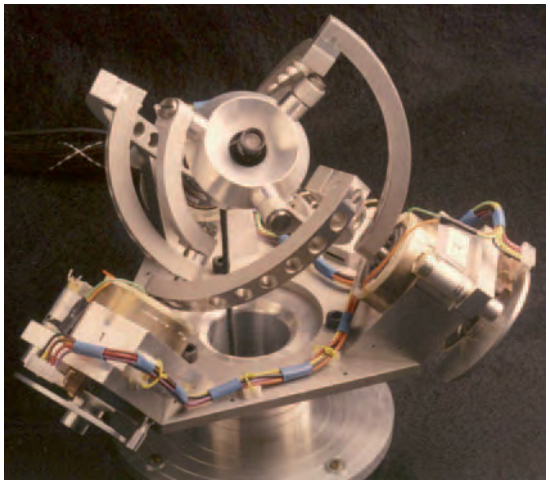


Figure 3 – Œil agile développé à l'université Laval de Québec

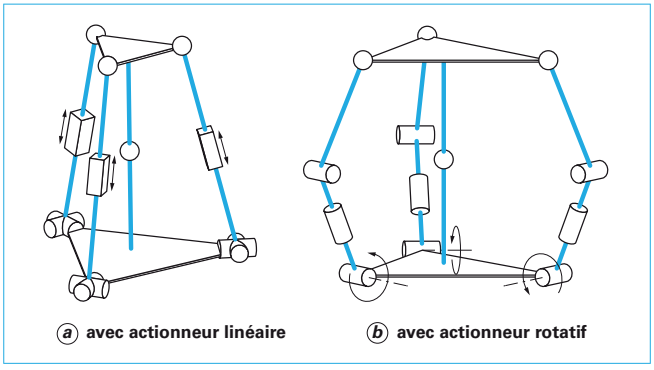


Figure 4 – Exemple de poignet sphérique avec le centre de rotation contraint par une articulation passive

(d'où son nom d'œil agile) ou comme périphérique haptique [5]. Elle est constituée de trois moteurs rotatifs dont les axes se croisent au centre de la rotule et de trois « pattes » comprenant deux pivots chacune, dont les axes coupent aussi le centre de la rotule (figure **3**). Ce sont ces pattes qui réalisent la liaison entre la partie fixe du mécanisme et la caméra (respectivement le poignet de l'utilisateur).

Enfin, lorsque l'on assemble en série un tel mécanisme répété à l'identique, tous les efforts transitent par l'intermédiaire de chaque

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

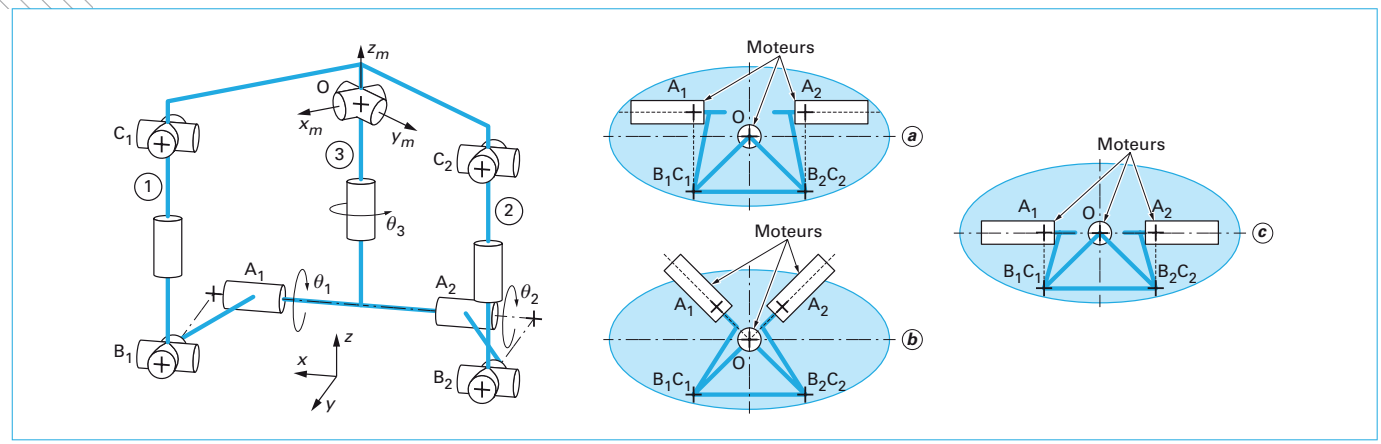


Figure 5 – Modèle des vertèbres basé sur une architecture parallèle et son placement dans l'enveloppe elliptique

moteur, obligeant à renforcer les liaisons pivots de ces derniers. Pour éliminer ce problème, nous avons étudié une famille de poignets possédant une rotule passive au centre de la rotation (figure **4**).

Ainsi, une solution entre l'œil agile et un poignet parallèle à quatre pattes peut être obtenue en motorisant la patte portant la rotule. Dans ce cas, on obtient une patte centrale constituée d'un pivot motorisé suivi d'un cardan. En affectant les deux autres pattes au contrôle des deux rotations du cardan, on obtient le poignet représenté sur la figure **5**. Ce mécanisme est dérivé du mécanisme de poignet défini par Agrawal [6] avec des actionneurs rotatifs en lieu et place des actionneurs linéaires.

C'est cette architecture qui a été retenue. Au nombre de ses avantages, remarquons qu'elle est très compacte et peut facilement être placée dans la forme elliptique de l'anguille. De plus, la cinématique permet de reproduire, au travers de l'action des deux biellettes ① et ②, le rôle des muscles attachés au squelette et travaillant en addition (dans le sens du lacet, pour la propulsion) et en soustraction (dans celui du tangage, pour la plongée). Le moteur placé sur la patte ③ permet de réaliser le mouvement de roulis. Plusieurs variantes de placement des moteurs ont été testées dans le projet (figures **5*a***, ***b*** et ***c***). C'est la solution de la figure **5*c*** qui a été retenue car, dans ce cas, l'axe des moteurs est colinéaire à l'axe de la plus grande focale de l'ellipse. Lorsque l'angle de roulis est nul, les deux moteurs coaxiaux fonctionnent alors comme un différentiel. Sur la base de ce choix, les modèles cinématique et géométrique (direct et inverse) de ce robot parallèle ont été élaborés [7]. Pour la commande, seul le modèle géométrique inverse est calculé. Avec notre conception, il s'écrit sous forme d'équations quadratiques, ce qui permet de le résoudre algébriquement. Cet aspect est crucial en raison des puissances de calcul limitées des calculateurs embarqués. Pour éviter que ce moteur ne supporte des efforts axiaux trop importants, nous avons placé deux engrenages parallèles déportant le moteur relativement à l'axe vertébrale. Ce dispositif permet aussi de placer un moteur dont la longueur axiale est importante.

2.2 Assemblage des vertèbres

Le corps de l'anguille est réalisé par la mise en série de ses vertèbres. Dans cet assemblage, l'emplacement des moteurs, de l'informatique embarquée ainsi que de l'électronique de puissance doit être pris en compte. Après analyse des besoins de calcul en ligne, le choix a été adopté d'affecter un microcontrôleur à deux vertèbres. Les moteurs contrôlant le tangage et le lacet sont côte à côte tandis que ceux contrôlant le roulis sont en opposition. Ce choix permet d'équilibrer les masses sur deux vertèbres. Enfin, sur chaque section elliptique sera fixée la peau de notre robot. La figure **6** représente la position des différents éléments dans le prototype.

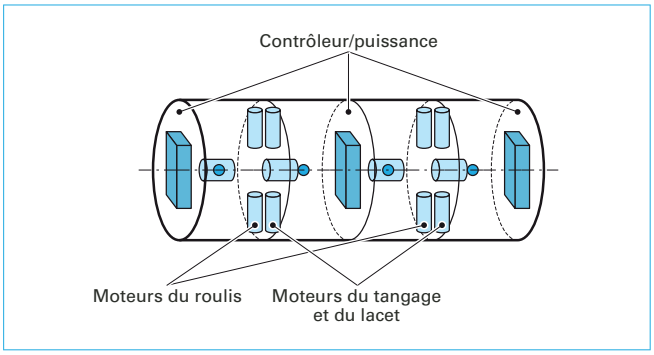


Figure 6 – Organisation des éléments mécaniques, de l'informatique et de l'électronique de puissance

La modélisation sous CATIA de chaque vertèbre a permis de simuler le déplacement des moteurs et d'éviter les interférences entre les pièces en mouvement (figure **7**).

2.3 Conception de la peau

La peau de l'anguille sera fixée sur chaque vertèbre, l'objectif de notre conception étant d'assurer le maintien de cet organe afin de réaliser un contact continu. La difficulté résulte ici de la tension entre deux objectifs contradictoires mettant en jeu les déformations de l'organe. En effet, la peau doit offrir une déformation très aisée en flexion-flexion-torsion tout en garantissant une résistance importante aux pressions du fluide. À cette difficulté de principe, s'ajoutent les déformations importantes que doit subir l'organe. En témoigne la figure **8** relative au plan du lacet. Lorsque l'angle de lacet est égal à 30°, la courbure extérieure augmente de 24 % tandis que la courbure intérieure diminue de 28 %. Afin d'éviter que la peau ne plisse, une première solution serait de la précontraindre lorsque la courbure extérieure est minimale. Malheureusement, si la peau est constituée d'un matériau élastique (caoutchouc, Lycra), son étirement axial s'accompagne d'un inévitable rétrécissement transverse (figure **9**).

Aussi la solution a-t-elle été adoptée de soutenir une telle peau d'une structure sous-jacente. Cette structure pourrait par exemple être basée sur l'empilement de vertèbres intermédiaires évidées connectées par des anneaux en caoutchouc (figure **9**). Au nombre des avantages d'une telle solution, on compte, outre la garantie de continuité en courbure recherchée : les grands débattements octroyés, la facilité de montage et le faible encombrement radial.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

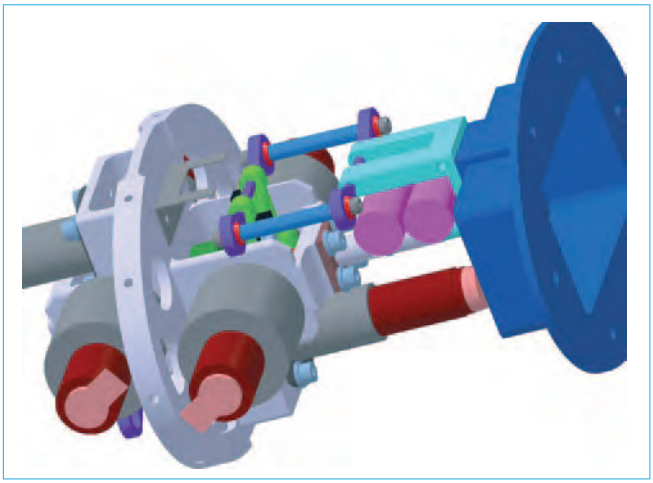


Figure 7 – Modélisation CATIA

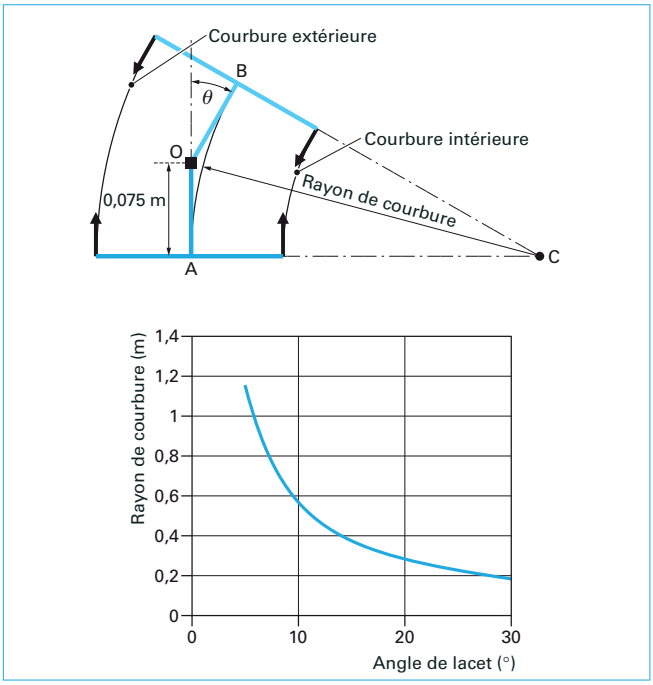


Figure 8 – Lien entre le rayon de courbure de l'anguille et l'angle de lacet

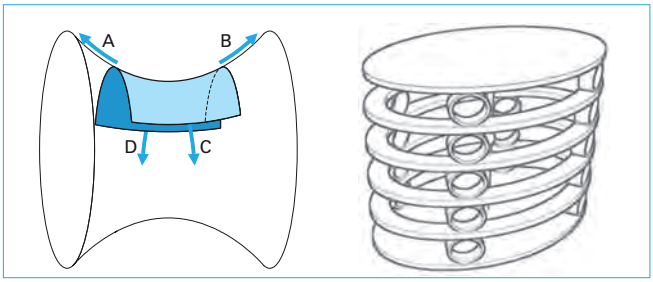


Figure 9 – Déformation de la peau sans armature et armature proposée

3. Modélisation du prototype

La modélisation du projet a pour objets essentiels :

— orienter et dimensionner la conception du prototype ;
— mettre à jour des modèles simples dédiés à la commande ;
— de manière annexe, produire des connaissances générales sur la locomotion des poissons.

Elle se scinde en **deux parties** : le « solide » et le « fluide ». Chacun de ces deux volets est ensuite décliné en **trois modèles hiérarchiques**, du « macro » au « micro ». Cette approche hiérarchisée nous permet de maîtriser la modélisation du niveau le plus fin au plus grossier et de faire monter ou descendre les enseignements acquis par un niveau à tous les autres, avec en ligne de mire la conception du prototype et sa commande. Concernant le **volet « solide »**, la modélisation du prototype se décline comme suit :

— modélisation macrocontinue (§ 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4) ;
— modélisation polyarticulée sérielle (§ 3.5) ;
— modélisation polyarticulée hybride (§ 3.6).

Le premier de ces niveaux est dédié à l'étude des allures de nage et à la commande. Il est calé sur l'animal et réalise ainsi la référence du « prototype idéal ». Quant au deuxième, il a pour intérêt essentiel de « faire le pont » entre le premier niveau et le dernier, qui réalise le « modèle technologique » du prototype.

3.1 Modélisation macrocontinue

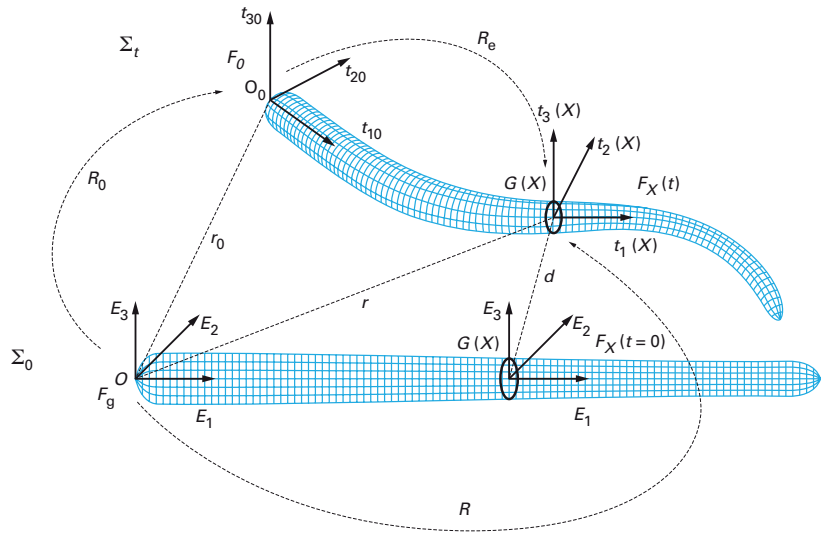
Lorsque son nombre de degrés de liberté internes est très élevé (ce qui est le cas de notre futur prototype), il devient pertinent de modéliser un système polyarticulé de manière continue. L'approche ici poursuivie s'appuie sur la **théorie des poutres Cosserat** [8]. Sous cette hypothèse, la poutre est réalisée par l'empilement continu de sections rigides connectées par des liaisons infinitésimales prenant le sens d'une « cinématique de poutre ». Cette approche est, nous le pensons, une voie prometteuse pour l'étude de la dynamique des robots hyperredondants. Ainsi, si l'on considère ces derniers comme réalisés par l'empilement sériel de structures parallèles (c'est notre choix), à chaque architecture parallèle va correspondre une cinématique de poutre. Certaines, telle la plate-forme rotule, ou de Gough-Stewart, ont directement leur équivalent continu dans la théorie des poutres de Kirchoff ou celle de Timoshenko, tandis que d'autres ne correspondent au contraire à aucune théorie de poutre connue. Quoi qu'il en soit, un tel rapprochement est toujours possible. Dans le cas du robot anguille, la cinématique intervertébrale est de type rotule et la théorie des poutres associée est celle des **poutres de Kirchoff inextensibles**. L'avantage de cette approche, comparée aux solutions existantes basées essentiellement sur les *back-bone curves* [9], est que dans le contexte des poutres, l'analogie entre les systèmes polyarticulés et continus se poursuit pas à pas, de la géométrie à la dynamique. Ainsi, les vertèbres deviennent les sections, les déformations (courbures, torsion, extension...) tiennent lieu de coordonnées articulaires intervertébrales, etc. Sous ces hypothèses, le paramétrage de l'anguille, ou « prototype idéal », est récapitulé sur la figure **10**.

3.2 Modèle dynamique macrocontinu

Dans le cadre du projet, nous avons donc dans un premier temps établi le modèle continu de notre futur prototype que nous avons nommé « macrocontinu ». Sur la base d'une approche de type « géométriquement exacte » des milieux continus telle que proposée par J.C. Simo pour l'étude numérique des milieux Cosserat [10], nous avons établi les équations de la dynamique du robot continu *via* le calcul des variations sur le groupe de Lie $SE(3)$ de ses sections. Le modèle obtenu est un système d'équations aux dérivées partielles réglant la dynamique du robot sur son espace des configurations ici assimilé à un espace de courbes (paramétrées par l'abscisse matérielle de la poutre) dans le groupe de

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur



Σ_0 : configuration de référence (non déformée)
Σ_t : configuration courante (déformée)
$F_g = (O, E_1, E_2, E_3)$: repère fixe galiléen
$F_0 = (O_0, t_{10}\ t_{20}, t_{30})$: repère mobile lié à la tête
$G(X)$: centre de masse de la section X
$F_X(t) = (G(X), t_1(X), t_2(X), t_3(X))$: repère mobile à l'instant t attaché à la section X
R_0 : rotation appliquant F_g sur F_0
R : rotation appliquant F_g sur $F_X(t)$
R_e : rotation appliquant F_0 sur $F_X(t)$
r_0 : position de O_0 par rapport à F_g
r : position de $G(X)$ par rapport à F_g
r_e : position de $G(X)$ par rapport à O_0
d : déplacement de $G(X)$ entre $t = 0$ et t

Figure 10 – Paramétrage continu de l'anguille

Lie $SE(3)$ des déplacements de ses sections. Ce jeu d'équations est rapporté ci-après. Elles font intervenir des tenseurs dépendant de l'espace mais aussi du temps t et l'on convient de noter par un point l'opérateur « $\partial/\partial t$ » et par un « prime » l'opérateur « $\partial/\partial X$ ».

■ **Équations d'équilibre** (la longueur de l'anguille est normalisée) :

$$\forall X \in\ ]0,1[: \begin{pmatrix} \rho A \ddot{r} \\ \rho I \dot{\omega} + \omega \times (\rho I \omega) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} n' \\ (RM)' + t_1 \times n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{\text{fluide}} \\ C_{\text{fluide}} \end{pmatrix} \quad \textbf{(1)}$$

avec ρ masse volumique de l'anguille,
A, I aire et tenseur d'inertie de la section de l'anguille,
$\omega, \dot{\omega}$ vitesse et accélération angulaire de la section,
$\ddot{r}$ accélération linéaire de la section,
n résultante des forces internes appliquées à la section,
t_1 normale unitaire à la section (tangente à la colonne),
$f_{\text{fluide}}, C_{\text{fluide}}$ force et moment exercés par le fluide sur la section (§ 4),

ces quantités étant toutes relatives à une section « étiquetée » par son abscisse curviligne X comptée en partant de la tête le long de la colonne vertébrale.

Tous ces tenseurs sont exprimés dans la base fixe du référentiel terrestre excepté le suivant, exprimé dans le repère mobile de la section :

M résultante des moments internes appliqués à la section (couples de commande),

et lié au repère fixe par :

R opérateur de rotation de la section par rapport au repère fixe.

Ces équations doivent être complétées de deux équations de contrainte, l'une traduisant la loi de courbure-torsion imposée par les liaisons intervertébrales, la seconde imposant l'inextensibilité de la colonne vertébrale.

■ **Équations de contrainte** :

$$K = K_d(t) \quad \textbf{(2)}$$

$$r' - t_1 = 0 \quad \textbf{(3)}$$

avec K_d vecteur de courbure-torsion désiré exprimé dans le repère mobile des sections.

Finalement, les solutions de cette équation (1) sont spécifiées par les conditions limites en tête et queue de l'anguille.

■ **Conditions aux limites** :

$$\begin{pmatrix} n(0) \\ M(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{\text{fluide},0} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \textbf{(4)}$$

$$\begin{pmatrix} n(1) \\ M(1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \textbf{(5)}$$

où $f_{\text{fluide},0}$ modélise la résultante des efforts du fluide exercée sur la tête de l'anguille, toutes les autres contributions étant supposées nulles.

3.3 Algorithmes continus

Dans leurs principes, les équations précédentes suffisent à résoudre le problème direct de la simulation qui se résume ici à connaître les accélérations des sections à partir des couples intervertébraux et de l'état du robot. L'approche serait alors typiquement de type éléments finis « géométriquement exact » [11]. En fait, c'est le problème inverse qui a réclamé notre attention. Ce second problème consiste à calculer, connaissant les accélérations intervertébrales et l'état du robot, les couples intervertébraux ainsi que les accélérations de la tête de l'anguille. Afin de résoudre ce problème, mieux adapté à la recherche d'allures que le premier, nous avons opté pour une solution totalement différente des habitudes de la mécanique non linéaire des structures. Pour appréhender cette solution, il suffit de réaliser que les équations aux dérivées partielles de la poudre Cosserat sont en fait la version continue des équations de Newton-Euler d'un manipulateur polyarticulé sériel (§ 3.4). Ainsi, en complétant ces équations

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

dynamiques des modèles géométrique et cinématique (en vitesse et accélération), on fabrique un jeu d'équations, pendant continu des modèles de Newton-Euler discrets. Ces modèles traduisent la cinématique continue de l'anguille.

Modèle géométrique

- En orientation :

$$R' = R\hat{K}_d \quad (6)$$

$$R(0) = R_0 \quad (7)$$

- En position :

$$r' = RE_1 \quad (8)$$

$$r(0) = r_0 \quad (9)$$

Modèle des vitesses

- En orientation :

$$\omega' = R\dot{K}_d \quad (10)$$

$$\omega(0) = \omega_0 \quad (11)$$

- En position :

$$\dot{r}' = \omega \times r' \quad (12)$$

$$\dot{r}(0) = \dot{r}_0 \quad (13)$$

Modèle des accélérations

- En orientation :

$$\dot{\omega}'_e = R\ddot{K}_d + \omega \times R\dot{K}_d \quad (14)$$

$$\dot{\omega}_e(0) = 0 \quad (15)$$

- En position :

$$\gamma'_e = \dot{\omega}_e \times r' + \omega \times (\omega \times r') \quad (16)$$

$$\gamma_e(0) = 0 \quad (17)$$

avec les tenseurs indexés par zéro relatifs à la tête ($X = 0$),

$\hat{K}_d$ le tenseur antisymétrique associé au vecteur de courbure-torsion désiré K_d,

E_1 le premier vecteur de la base fixe,

$\dot{\omega}_e$ et γ_e les accélérations des sections privées des contributions $\dot{\omega}_0$, γ_0 apportées par la tête.

Reste qu'en plus du caractère continu de ces nouvelles équations, elles se distinguent de celles des manipulateurs discrets par le fait que la base est ici remplacée par un corps mobile : la tête de l'anguille. Il s'en suit que la dynamique de la tête de l'anguille doit aussi être ajoutée à la formulation précédente afin de la rendre solvable. Pour établir cette dynamique, un calcul des variations est encore possible mais appliqué cette fois sur l'espace des configurations du robot identifié au fibré $SE(3) \times S$, où S est l'espace des formes internes du robot (*shape space*), ici réalisé par un espace de courbes (paramétrées par l'abscisse matérielle de la poutre) dans l'algèbre de Lie $SE(3)$. Ces équations se présentent comme suit :

$$I\begin{pmatrix}\ddot{r}_0\\ \dot{\omega}_0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}f_e\\ C_e\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\bar{f}_{\text{fluide}}\\ \bar{C}_{\text{fluide}}\end{pmatrix} \quad (18)$$

où figurent de gauche à droite le tenseur d'inertie de l'anguille complète rapporté à son extrémité (côté tête), c'est-à-dire à $X = 0$, le vecteur des accélérations linéaires et angulaires de la tête, le vecteur des forces d'inertie (Coriolis, centrifuges et accélérations internes du corps) et enfin le vecteur des résultantes des forces et moments exercés par le fluide sur le corps et rapporté au point $X = 0$ (§ 5).

Finalement, une fois ces trois jeux d'équations [équations aux dérivées partielles sur le corps (1), dynamique de la tête, modèles cinématiques (7) à (17)] en main, nous avons appliqué une approche de type Newton-Euler afin de résoudre le problème inverse. L'algorithme proposé [12] n'est ni plus ni moins qu'une extension de l'algorithme de Luh-Walker et Paul aux robots continus avec base mobile [13]. Outre ce dernier aspect (aussi partagé par les modèles polyarticulés (§ 3.5)), l'algorithme se distingue de sa

Figure 11 – Plongée en spirale

Figure 12 – Plongée droite

version discrète par le fait que les récurrences arrière (sur les efforts) et avant (sur les quantités cinématiques) sont remplacées par des équations différentielles ordinaires en espace intégrées à chaque pas de temps de la simulation.

3.4 Résultats de la simulation

Grâce à l'algorithme inverse macrocontinu, plusieurs allures 3D ont pu être étudiées. En combinant les courbures de tangage et de lacet, on peut par exemple fabriquer des plongées en spirale (figure **11**) ou « droites » (figure **12**). Dans ces essais, le modèle du contact est de type masses (inerties) ajoutées et forces-couples de traînée (§ 5).

3.5 Modèle polyarticulé

Les deuxième et troisième étages de la modélisation mécanique du robot considèrent ce dernier comme un système polyarticulé. Aussi passe-t-on de la modélisation continue du poisson, ou « prototype idéal », à celle de la réalité technologique du prototype

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

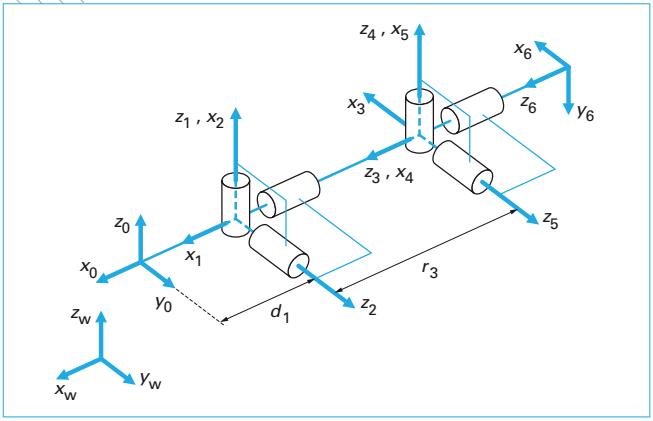


Figure 13 – Description géométrique de deux vertèbres consécutives de la structure sérielle de l'anguille

hybride (sériel/parallèle) *via* un modèle simplifié de type sériel. C'est ce deuxième modèle que nous détaillons à présent.

3.5.1 Modèle polyarticulé sériel

Dans cette optique, nous considérons que le robot anguille est composé de n corps rigides connectés en série par des articulations de type rotule. Chaque articulation a été modélisée par trois articulations rotoïdes d'axes concourants, les deux premières articulations supportant des corps fictifs avec masse et longueur nulles. Le troisième corps est constitué d'un cylindre d'une section elliptique proche de la forme retenue pour le prototype.

La **description de la géométrie du robot** est réalisée par les notations de Khalil et Kleinfinger [14] couramment utilisées pour décrire les robots manipulateurs (figure **13**). La structure est composée de $n+1$ corps notés C_0, ..., C_n et de n articulations. Le corps C_0 désigne la tête du robot et le corps C_n représente sa queue. L'articulation j connecte le corps C_j au corps C_{j-1}. On définit un repère R_j fixé au corps C_j.

Le repère R_j est défini de sorte que :
— l'axe z_j soit porté par l'axe de l'articulation j ;
— l'axe x_j soit porté par la perpendiculaire commune aux axes z_j et z_{j+1}.

La matrice de transformation ${}^{j-1}\boldsymbol{T}_j$ entre le repère R_{j-1} et le repère R_j s'exprime en fonction des paramètres suivants :
— α_j l'angle entre z_{j-1} et z_j autour de x_{j-1} ;
— d_j la distance entre z_{j-1} et z_j suivant x_{j-1} ;
— θ_j l'angle entre x_{j-1} et x_j autour de z_j ;
— r_j la distance entre x_{j-1} et x_j le long de z_j.

La variable de l'articulation j est donnée par :

$$\theta_j = q_j + q_{0j} \tag{19}$$

avec q_{0j} un *offset*.

On obtient ${}^{j-1}\boldsymbol{T}_j$:

$${}^{j-1}\boldsymbol{T}_j = \begin{bmatrix} C\theta_j & S\theta_j & 0 & d_j \\ C\alpha_j S\theta_j & C\alpha_j C\theta_j & -S\alpha_j & -r_j S\alpha_j \\ S\alpha_j S\theta_j & S\alpha_j C\theta_j & C\alpha_j & r_j C\alpha_j \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{20}$$

Les paramètres géométriques de l'anguille qui est composée de douze rotules, donc trente-six articulations rotoïdes, sont donnés dans le tableau **1**.

Tableau 1 – Paramètres géométriques de l'anguille

j	α_j	d_j	θ_j	r_j	q_{0j}
1	0	0,4	θ_1	0	0
2	$-\pi/2$	0	θ_2	0	$\pi/2$
3	$-\pi/2$	0	θ_3	0,14	$\pi/2$
4	$\pi/2$	0	θ_4	0	$-\pi/2$
...	...	...	...	...	...
35	$-\pi/2$	0	θ_{35}	0	$-\pi/2$
36	$-\pi/2$	0	θ_{36}	0,14	$\pi/2$

3.5.2 Modèle dynamique inverse

Concernant la modélisation dynamique, nous avons développé les modèles dynamiques inverse et direct de cette structure pour la nage en 3D. Les modèles ont été obtenus par des algorithmes récursifs qui utilisent les équations de Newton-Euler. Dans la suite, nous présentons l'algorithme du modèle dynamique inverse qui fournit les couples articulaires et les six composantes de l'accélération, de translation et rotation, de la tête en fonction des évolutions désirées de position, vitesse, accélération des variables articulaires. Cet algorithme est facile à écrire et il est beaucoup plus simple à obtenir que toute autre solution lagrangienne telle que préconisée par les chercheurs américains et japonais et dédiée à la nage plane.

L'algorithme du modèle dynamique inverse est fondé sur trois récurrences.

■ **Récurrence avant pour $j = 1,...n$** Dans cette récurrence, on calcule les vitesses des corps par les relations suivantes :

$${}^{j}\mathbb{T}_{j-1} = \begin{bmatrix} {}^{j}\boldsymbol{R}_{j-1} & -{}^{j}\boldsymbol{R}_{j-1}\,{}^{j-1}\hat{\boldsymbol{P}}_j \\ \boldsymbol{0}_{3\times3} & {}^{j}\boldsymbol{R}_{j-1} \end{bmatrix} \tag{21}$$

$${}^{j}\mathbb{V}_j = {}^{j}\mathbb{T}_{j-1}\,{}^{j-1}\mathbb{V}_{j-1} + \dot{q}_j\,{}^{j}\mathbb{A}_j \tag{22}$$

avec ${}^{j-1}\boldsymbol{R}_j$ matrice de rotation (3×3) du repère R_j par rapport au repère R_{j-1},

${}^{j-1}\boldsymbol{P}_j$ vecteur (3×1) définissant la position de l'origine du repère R_j dans R_{j-1},

${}^{j}\mathbb{V}_j$ torseur cinématique du corps j, qui regroupe la vitesse de translation ${}^{j}\boldsymbol{V}_j$ et la vitesse de rotation ${}^{j}\boldsymbol{\omega}_j$, toutes deux exprimées dans R_j :

$$\mathbb{V}_j = \left[\boldsymbol{V}_j^{\mathrm{T}} \quad \boldsymbol{\omega}_j^{\mathrm{T}}\right]^{\mathrm{T}} \tag{23}$$

${}^{j}\mathbb{A}_j$ matrice (6×1) définie par :

$${}^{j}\mathbb{A}_j = \begin{bmatrix} \boldsymbol{0}_{3\times1} \\ {}^{j}\boldsymbol{a}_j \end{bmatrix} \tag{24}$$

avec ${}^{j}a_j = [0\ 0\ 1]^{\mathrm{T}}$

Dans cette récurrence, la vitesse de la tête est supposée connue.

On calcule également les éléments des accélérations et des efforts qui ne font pas intervenir les accélérations de la tête (inconnues), ce qui revient à calculer :

$${}^{j}\boldsymbol{\gamma}_j = \begin{bmatrix} {}^{j}\boldsymbol{R}_{j-1}\left[{}^{j-1}\boldsymbol{\omega}_{j-1} \times \left({}^{j-1}\boldsymbol{\omega}_{j-1} \times {}^{j-1}\boldsymbol{P}_j\right)\right] \\ {}^{j}\boldsymbol{\omega}_{j-1} \times \dot{q}_j\,{}^{j}\boldsymbol{a}_j \end{bmatrix} + \ddot{q}_j\,{}^{j}\mathbb{A} \tag{25}$$

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

et :

$$ {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j = {}^{j}\mathbb{F}_{e\,j} + \begin{bmatrix} {}^{j}\boldsymbol{\omega}_j \times {}^{j}\boldsymbol{\omega}_j \times {}^{j}\boldsymbol{MS}_j \\ {}^{j}\boldsymbol{\omega}_j \times {}^{j}\boldsymbol{J}_j\,{}^{j}\boldsymbol{\omega}_j \end{bmatrix} \quad (26) $$

avec ${}^{j}\mathbb{F}_{e\,j}$ forces extérieures exercées par le corps j sur l'environnement,

${}^{j}\boldsymbol{J}_j$ matrice (3×3) d'inertie du corps j dans R_j,

${}^{j}\boldsymbol{MS}_j$ vecteur (3×1) des premiers moments du corps j.

Récurrence arrière pour $j = n - 1,...0$

Dans cette récurrence, on calcule les éléments suivants qui permettent de déterminer l'accélération de la tête :

$$ {}^{j}\mathbb{J}_j^{+} = {}^{j}\mathbb{J}_j + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\;{}^{j+1}\mathbb{J}_{j+1}^{+}\;{}^{j+1}\mathbb{T}_j \quad (27) $$

$$ {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j^{+} = {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j+1}\boldsymbol{\beta}_{j+1}^{+} + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j+1}\mathbb{J}_{j+1}^{+}\,{}^{j+1}\boldsymbol{\gamma}_{j+1} \quad (28) $$

${}^{j}\mathbb{J}_j^{+}$ est la matrice d'inertie spatiale (6×6) du corps généralisé j, qui représente le corps composé des corps $j = 1,...n$:

$$ {}^{j}\mathbb{J}_j^{+} = {}^{j}\mathbb{J}_j + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j+1}\mathbb{J}_{j+1}^{+}\,{}^{j+1}\mathbb{T}_j \quad (29) $$

$$ {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j^{+} = {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j+1}\boldsymbol{\beta}_{j+1}^{+} + {}^{j+1}\mathbb{T}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j+1}\mathbb{J}_{j+1}^{+}\,{}^{j+1}\boldsymbol{\gamma}_{j+1} \quad (30) $$

avec :

$$ {}^{j}\mathbb{J}_j = \begin{bmatrix} M_j \boldsymbol{I}_3 & -{}^{j}\hat{\boldsymbol{MS}}_j \\ {}^{j}\hat{\boldsymbol{MS}}_j & {}^{j}\boldsymbol{J}_j \end{bmatrix} \quad (31) $$

M_j est la masse du corps j. On initialise cette récurrence par :

$$ {}^{n}\mathbb{J}_n^{+} = {}^{n}\mathbb{J}_n \quad (32) $$

$$ {}^{n}\boldsymbol{\beta}_n^{+} = {}^{n}\boldsymbol{\beta}_n \quad (33) $$

Finalement, l'accélération de la tête se calcule par :

$$ {}^{0}\dot{\mathbb{V}}_0 = -\left({}^{0}\mathbb{J}_0^{+}\right)^{-1}\,{}^{0}\boldsymbol{\beta}_0^{+} \quad (34) $$

Récurrence avant pour $j = 1,...n$

Dans cette récurrence, on calcule les efforts exercés par le corps $j-1$ sur le corps j, noté ${}^{j}\boldsymbol{f}_j$, et le couple du moteur j en utilisant les équations suivantes :

$$ {}^{j}\dot{\mathbb{V}}_j = {}^{j}\mathbb{T}_{j-1}\;{}^{j-1}\dot{\mathbb{V}}_{j-1} + {}^{j}\boldsymbol{\gamma}_j \quad (35) $$

$$ {}^{j}\mathbb{F}_j = \begin{bmatrix} {}^{j}\boldsymbol{f}_j \\ {}^{j}\boldsymbol{m}_j \end{bmatrix} = {}^{j}\mathbb{J}_j^{+}\,{}^{j}\dot{\mathbb{V}}_j + {}^{j}\boldsymbol{\beta}_j^{+} \quad (36) $$

$$ \Gamma_j = {}^{j}\mathbb{F}_j^{\mathrm{T}}\,{}^{j}\mathbb{A}_j \quad (37) $$

Ce modèle a été simulé en 3D [15] après avoir pris en compte les forces de contact (§ 5). Le système simulé est composé de douze modules, donc trente-six articulations rotoïdes. Les résultats de simulation, une fois comparés à ceux livrés par le modèle macro-continu, ont été utilisés pour dimensionner les actionneurs du prototype.

3.6 Modélisation « polyarticulée hybride »

Dans ce cas, le robot anguille est composé de n modules parallèles connectés en série. La plate-forme de chaque module parallèle comporte trois degrés de liberté en rotation par rapport à sa base. Cette structure hybride, puisqu'à la fois sérielle et parallèle, représente celle retenue pour le prototype (§ 2). Sur la base de ces modèles géométrique et cinématique, la modélisation cinématique du robot est réalisée par des formules récursives généralisant celles des robots série. La dynamique de cette structure hybride est fondée sur l'utilisation de résultats de modélisation de l'équipe robotique de l'IRCCyN dans d'autres projets ROBEA, à savoir le projet MAX et le projet MP2. Dans ces projets, nous avons développé la dynamique d'un robot parallèle [16], ainsi que la modélisation d'un robot hybride général avec une base fixe. Pour le robot anguille, on doit aussi tenir compte du caractère mobile de la base (ici assimilée à la tête). L'algorithme série a été généralisé pour ce cas en utilisant la forme explicite du modèle dynamique d'un seul module. C'est ainsi que nous disposons actuellement des modèles dynamique inverse et direct du prototype (hybride). Ces algorithmes sont fondés sur l'algorithme récursif de Newton-Euler. L'algorithme général a été simplifié afin de négliger les inerties des biellettes (§ 2.1) devant celles des vertèbres (plates-formes). Cet algorithme est actuellement en cours d'implantation sous MATLAB-Simulink. Il devrait permettre d'étudier la flottabilité et la commande du robot avec un degré de fidélité inaccessible à ses deux concurrents.

4. Modélisation du contact fluide-structure

Comme annoncé, la modélisation du contact fluide-structure procède également selon trois niveaux hiérarchiques, du plus simple au plus sophistiqué. Avant d'entrer dans les détails de ces trois niveaux, il est important de noter que, contrairement à la modélisation solide, celles du fluide et de son influence sur la nage de l'anguille ne peuvent trouver de solution aussi « satisfaisante ». En effet, l'anguille, comme tout autre poisson, utilise activement les phénomènes instationnaires, tels que les vortex qu'elle lâche dans son sillage, de manière à « optimiser » le rendement de sa propulsion. Or, les modèles et simulateurs associés à ces problèmes d'optimisation de la propulsion d'un corps déformable plongé dans un fluide sont à ce jour un sujet émergent de la mécanique des fluides. Voici à présent les trois niveaux de la modélisation du contact et leur fonction dans le projet :

— modèles stationnaires (§ 4.1) : ce sont des modèles explicites simplifiés dédiés à la commande et la simulation rapide ;

— modèles de fluide parfait (§ 4.2) : ils assurent le lien entre les niveaux 1 et 3 et rendent compte de l'influence des lâchers de vortex sur la nage (phénomènes de synchronisation, etc.) ;

— modèles de Navier-Stokes (§ 4.3) : ce sont les modèles les plus fidèles à la réalité du fluide. Ils constituent le socle de référence de toute tentative de modélisation simplifiée du contact fluide-structure.

4.1 Modèles stationnaires

Les modèles de contact dits stationnaires ne tiennent pas compte de l'évolution de l'écoulement autour de l'anguille. Ils sont de ce fait uniquement dépendants du mouvement relatif des sections par rapport au fluide et, de par leur simplicité, constituent une alternative pertinente pour les besoins de la commande et de la simulation rapide. La modélisation Cosserat (§ 3) fournit un cadre naturel à l'établissement de ces modèles. En effet, tout champ de forces extérieures doit dans cette théorie être modélisé par un champ de torseur appliqué le long de la poutre (section par section). Aussi avons-nous tout d'abord établi un modèle de ces torseurs tenant compte des forces et couples (de roulis) de traînée ainsi que des forces et couples (de roulis) induits par des masses et inerties ajoutées. Finalement, le modèle stationnaire du contact apparaît comme une extension du modèle de Morison des câbles sous-marins déformables, ici, au cas d'un câble de section elliptique [17]. Enfin, il est important de noter que la loi de contact est écrite dans les repères mobiles des sections et qu'en tant que

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

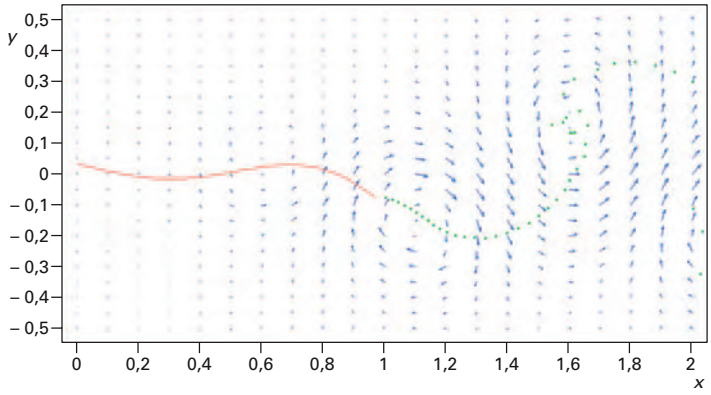


Figure 14 – Modélisation en fluide parfait par la méthode des vortex

telle, elle ne dépend que des propriétés du fluide, du nombre de Reynolds et de la géométrie elliptique. Néanmoins, la résultante de ces torseurs (section/section) est ensuite transportée dans le repère de la tête, intégrant ainsi l'influence de la déformée globale du corps dans le modèle final.

4.2 Modèles de type fluide parfait

Ce deuxième modèle vise essentiellement à établir un lien entre le modèle stationnaire et le modèle le plus raffiné du fluide donné par les équations de Navier-Stokes. Le contact est dans ce cas instationnaire et donc déduit de l'intégration numérique de l'écoulement autour du robot. Afin de limiter les temps de calcul, un modèle de fluide parfait incompressible est adopté. Dans ces conditions, le champ de vitesse de l'écoulement est régi par l'équation de Laplace de son potentiel sous les conditions aux limites de non-pénétration du fluide dans le solide et le repos du fluide à l'infini (ce que nous supposons). Les hypothèses du fluide parfait permettent d'intégrer numériquement l'écoulement à partir d'une méthode de type « intégrale de frontière ». Dans cette méthode, des fonctions harmoniques singulières sont placées sur les frontières et calculées à chaque pas de temps afin de satisfaire les conditions limites ainsi que diverses conditions liées au sillage tourbillonnaire de l'anguille, telles que celle de Kutta ou le théorème de Kelvin. Ces modèles, actuellement en cours de développement, seront mis à contribution afin d'identifier nos modèles stationnaires après qu'ils ont été eux-mêmes calés par les modèles de Navier-Stokes. Enfin, ils serviront à étudier l'influence des lâchers de vortex (figure **14**), phénomène essentiel à la nage.

La figure **14** révèle les lâchers de vortex dans le sillage de l'anguille. Ces vortex lâchés alternativement sont de circulation opposée et réalisent ainsi une allée de Von Karman. Cette allée génère un jet en arrière qui, par réaction, propulse l'animal en avant.

4.3 Modèles complets : équations de Navier-Stokes

Les simulations par résolution des équations de Navier-Stokes ont pour objectif essentiel de fournir une base de données de référence afin de valider les modèles simplifiés exposés précédemment. Les calculs sont effectués avec le code ISIS de l'équipe modélisation numérique du LMF. Basé sur une discrétisation fortement conservative de type volumes finis non structurés avec un nombre de faces arbitraire, ce code résout les équations de Navier-Stokes en moyenne de Reynolds, et peut traiter des écoulements à fort nombre de Reynolds sur des configurations géométriques complexes. Pour des écoulements de fluides newtoniens incompressibles, les équations à résoudre s'écrivent :

— **conservation de la masse** :

$$\mathrm{div}\,(u) = 0 \qquad \textbf{(38)}$$

— **conservation de la quantité de mouvement** :

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho u \otimes u) = \rho g - \mathrm{grad}\,(p) + \mathrm{div}\,(\bar{\bar{\tau}}_v + \bar{\bar{\tau}}_t) \qquad \textbf{(39)}$$

avec u vitesse du fluide en moyenne de Reynolds,
ρ masse volumique du fluide,
p pression du fluide,
g gravité,
$\bar{\bar{\tau}}_v = 2\mu\bar{\bar{D}}$ tenseur des contraintes visqueuses,
μ viscosité dynamique,
$\bar{\bar{D}}$ tenseur des taux de déformation,
$\bar{\bar{\tau}}_t$ tenseur de Reynolds (contraintes turbulentes).

Le champ de vitesse est obtenu à partir des équations de conservation de quantités de mouvement et la pression est déterminée selon la contrainte d'incompressibilité transformée en équation de pression. Les intégrales de volumes et de surfaces sont évaluées par des approximations du second ordre. La discrétisation temporelle est assurée par une méthode du deuxième ordre décentrée à deux pas de temps. Les calculs multiprocesseurs sont gérés par la bibliothèque MPI (Message Passing Interface). Différents modèles de turbulence (loi de paroi et proche paroi) sont disponibles, allant de modèles basés sur le concept de viscosité turbulente (fermetures à une ou deux équations) jusqu'à des fermetures au second ordre, reposant sur la résolution des équations de transport des contraintes de Reynolds.

Au cours du projet, A. Leroyer [18] a développé des méthodologies (résolution de la dynamique des mouvements d'ensembles rigides d'un corps déformable, techniques de remaillage, couplage écoulement-mouvement...) qui ont été intégrées au code. Ces nouvelles fonctionnalités permettent de simuler les mouvements 3D d'un nombre quelconque de corps indéformables mais aussi déformables à déformation imposée. La simulation du comportement dynamique d'un robot autopropulsé est ainsi rendue possible. Le

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

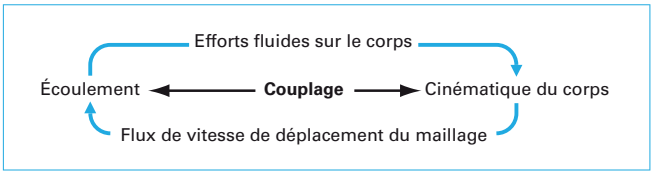


Figure 15 – Couplage écoulement-mouvement

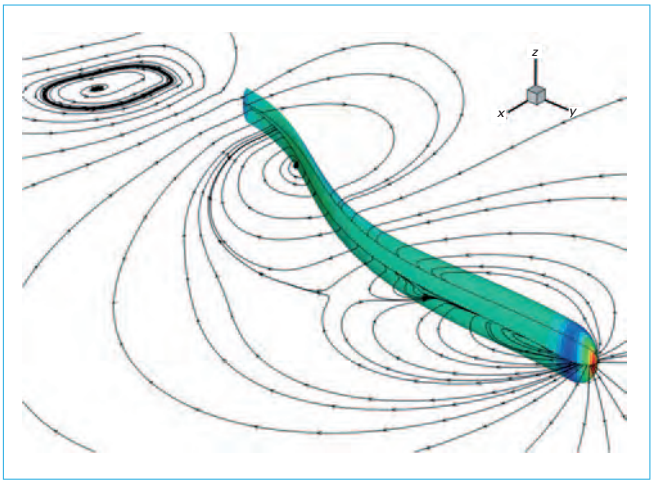


Figure 16 – Visualisation du champ de pression et des lignes de courant

mouvement du robot est vu comme la superposition d'un mouvement d'ensemble de nature rigide et d'un mouvement de déformation. La forme du corps est imposée par une loi de courbure déduite de la modélisation macrocontinue (§ 3). Cela nécessite à chaque pas de temps d'adapter le maillage à cette nouvelle forme. Un changement de repère permet ensuite tout au long de la résolution couplée fluide-structure de positionner ce maillage (et donc le robot) dans l'espace. Les paramètres de ce déplacement en bloc sont issus de l'intégration de la dynamique d'ensemble du corps soumis à une déformation imposée. Le déplacement du robot est donc uniquement régi par la réponse du fluide à la déformation imposée au corps.

La modification du maillage au cours du temps est prise en compte dans les équations du fluide par l'intermédiaire des flux de vitesse de déplacement du maillage : le point de vue n'est alors plus strictement eulérien, les variables étant attachées au maillage mobile. Le couplage est schématisé sur la figure **15**.

Pour obtenir un couplage stable, il est nécessaire, d'une part, de remettre à jour l'interaction écoulement-mouvement au cours de la résolution sur un pas de temps, d'autre part, d'effectuer un traitement spécifique des équations de la dynamique d'ensemble (rigide) qui jouent un rôle de sous-relaxation.

Ainsi, sur la base des allures biomimétiques (§ 1), les premiers calculs tridimensionnels recensés à notre connaissance reproduisant le mécanisme de nage par résolution couplée des équations de Navier-Stokes en moyenne de Reynolds et de la dynamique rigide d'ensemble d'un corps soumis à des déformations imposées, ont été réalisés (figure **16**).

Pour le moment, seuls des calculs préliminaires sur une géométrie du robot non encore finalisée ont été effectués. Ces derniers ont utilisé une loi de déformation correspondant à un mouvement d'avance en ligne droite mais aussi à un mouvement de virage. Pour ces premières simulations, seuls des mouvements plans ont été considérés. Le domaine de calcul a donc avantageusement été

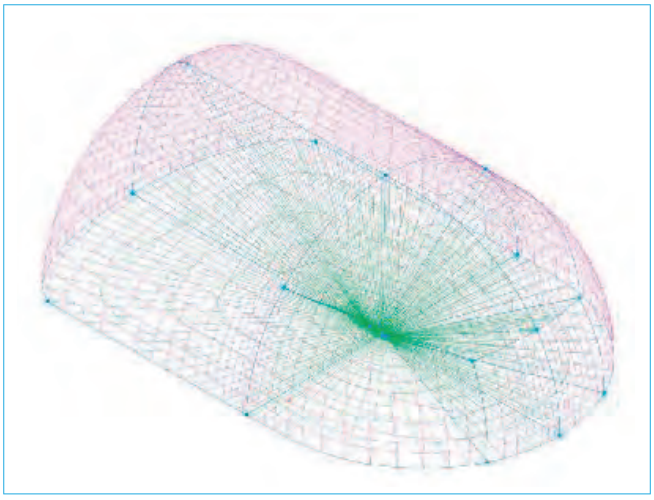


Figure 17 – Vue d'ensemble du domaine de calcul (maillage : 65 000 cellules)

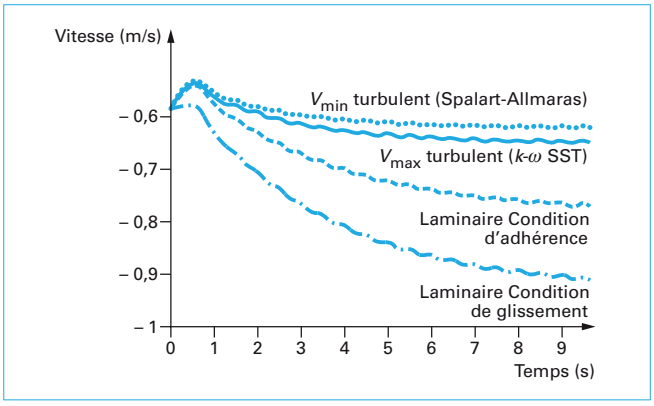


Figure 18 – Évolution de la vitesse en fonction de la modélisation retenue

limité au demi-espace supérieur avec une condition de symétrie sur le plan $z = 0$ (figure **17**). Deux maillages ont été réalisés sur cette forme temporaire. Le premier, de 65 000 cellules, est un maillage adapté à une modélisation de la turbulence de type loi de paroi. Le deuxième, de 120 000 cellules, est dérivé du précédent. Il a été raffiné près du corps pour appliquer des modèles de turbulence proche paroi. L'influence du modèle de turbulence a été étudiée en examinant les différences obtenues sur la vitesse moyenne limite atteinte pour la loi d'avance périodique avec différents modèles de fermeture (Spalart-Allmaras, $k-\omega$, $k-\omega$ *SST* pour *shear stress transport*, $k-\omega$ *BSL* pour *baseline*) dans les configurations proche paroi et loi de paroi. Deux calculs complémentaires ont été testés : le premier en considérant un écoulement laminaire avec une condition d'adhérence sur le corps, le deuxième avec une condition de glissement sur le corps. Il ressort de cette étude une influence assez limitée du modèle de turbulence sur la valeur de la vitesse limite obtenue (l'écart maximal entre les différents résultats étant de l'ordre de 5 %). En revanche, comme on pouvait s'y attendre (figure **18**), le calcul laminaire surestime la vitesse de l'ordre de 25 % par rapport aux vitesses obtenues avec un écoulement turbulent. Enfin, le calcul par une condition de glissement sur le corps (c'est-à-dire sans viscosité) donne une vitesse limite encore supérieure (environ 50 %).

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

La suite consiste maintenant, une fois la géométrie du robot finalisée, à réaliser de nouveaux maillages et à établir une base de données pour différents scénarios particuliers (loi d'avance en étudiant l'influence des paramètres d'amplitude et de fréquence, loi de virage, déformations tridimensionnelles du corps, plongée, influence des nageoires caudales...). Ils serviront alors de référence pour caractériser et identifier les modèles simplifiés. Qui plus est, une étude énergétique a d'ores et déjà été initiée, pour explorer la notion de rendement. Pour l'heure, le rendement de ce « poisson numérique » est à n'en pas douter plus faible que ceux des poissons rencontrés dans la nature. Dans ce sens, des calculs d'optimisation sur les paramètres du mouvement sont envisagés afin d'améliorer son efficacité. L'un des intérêts de ce genre de simulation est d'avoir accès à des quantités difficilement mesurables au réel. Cela devrait permettre à terme de mieux comprendre les phénomènes physiques nécessaires pour reproduire les performances aquatiques des poissons.

5. Commande

Dans ce paragraphe (qui reprend les notations du paragraphe 3), les travaux concernant la commande du prototype sont décrits. Ces travaux s'appuient pour l'heure sur le modèle macro- continu (§ 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4) et seront transférés à terme sur le modèle hybride du prototype (§ 3.5) et, *in fine*, sur le prototype lui-même. Même si les choix présentés ici ne sont pas encore définitifs, une bonne vision de l'ensemble émerge. La commande de l'anguille doit permettre de maîtriser les objectifs (ou allures) suivantes :

— orientation et vitesse dans le plan horizontal ;
— changement d'altitude ;
— maintien d'une bonne posture en roulis.

Ces objectifs doivent être réalisées en utilisant les commandes disponibles, à savoir :

— les lois de courbure et torsion (vecteur K_d) ;
— les ailerons (nageoires pectorales) placés au niveau de la tête.

Dans cette présentation et par souci de simplicité, on suppose que les profils de courbure ainsi que l'incidence des ailerons sont parfaitement commandés de telle sorte que leurs valeurs désirées soient instantanément réalisées.

5.1 Manœuvres dans le plan horizontal

Le mouvement de l'anguille dans le plan (x, y) est dû aux ondulations de courbure de son corps dans le plan du lacet, c'est-à-dire autour de l'axe t_3 de ses sections (lorsque l'anguille est stabilisée en roulis). Ces ondulations sont commandées par la courbure $K_3(t, X, s)$, fixée pour réaliser l'ondulation souhaitée. Dans les résultats présentés ici, et sur la base de l'étude biomécanique préliminaire (§ 1), la loi de courbure en lacet suivante a été adoptée :

$$K_3(t, X, s) = C_a(X, s) \sin[2\pi(X/\lambda + t/T)] + \delta_3 \qquad (40)$$

avec :

$$C_a(t, X, s) = C_a^0 \sqrt{\frac{X}{L}} \quad \text{si} \quad s = +1 \qquad (41)$$

$$C_a(t, X, s) = C_a^0 \sqrt{\frac{L - X}{L}} \quad \text{si} \quad s = -1 \qquad (42)$$

Soulignons qu'il s'agit d'ondulations d'une période T et d'une longueur d'onde λ, dont l'amplitude est fonction de l'abscisse X de la section considérée. Le paramètre s dans les équations (40), (41) et (42) définit le sens de l'accélération désirée, à savoir $s = +1$ pour le sens direct et $s = -1$ pour le sens inverse. Le terme δ_3 représente une courbure additionnelle constante le long du corps de l'anguille. En fixant les grandeurs λ et T, l'entrée de commande pour le mouvement plan est donnée par :

$$(C_a^0\ \delta_3\ s)^T \in \left[0, C_a^{0,\max}\right] \times \left[-\delta_3^{\max}, +\delta_3^{\max}\right] \times \{-1, +1\} \qquad (43)$$

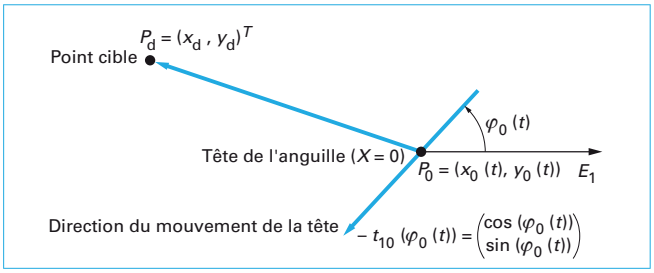


Figure 19 – Grandeurs invoquées dans la définition de la commande en orientation dans le plan (*x, y*)

Plus précisément, la première variable C_a^0 contrôle l'accélération asymptotique de la tête de l'anguille alors que la seconde δ_3 contrôle l'orientation de la vitesse de celle-ci. En fait, les simulations de tous les modèles développés lors de ce projet montrent que lorsque δ_3 est nul, l'anguille adopte un mouvement rectiligne (après un court mouvement transitoire courbe) alors qu'une valeur constante de δ_3 conduit à un mouvement circulaire.

Cela suggère la commande suivante pour l'orientation dans le plan (x, y) (figure **19**) :

$$\delta_3 = \beta\, \pi_3(t_{10d} \times t_{10}) \text{ si } t_{10d} \cdot t_{10} \leqslant 0 \qquad (44)$$

$$\delta_3 = \delta_3^{\max} \qquad (45)$$

où $\pi_3(v)$ représente la troisième composante du vecteur v et $t_{10d} = P_0P_d / \|P_0P_d\|$ représente le vecteur unitaire du cap attendu. Il s'agit donc simplement d'un contrôleur proportionnel sur l'indicateur d'alignement entre la vitesse de la tête et la direction souhaitée avec saturation due à une courbure maximale admissible. Il est à noter que les expressions (44) et (45) sont calculées en considérant les valeurs moyennes de la position et de la vitesse de la tête de l'anguille sur une période d'ondulation T.

La figure **20** montre le comportement de l'anguille sous l'effet de la loi de commande (44) et (45) lorsqu'un point $(5, -4)$ est pris comme cible et en l'absence de contrôle de la vitesse. L'anguille s'oriente automatiquement vers le point cible et « lui tourne autour ».

5.2 Régulation de la vitesse dans le plan

Afin de contrôler la vitesse de l'anguille dans le plan (x, y), le simulateur est d'abord utilisé pour identifier un modèle dynamique de celle-ci. Le modèle ainsi obtenu présente la structure suivante :

$$\dot{V} = -[\beta_1 C_a^0 + \beta_0][V - sV_\infty(C_a^0)] \qquad (46)$$

où V est la vitesse d'avance dans le sens du cap et les paramètres (β_i) sont obtenus par identification. Il est à noter que ce modèle présente une vitesse limite dont le sens dépend du signe de la variable s et un temps de réponse qui dépend du facteur multiplicatif, fonction de l'amplitude de l'oscillation définie par C_a^0.

L'équation (46) est alors utilisée pour trouver les paramètres (s, C_a^0) qui permettent d'imposer à la vitesse une loi de régulation du premier ordre donnée par :

$$\dot{V} = -\lambda_v(V - V_d) \; ; \; \lambda_v > 0 \qquad (47)$$

où V_d est la vitesse désirée. Les paramètres permettant d'effectuer la poursuite sont alors obtenus en résolvant le problème d'optimisation contraint suivant :

$$\min_{(s, C_a^0) \in \{-1,1\} \times [0, C_a^{\max}]} \left| \frac{\lambda_v(V - V_d)}{\beta_1 C_a^0 + \beta_0} + s\left[\alpha_1 C_a^0 + \alpha_2 \left[C_a^0\right]^2\right] - V \right| \qquad (48)$$

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

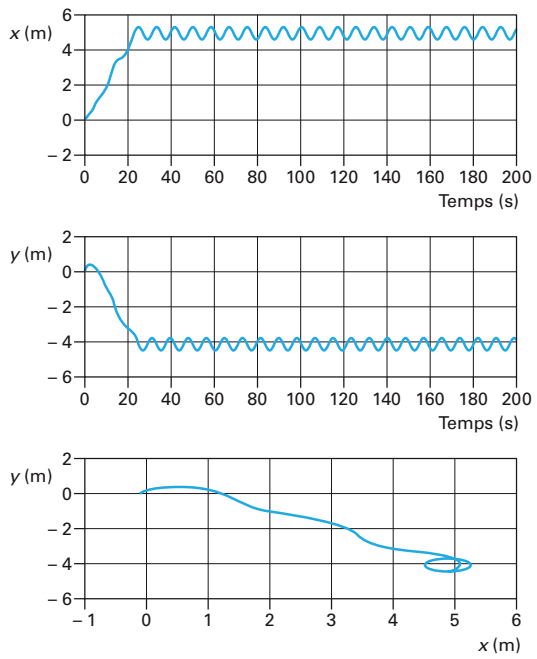


Figure 20 – Évolution des trajectoires moyennes de la tête de l'anguille dans le plan (*x*, *y*) avec un point cible (5, – 4) et sans contrôle de vitesse

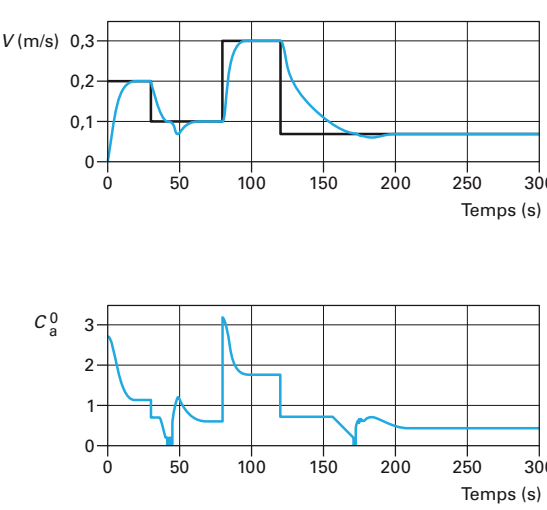


Figure 21 – Évolution de la vitesse moyenne de la tête de l'anguille pour différents échelons de consigne et la commande associée

qui équivaut à deux problèmes d'optimisation scalaires sur une intervalle bornée $\left[-C_a^{0,\max}, C_a^{0,\max}\right]$. Là encore, les variables apparaissant dans les formules (47) et (48) sont les moyennes des variables sur une période d'ondulation.

La figure **21** montre le comportement du système en boucle fermée face à un changement de consigne de la vitesse.

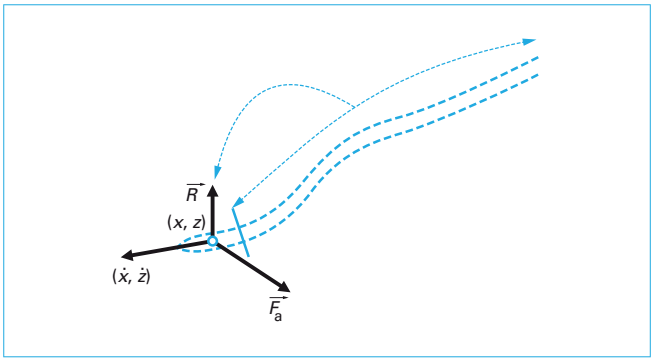


Figure 22 – Principe de la commande de changement d'altitude

5.3 Manœuvre de changement d'altitude

Le changement d'altitude z se fait essentiellement grâce aux forces hydrodynamiques provoquées par la présence des ailerons au niveau de la tête de l'anguille. Afin d'aboutir à une commande peu sensible à la modélisation, une approche simple a été adoptée dans laquelle le mouvement du point d'appui des ailerons a été modélisé au moyen d'une force inconnue R (figure **22**) provenant du mouvement de la partie arrière du corps de l'anguille. L'idée est alors de développer une commande de changement d'altitude qui estime partiellement cette force ou la compense d'une façon robuste sur la base d'une borne supérieure de l'amplitude de la composante de R selon l'axe z.

L'équation en z du point d'appui s'écrit :

$$\ddot{z} = F_{a,z}(\alpha, \dot{x}, \dot{z}) + R_2 \qquad (49)$$

où R_2 est la composante selon z de la force inconnue et :

$$F_{a,z} = -\mu_a \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{z}^2}\cos(\alpha)[-\dot{x}\sin\alpha + \dot{z}\cos\alpha] \qquad (50)$$

est la composante selon z de la force hydrodynamique due aux ailerons faisant tous deux l'angle $\alpha \in [-\alpha_{max}, \alpha_{max}]$ par rapport à la direction de la vitesse moyenne de la tête. L'angle des ailerons est alors pris comme la solution du problème d'optimisation :

$$\hat{\alpha}(z, \dot{z}, \dot{x}, z_d) = \arg \min_{\alpha \in [-\alpha^{max}, \alpha^{max}]} \left| F_{a,z}(\alpha, \dot{x}, \dot{z}) - u_2^d(z, \dot{z}, z_d) \right| \qquad (51)$$

de manière à ce que la composante verticale de la force hydrodynamique soit la plus proche possible de la valeur :

$$u_2^d(z, \dot{z}, z_d) = -\lambda_3 \dot{z} - \hat{R}_2 - \mu_s S(z, \dot{z}, z_d) \text{ : version adaptative} \qquad (52)$$

$$u_2^d(z, \dot{z}, z_d) = -\lambda_3 \dot{z} - [R_2^{max} + \mu_s]\,\mathrm{Sign}_\varepsilon(S) \text{ : version robuste} \qquad (53)$$

où la fonction S est une surface stabilisante définie par :

$$S(z, \dot{z}, z_d) = \dot{z} + \lambda_3 (z - z_d) \qquad (54)$$

$\hat{R}_2$ dans la version adaptative est une estimation de R_2 obtenue à travers la loi d'adaptation suivante :

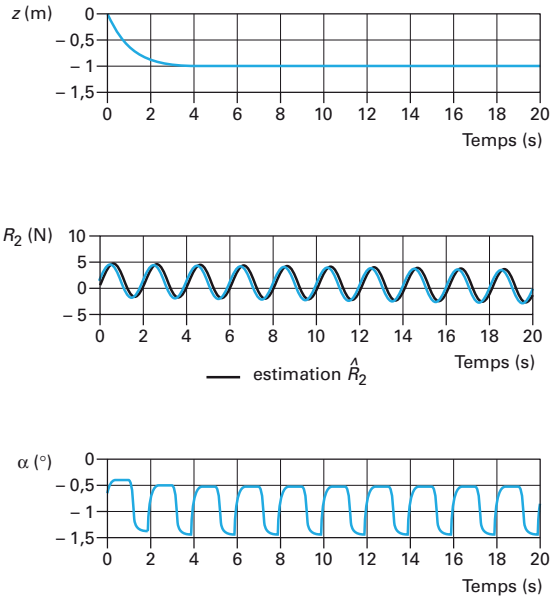
$$\dot{\hat{R}}_2 = \frac{1}{\beta} S(z, \dot{z}, z_d) \qquad (55)$$

alors que dans la version robuste, R_2^{max} représente une borne supérieure connue de la valeur absolue de R_2. Finalement, la fonction $\mathrm{Sign}_\varepsilon(.)$ est une version régularisée de la fonction signe alors que λ_3, β et μ_s sont des réels positifs convenablement choisis.

La figure **23** montre un scénario de changement d'altitude suite à un échelon de – 1 m dans le cas où la version adaptative est

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur



La valeur maximale de l'angle de l'aileron admissible est de 60°. La commande rejette une perturbation arbitraire synchrone avec la loi de courbure.

Figure 23 – Scénario de changement d'altitude (échelon négatif de 1 m) sous la version adaptative du contrôleur proposé

utilisée. La deuxième courbe montre la valeur réelle et estimée de la force (non mesurée et de moyenne non nulle) due au mouvement global de l'anguille.

La commande de stabilisation en roulis se fait de la même manière en considérant la différentielle d'angle entre les deux ailerons droit et gauche et en suivant les mêmes lignes directrices que celles adoptées pour la manœuvre de changement d'altitude.

6. Implémentation informatique

6.1 Contraintes technologiques

Pour ce type de projet où les systèmes d'actionnement et de commande sont embarqués, les notions d'encombrement, de masse et de consommation d'énergie sont essentielles. Un autre aspect est la partie câblage du système. Il faut éviter en effet que les divers câbles d'alimentation et de transport d'informations ne viennent réduire la capacité de déformation de l'anguille par l'introduction de couples ou de forces supplémentaires à vaincre au cours des mouvements.

Pour réaliser les déformations du corps de l'anguille, chaque articulation est actionnée par trois moteurs localisés dans une des vertèbres adjacentes (§ 2.1). L'ensemble des moteurs est donc réparti sur toute la longueur de l'anguille. Cette architecture permet d'obtenir une répartition naturelle des masses le long du corps de l'anguille, contrairement à une solution du type actionnement par tringles ou câbles avec une concentration des actionneurs en un point du robot. Le prototype comporte douze articulations actionnées, ce qui porte à trente-six le nombre de moteurs nécessaires à sa déformation.

Pendant la phase de conception, il a fallu veiller à intégrer toutes ces notions de manière à minimiser :

— les volumes d'occupation des actionneurs et des systèmes électroniques et informatiques de commande, afin de laisser libre cours à une amplitude maximale de déformation du corps de l'anguille ;

— le nombre et la section des fils conducteurs d'alimentation et de transport d'informations, de sorte à obtenir un faisceau de câblage qui perturbe le moins possible les mouvements de déformation ;

— la consommation électrique globale, de façon à assurer une autonomie en énergie suffisante ;

— la surcharge pondérale liée aux éléments électriques et électroniques, afin de ne pas pénaliser la flottabilité de l'ensemble du robot.

Enfin, il a fallu également veiller à ce que les divers composants soient répartis de manière à assurer un bon équilibrage de la masse du robot.

D'autre part, on cherche au final à piloter la tête du robot anguille. En effet, c'est sa position, son sens et sa vitesse de déplacement que l'opérateur cherche à commander. La propulsion nécessaire à ces déplacements est générée grâce à la déformation du corps de l'anguille.

On voit donc que toutes les informations relevant du positionnement, de l'orientation ou de l'avancement du robot concernent la tête de l'anguille. Il est donc naturel que la tête soit instrumentée avec différents capteurs (inclinomètres, accéléromètres, mesure de vitesse relative...) et qu'elle soit prise comme référence pour définir les déformations du reste du corps. Même si certaines informations ne sont pas nécessaires pour la commande dans un contexte téléopéré « à vue », elles peuvent être importantes pour estimer les performances du prototype et reconstruire sa trajectoire relativement au milieu environnant, ce qui rend l'utilisation d'un minimum d'instrumentation pertinent.

Bien entendu, le prototype étant téléopéré, il est nécessaire de mettre en place un canal de communication entre l'anguille et l'opérateur, ce dernier faisant partie intégrante de la boucle de commande en jouant le rôle de donneur d'ordres et de correcteur de trajectoire.

Enfin, il est nécessaire d'effectuer périodiquement un certain nombre de calculs séquentiels pour chaque articulation (calcul des consignes angulaires de chaque moteur et boucles d'asservissement de position). Plus le nombre d'articulations (et de vertèbres) est important et plus le nombre de calculs à effectuer dans un laps de temps donné est élevé. Cela impose des contraintes en terme de puissance de calcul globale du système de commande en fonction du nombre de vertèbres.

6.2 Solution retenue

Toutes ces considérations nous ont amenés à opter pour une solution informatique basée sur un ensemble de calculateurs répartis sur les vertèbres et la tête de l'anguille (et dont le nombre dépend du nombre d'articulations motorisées).

Grâce à cette architecture, la tête de l'anguille possède son propre calculateur permettant de gérer les différents capteurs, la communication avec l'opérateur et remplissant le rôle de superviseur de l'ensemble du robot. Les autres calculateurs déchargent le superviseur des opérations devant être effectuées périodiquement pour déterminer les consignes à transmettre à chaque moteur et gérer les boucles d'asservissement de position locales correspondantes.

Cette solution permet, d'une part, de mettre en place un véritable parallélisme d'exécution et fait, d'autre part, que l'augmentation du nombre de vertèbres est accompagnée d'une augmentation du nombre de calculateurs. La puissance de calcul globale du système s'adapte donc automatiquement au nombre de vertèbres de l'anguille.

Pour le support matériel de notre application, notre choix s'est porté sur le module de la société Phytec construit autour du microprocesseur Motorola MPC565 et présenté sur la figure **24**. Ce

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

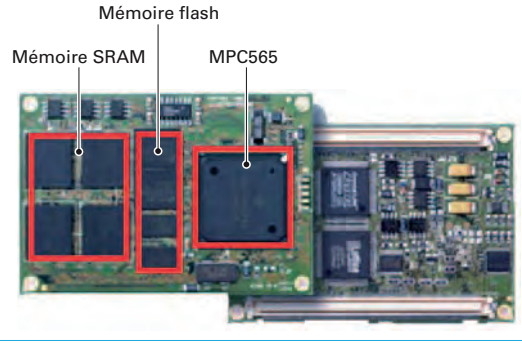


Figure 24 – Vues recto et verso du module Phytec MPC565

processeur RISC 32 bits de la famille PowerPC MPC500 est cadencé à 40 MHz, possède une unité de calcul flottant 64 bits et offre des possibilités d'interfaçage permettant de piloter six moteurs (soit deux articulations) ainsi qu'un certain nombre de fonctions d'entrée-sortie basées sur l'exécution d'un microcode indépendant et en parfait parallélisme par rapport au processeur principal. Tous ces modules d'exécution indépendants ainsi que le processeur principal ont accès à des unités de gestion du temps permettant entre autres de générer des interruptions périodiques et indépendantes pour chaque bloc d'exécution. Enfin, le MPC565 intègre la gestion de trois interfaces bus CAN permettant de transmettre des messages de 8 octets maximum avec un débit de 1 Mbit/s pour chacun des bus. Ces transmissions sont de type asynchrone multimaître, avec gestion des priorités (le message le plus prioritaire n'est pas détruit en cas de collision).

Pour finir, le module Phytec MPC565 affiche une consommation maximale de 2,15 W (dont 0,8 W pour le processeur Motorola), il ne mesure que $84 \times 57 \times 3$ mm^3 (format proche de la carte de crédit) et ne pèse que 27 g. Bien entendu, dans notre application, nous n'utiliserons qu'un ensemble réduit de ses capacités d'entrée-sortie, ce qui diminuera considérablement la consommation globale des modules.

La possibilité pour chaque processeur MPC565 de piloter six moteurs nous permet de n'utiliser qu'un seul module pour gérer deux articulations motorisées. Cette faculté a été mise à profit (§ 2.2) en alternant les vertèbres supportant les moteurs et celles supportant les modules informatiques et électroniques. Les batteries sont réparties le long de l'anguille en plaçant quatre éléments sur chaque vertèbre support de module électronique/informatique, les autres étant situés dans la tête et la queue. Cela permet de rééquilibrer les masses le long de l'anguille malgré l'alternance des vertèbres. La figure **25** représente la répartition des modules le long du corps de l'anguille.

Le fait de regrouper les éléments par module fonctionnel (module d'actionnement et module de contrôle) permet de les confiner dans des espaces compacts et bien définis, de réduire le câblage d'interconnexion entre la partie informatique et la partie électronique constituant à elles deux les modules de contrôle, et contribue à limiter le nombre de fils nécessaires pour alimenter et communiquer avec les divers éléments. Pour assurer une plus grande souplesse des fils d'alimentation, leur section a été réduite en alimentant l'ensemble des modules sous une tension de 39,6 V (utilisée pour le pilotage des moteurs), réduisant ainsi l'intensité nécessaire, puis en convertissant la tension selon le besoin au plus près des éléments à alimenter.

De plus, ce regroupement en modules fonctionnels crée des blocs physiques plus faciles à rendre étanches qu'une multitude d'éléments séparés.

L'application logicielle quant à elle s'appuie sur un exécutif temps réel compatible OSEK-VDX développé par l'équipe systèmes temps réel de l'IRCCyN. Il s'agit d'un système d'exploitation temps réel multitâche à priorités fixes, intégrant des services de gestion de tâches, de synchronisation, d'exclusion mutuelle, de traitement événementiel (interruptions, alarmes) et des services de communication s'appuyant sur le bus CAN.

Certaines tâches très spécifiques, comme la gestion des codeurs incrémentaux (capteurs de position des moteurs), sont gérées directement par des fonctions exécutées à l'aide d'un microcode indépendant et parallèlement au processeur principal. Cette possibilité fait partie des fonctions disponibles du MPC565 et décharge le processeur principal de la gestion des nombreuses interruptions liées à ces tâches (deux entrées d'interruption par moteur, soit douze par module !).

L'application globale est construite sur une architecture répartie et est constituée d'une tâche de supervision, supportée par le module situé dans la tête de l'anguille, et de tâches de commande locales, supportées par les modules situés dans les vertèbres de l'anguille (une vertèbre sur deux). Cette vision est très synthétique et nous ne détaillerons pas ici les tâches précédemment citées qui sont en fait constituées chacune de plusieurs tâches concurrentes.

Cependant, il est nécessaire de considérer ici brièvement l'aspect communication et synchronisation entre ces diverses tâches telles que définies ci-avant. En effet, la tâche superviseur doit transmettre à l'ensemble des tâches de commande locales les informations correspondant à l'allure courante de l'anguille imposée par l'opérateur. Ces informations concernent les paramètres de l'ondulation devant se propager le long du corps de l'anguille, à laquelle vient se superposer éventuellement une courbure globale. Ces données peuvent être transmises simultanément à toutes les tâches de commande locale au moyen de la diffusion sur le bus CAN d'un message unique. À l'aide de ces informations, chaque tâche de commande locale peut calculer les consignes angulaires des deux articulations qu'elle contrôle, en fonction du temps et de la position des articulations dans la chaîne constituant l'anguille. L'aspect propagation de la déformation le long du corps de l'anguille (notamment lors de l'enchaînement d'allures différentes) est

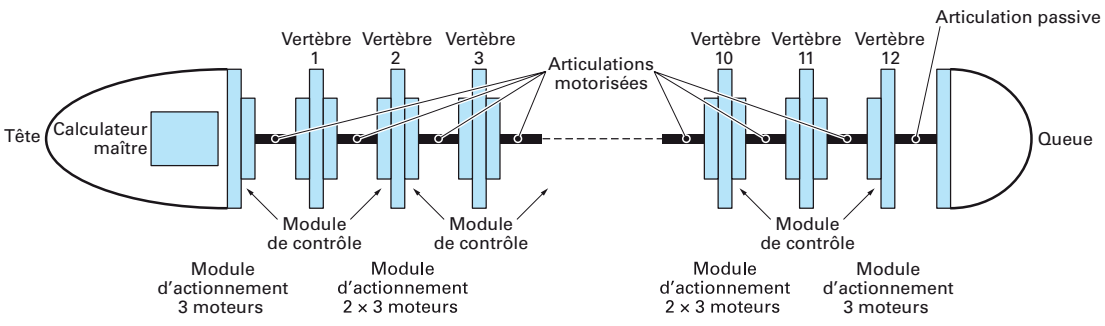


Figure 25 – Répartition des modules le long de l'anguille

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
©Techniques de l'Ingénieur

assuré par une synchronisation des tâches de commande entre elles au moyen de messages spécifiques déposés sur le bus CAN à destination de la tâche de commande située sur le module suivant dans la direction de la propagation.

Ces fonctions de synchronisation et de communication s'appuient sur le premier bus CAN. Le deuxième bus CAN est utilisé à des fins de diagnostic et au retour d'informations en provenance des vertèbres vers la tête de l'anguille. Cette solution évite de perturber les fonctions de commande par les fonctions de surveillance et de diagnostic.

7. Conclusion et perspectives

Le projet « robot anguille » soutenu par le programme national ROBEA du CNRS entre à présent dans sa seconde moitié. Parmi les résultats obtenus, citons ceux concernant la conception mécanique qui a abouti, sur la base d'un empilement sériel de modules parallèles, à une première version CATIA du prototype. Reste sur ce point deux problèmes essentiels à résoudre :

— la peau, pour laquelle, même si des solutions ont été proposées, nombre d'incertitudes subsistent ;

— la flottabilité du prototype, qui devra être améliorée dans l'avenir et déboucher sur des systèmes de ballast ou de vessie...

Enfin, notons que du point de vue des connaissances, de nombreux résultats ont vu le jour. Parmi ceux-ci, citons ceux liés à la mécanique des fluides (Navier-Stokes), à la robotique hyper-redondante (modélisation macrocontinue), à la robotique poly-articulée (extension du formalisme de Newton - Euler à la problématique de la locomotion). Finalement, une approche réaliste de la commande est en cours de développement et validation sur les simulateurs. Elle devrait permettre à terme de contrôler le prototype en mode téléopéré et *in fine* de tester les performances de l'approche biomimétique en les comparant à celles obtenues sur des sous-marins plus conventionnels.

Références bibliographiques

[1] TRIANTAFYLLOU (M.S.). – *An efficient swimming machine*. Scientific American, mars 1995.

[2] MERLET (J.P.). – *Parallel Robots*. Kluwer Academic Publishers (2000).

[3] KAROUIA (M.). – *Conception structurale de mécanismes parallèles sphériques*. Thèse de doctorat, École centrale de Paris (2003).

[4] GOSSELIN (C.) et HAMEL (J.F.). – *The agile eye : a high performance three-degree-of-freedom camera-orienting device*. IEEE Int. Conference on Robotics and Automation, 781-787, San Diego, 8-13 mai 1994.

[5] BIRGLEN (L.), GOSSELIN (C.), POULIOT (N.), MONSARRAT (B.) et LALIBERTÉ (T.). – *SHaDe, a new 3-dof haptic device*. IEEE Transactions on Robotics and Automation, *18*, nº 2, 166-175 (2002).

[6] AGRAWAL (S.K.), DESMIER (G.) et LI (S.). – *Fabrication and analysis of a novel 3 dof parallel wrist mechanism*. ASME J. of Mechanical Design, *117* (2), 343-345, juin 1995.

[7] CHABLAT (D.) et WENGER (P.). – *Design of a Spherical Wrist with Parallel Architecture : Application to Vertebrae of an Eel Robot*. ICRA05, Barcelone, avr. 2005.

[8] COSSERAT (E. et F.). – *Théorie des corps déformables*. Hermann (1909).

[9] CHIRIKJAN (G.S.) et BURDICK (J.W.). – *An obstacle avoidance for hyper-redundant manipulators*. IEEE Int. Conf. Robotics and Automation, 14-17 mai 1990.

[10] SIMO (J.C.) et VU-QUOC (L.). – *A three-dimensional finite-strain rod model. Part II : computational aspects*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., *58*, 79-116 (1986).

[11] SIMO (J.C.) et VU-QUOC (L.). – *On the dynamics in space of rods undergoing large motions – A geometrically exact approach*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., *66*, 125-161 (1988).

[12] BOYER (F.), POREZ (M.) et KHALIL (W.). – *Macro-continuous computed torque algorithm for a three-dimensional eel-like robot*. Rapport interne, École des mines de Nantes, IEEE Trans. on Robotics and Automation (à paraître en 2006).

[13] LUH (J.Y.S.), WALKER (M.W.) et PAUL (R.C.P.). – *On-line computational scheme for mechanical manipulator*. Trans. of ASME, J. of Dynamic Systems, Measurement, and control, *102* (2), 69-76 (1980).

[14] KHALIL (W.) et KLEINFINGER (J.-F.). – *A new geometric notation for open and closed loop robots*. IEEE lut. Conf. on Robotics and Automation, 1174-1180 (1986).

[15] KHALIL (W.), GALLOT (G.), IBRAHIM (O.) et BOYER (F.). – *Dynamic modelling of a 3-D serial eel-like robot*. ICRA05, Barcelone, avr. 2005.

[16] KHALIL (W.) et IBRAHIM (O.). – *General Solution for the Dynamic Modeling of Parallel Robots*. ICRA04, New Orleans, *4*, 3665-36670.

[17] BURGESS (J.J.). – *Bending Stiffness in a simulation of undersea cable deployment*. Intern. Journal of Offshore and Polar Engineering, *3*, nº 3 (1993).

[18] LEROYER (A.). – *Étude du couplage écoulement/mouvement pour des corps solides ou à déformation imposée par résolution des équations de Navier-Stokes. Contribution à la modélisation numérique de la cavitation*. Thèse de doctorat, École centrale de Nantes, université de Nantes (2004).

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

UN POISSON ROBOT CAPABLE DE GUIDER LES BANCS DE POISSONS

Une étude du Conseil national des recherches, en collaboration avec l'Université de New York, a démontré qu'un poisson robot est capable de s'intégrer à un banc de poissons jusqu'à se faire considérer comme un leader, et être suivi. La recherche ouvre des perspectives intéressantes pour la protection des espèces marines à risques.

Les chercheurs de l'Institut pour l'environnement marin côtier du Conseil national des recherches d'Oristano en Sardaigne (Iamc-Cnr), en collaboration avec l'Institut polytechnique de l'Université de New York (Nyu-Poly), ont pensé et créé un poisson robot, puis testé la réaction comportementale des poissons lors de sa présence. Les résultats de l'étude ont démontré que, dans des conditions déterminées, le robot est accepté comme leader par les poissons, qui le suivent dans ses mouvements. La recherche conduite par Stefano Marras (Iamc-Cnr) et Maurizio Porfiri (Nyu-Poly), a été publiée dans la revue « Journal of the Royal Society Interface «.

« Le robot, réalisé par la Nyu-Poly, a été testé alors qu'il nageait avec des poissons dans un tunnel à différentes vitesses de flux', explique Stefano Maras. « En utilisant des techniques de vélocimétrie d'images de particules numériques, nous avons démontré comment le mouvement biomimétique du robot réussissait à créer des conditions de turbulence telles que les poissons tendent à se positionner dans son sillage, de manière à profiter de l'avantage hydrodynamique et réduire ainsi les coûts énergétiques liés à la nage ».

Les études conduites jusqu'à aujourd'hui sur les interactions entre robotique et biologie marine avaient utilisé un poisson robot entrainé mecaniquement dans un environnement statique. « Le coté innovant de cette recherche consiste à avoir fait interagir les poissons avec un robot qui imite artificiellement les caractéristiques des organismes vivants, aussi bien dans leurs fonctions que dans leurs mouvements, dans un environnement similaire à celui naturel », poursuit le chercheur. « La possibilité de contrôler le poisson artificiel, en modulant son mouvement, permet d'observer les réactions du banc de poissons et d'en tirer des informations utiles sur les comportements de groupe suivis par les espèces ».

La validation de l'expérience en milieu naturel, et suivi du robot dans divers contextes environnementaux, ouvriraient de nouvelles perspectives de protection et de conservation des espèces marines en danger. « L'éloignement des bancs de poissons des zones contaminées par des fuites de pétrole, ou le contournement des digues qui empêchent le parcours migratoire pour la reproduction sont seulement quelques exemples de nuisances dont les poissons pourraient s'acquitter en suivant les robots «, explique Stefano Marras.

DES POISSONS ROBOTS POUR DÉTECTER LES POLLUTIONS MARINES

Mis au point par des scientifiques britanniques, ces robots imitant la forme et la nage des poissons sont capables de détecter toutes sortes de pollutions marines. Une prouesse technologique, qui pourrait bientôt se révéler une arme efficace contre les pollutions sauvages.

Le professeur Hu et son équipe robotique du Département d'Informatique de l'Université d'Essex ont mis au point des poissons robots, d'une taille d'environ 1,5 mètre. Imitant le mouvement ondulant des poissons à la perfection, ces robots sont complètement autonomes et trouvent leur chemin sans risque, évitant les objets et réagissant à leur environnement. Parmi toutes les applications possibles de ce bijou technologique, la détection des pollutions marines intéressent particulièrement les scientifiques.

Le coût de ce prototype de poisson-robot, créé par BMT Group Ltd, est estimé à près de 23.000 euros. Le professeur Hu prévoit que les robots soient opérationnels d'ici 2010. « Si utiliser des bancs de poissons robots pour détecter la pollution dans les ports semble sortir tout droit de la science-fiction, il y a des raisons très pratiques pour choisir cette forme. Avec des poissons robots, on suit un modèle, créé par des millions d'années d'évolution, qui est incroyablement efficace », explique Rory Doyle, directeur de recherche scientifique chez BMT Group. Innovation technologique remarquable, c'est bien le mimétisme avec la nage des poissons qui a impressionné les visiteurs de l'aquarium de Londres, où des prototypes étaient en démonstration.

Autres capacités étonnantes, ces robots, actuellement au nombre de cinq, ne sont pas télécommandés. Disposant d'une autonomie de huit heures, ils se déplacent intelligemment et sont capables de travailler en équipe. Aussi, ils trouvent seuls leur chemin pour revenir à leur port d'attache une fois leur batterie épuisée.

REPÉRER DES FUITES JUSQUE LÀ INDÉTECTABLES

Pouvant se déplacer à une vitesse d'un mètre par seconde, équipé de capteurs chimiques pouvant identifier différentes sources de pollution et transmettre les données récoltées en Wi-Fi, ces prototypes se révèlent des outils parfaits pour identifier des fuites dans des canalisations, et toute sorte de pollution sous-marine, afin d'en limiter au maximum l'étendue et la gravité.

Cinq poissons-robots de ce modèle doivent être mis à l'eau dans le port de Gijon, dans le nord de l'Espagne, dans le cadre d'un projet de recherche fondé par la Commission européenne.

Le projet s'étendra par la suite, s'il s'avère concluant, à d'autres étendues d'eau comme des lacs ou des rivières. « L'espoir est que cela puisse prévenir des rejets potentiellement dangereux dans la mer, avant que des fuites non détectées ne s'aggravent avec le temps », conclut le professeur Hu.

SOURIEZ, VOUS ÊTES AUTHENTIFIÉS !

Nous assistons peut-être à la disparition de la contrefaçon… Grâce aux nouvelles méthodes d'identification, il est désormais possible de quasiment tout authentifier : des visages et des voix aux bouteilles de vin anciennes !

INNOVATION

Authentification de bouteilles de vin anciennes par faisceaux d'ions de haute énergie

par Hervé GUÉGAN

L'utilisation de faisceaux d'ions de haute énergie à des fins d'analyse chimique élémentaire est désormais possible sur des objets de grandes dimensions ou ne pouvant être mis sous vide. Après leur utilisation dans le secteur de l'expertise des œuvres d'art, c'est désormais au tour des bouteilles de vins fins et anciens d'être authentifiées par ces techniques. Outre le développement des connaissances sur l'historique de l'évolution des procédés de fabrication, c'est un nouvel outil de lutte contre la contrefaçon qui est en train de voir le jour.

Hervé GUÉGAN, docteur, dirige la cellule de transfert de technologie ARCANE du Centre d'Études des Nucléaires de Bordeaux Gradignan (UMR 5 797 du CNRS/IN2P3 et de l'Université de Bordeaux).

Ce dossier a été rédigé avec la collaboration de **B. RIDARD**, ingénieur d'étude dans la cellule ARCANE, et de **M.H. CHOPINET**, docteur, ingénieur de recherche à l'UMR125 CNRS/ST-GOBAIN.

1. Présentation

Le Centre d'études nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) est une unité mixte de recherche CNRS-IN2P3/Université Bordeaux 1 qui dispose depuis deux ans d'une nouvelle plateforme de faisceaux d'ions de haute énergie : AIFIRA (applications interdisciplinaires de faisceaux d'ions en région aquitaine). Connectées à un accélérateur de particules, 5 lignes de faisceaux sont pour l'essentiel dédiées à l'analyse, mais chacunes avec leurs caractéristiques propres (figure **1**). Sur l'une d'elles a été développé un faisceau extrait à l'air permettant l'analyse élémentaire par technique PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), d'objets de grandes dimensions ou ne pouvant pas être mis sous vide.

L'Atelier régional de caractérisation par analyse nucléaire élémentaire (ARCANE) est la structure de transfert de technologie du laboratoire. Il a pour mission de valoriser les nouvelles techniques d'analyses disponibles, à travers la réalisation d'études ou de prestations de service pour des entreprises industrielles et des laboratoires de recherche public ou privés. Son activité initiale dans le domaine de l'étude des matériaux en couches minces s'est élargie ensuite vers des applications environnementales centrées sur l'analyse des poussières fines en suspension dans l'air, puis a été complétée récemment par une nouvelle activité dans le secteur de l'expertise des œuvres d'art.

Le spectre obtenu avec l'**analyse élémentaire et non destructive du verre de bouteille** par technique PIXE permet d'identifier et de doser l'ensemble des constituants majeurs et des traces des silicates composant la bouteille. Après la mise au point expérimentale de la ligne elle-même, le travail de développement nécessaire à l'obtention de résultats quantitatifs et reproductibles, l'étude de plusieurs lots de bouteilles récentes et de millésimes plus anciens a permis de constituer le début d'une base de données comportant actuellement une centaine de bouteilles d'origine certifiée (des flacons de 75 cl de vin de Bordeaux rouge) et d'observer les variations des différents éléments composant le matériau.

Une étude de l'historique de l'évolution des technologies de fabrication des bouteilles aux XIX^{e} et XX^{e} siècles a permis d'expliquer la plus grande partie des variations observées, et de définir ainsi plusieurs étapes chronologiques dans l'évolution des procédés.

Pour des raisons de propriété intellectuelle et de protection des données, les graphes présentés dans ce document sont amputés des valeurs de l'échelle des concentrations.

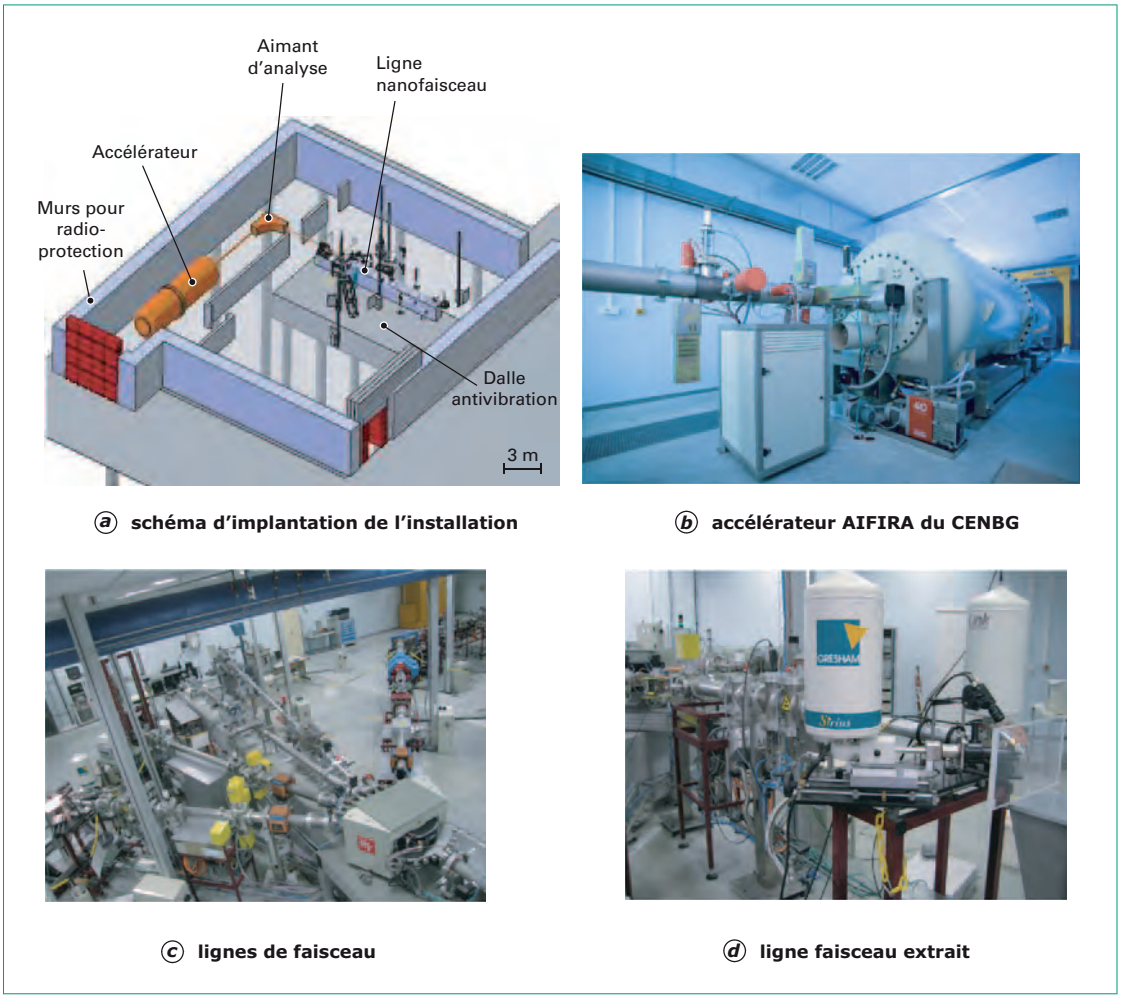
CENBG
http://www.cenbg.in2p3.fr

ARCANE
http://www.cenbg.in2p3.fr/Arcane

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

INNOVATION



ⓐ schéma d'implantation de l'installation

ⓑ accélérateur AIFIRA du CENBG

ⓒ lignes de faisceau

ⓓ ligne faisceau extrait

Figure 1 – Installation du CENBG

2. Techniques d'analyse nucléaire élémentaire

Les techniques d'analyse nucléaire élémentaire sont toutes basées sur l'étude de l'interaction entre un faisceau d'ions ($^1H^+$, $^2H^+$, $^4He^+$) de haute énergie (entre 500 keV et 3,5 MeV) et les atomes de la cible à analyser. Ces différentes interactions donnent naissance à différents types de rayonnement dont la détection est à l'origine de chaque méthode. Chacune d'entre-elles a ses spécificités propres décrites, ici en s'appuyant sur des exemples d'utilisation à des problématiques bien différentes.

Le matériel mis en œuvre pour conduire ce type d'analyse est constitué d'un **accélérateur de particules** permettant de produire le **faisceau d'ions initial**. Le matériel utilisé au CENBG est une **machine électrostatique de type Singletron®** fabriquée par la société HVEE. La création de la haute tension accélératrice utilise le principe d'un multiplicateur électronique de tension décrit par Cockcroft et Walton. Dans un tel dispositif, il n'existe pas de pièces en mouvement, ce qui garantit au faisceau d'ions, une excellente stabilité en énergie et en positionnement, particulièrement nécessaire pour les applications en analyse par micro et nanofaisceaux pour lesquelles l'accélérateur est spécifiquement dimensionné.

2.1 Méthode PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*)

La technique est basée sur l'étude de **l'émission X induite par un faisceau de protons** ($^1H^+$) d'énergie égale à quelques millions d'électronvolts (MeV). Le phénomène de création de lacunes dans les couches électroniques profondes de l'atome, puis le réarrangement de son cortège électronique accompagné par un rayonnement X caractéristique, est déjà mis à profit dans d'autres techniques (fluorescence X, microsonde de Castaing, MEB+EDS). La

Sur la méthode PIXE :
Émission X induite par particules chargées (PIXE) : théorie et applications [P 2 557] et [P 2 558] de P. Moretto et L. Beck

MEB :
microscope électronique à balayage

EDS :
Energy Dispersive Spectroscopy

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

différence avec ces autres méthodes est liée à la source de perturbation : un faisceau d'ions très énergétique dans notre cas, qui a plusieurs conséquences sur le spectre obtenu :

– tout d'abord une profondeur d'étude bien plus grande liée à la pénétration des ions dans la matière : jusqu'à quelques dizaines de micromètres peuvent ainsi être sondés par la méthode ;

– le rayonnement de freinage associé est également bien plus faible, lié au fait qu'il est créé profondément dans le matériau, et est donc réabsorbé par celui-ci avant d'atteindre le détecteur. La conséquence immédiate est une amélioration très forte du rapport signal/bruit obtenu sur le spectre, et donc une limite de détection de l'ordre de la dizaine de ppm sur la plupart des éléments dans une matrice de verre par exemple ;

– comme toutes les méthodes nucléaires, cette technique ne nécessite pas d'érosion ou d'abrasion pour obtenir une information dans le volume et la durée d'une mesure est de l'ordre d'une dizaine de minutes. Elle est parfaitement quantitative et permet donc dans le cas de cette étude, d'effectuer un dosage de tous les constituants présents : majeurs, mineurs et traces, de masse supérieure ou égale à celle du sodium.

Dans le panel des techniques de microanalyse élémentaire classiquement mises en œuvre, cette méthode PIXE se situe dans la gamme des techniques de dosage d'éléments traces dans les situations où la quantité de matière analysée est très faible. Cela est particulièrement vrai dans le cas d'échantillons biologiques, ou de prélèvements environnementaux tels que les poussières fines en suspension dans l'air.

2.2 Méthodes RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) et ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*)

Dans ces deux méthodes, nous nous intéressons au phénomène de diffusion coulombienne entre la charge positive du noyau d'un ion incident de haute énergie et celle d'un atome cible. Cette interaction est décrite par les lois de la diffusion élastique, et l'énergie de l'ion initial après qu'il ait subi l'interaction, porte l'information sur la nature de cet atome cible. Lorsque le faisceau d'hélium interagit avec des atomes plus lourds, on peut les identifier par leur masse, et s'ils interagissent avec des atomes d'hydrogène, ce sont ces derniers qui peuvent être expulsés de la cible, puis détectés. Ce phénomène de diffusion élastique est parfaitement décrit par la théorie de Rutherford, ce qui rend la méthode quantitative absolue par la simple application des formules et la bonne connaissance de la configuration expérimentale.

Par ailleurs, le ralentissement des particules dans la matière induit également une perte d'énergie, dont la mesure donne accès à la profondeur (jusqu'à 1 à 2 μm) à laquelle les atomes cibles sont localisés.

Ainsi, la méthode RBS est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des matériaux en couches minces ou multicouches et permet de déterminer leur stoechiométrie, leur épaisseur et la nature des interfaces avec le substrat. La technique ERDA permet, elle, de doser l'hydrogène présent dans le matériau en surface et dans le volume du matériau.

2.3 Technique NRA (*Nuclear Reaction Analysis*)

Cette méthode consiste à envoyer sur l'échantillon des ions incidents avec une énergie supérieure à l'énergie de répulsion coulombienne entre les deux charges positives des noyaux, de telle façon qu'entrent en jeu des forces d'interaction nucléaires attractives, qui vont conduire à la formation d'un noyau composé d'une durée de vie très courte. En se désintégrant, celui-ci donne naissance à des particules légères ou à du rayonnement électromagnétique, dont la détection permet d'identifier et de doser les atomes cibles qui lui ont donné naissance. Cette méthode est utilisée en complément des deux précédentes, plus spécifiquement lorsqu'on souhaite doser des éléments de numéro atomique faible (He, Li, Be, B, C, N, O, F) quelle que soit la nature de la matrice dans laquelle ils se trouvent. Cette méthode nécessite l'utilisation d'étalons, mais comme les effets de matrice sont très faibles, leur mise en œuvre est bien plus aisée, ce qui rend la technique particulièrement fiable. Elle est ainsi très souvent utilisée comme méthode de référence pour certifier des étalons qui sont ensuite utilisés par d'autres techniques d'analyse.

2.4 Lignes micro et nanofaisceau (*Nuclear Nanoprobe*)

Les trois techniques précédentes sont mises en œuvre sous vide avec un faisceau qui offre une surface d'analyse de quelques mm^2 (classiquement un spot de 1 à 3 mm de diamètre). Les lignes micro et nanofaisceau récemment développées sont des systèmes de focalisation du flux incident qui permettent de réduire à quelques centaines de nanomètres carrés cette surface d'analyse.

À cette réduction de la dimension, est associé un système de balayage de la surface de l'échantillon permettant de choisir une zone d'intérêt spécifique sur la pièce à étudier. Ainsi, en conduisant l'une ou l'autre des techniques précédemment décrites en chaque point de la surface explorée, il est possible d'obtenir des cartographies de répartition élémentaire des constituants détectés sur la surface analysée.

Ces lignes spécifiques sont particulièrement utilisées en biologie pour l'étude de la répartition des éléments traces sur des cellules, mais également en micro-électronique pour étudier à l'échelle submicronique la cause de dysfonctionnements de circuits intégrés.

2.5 Ligne de faisceau extrait (*External Beam-line*)

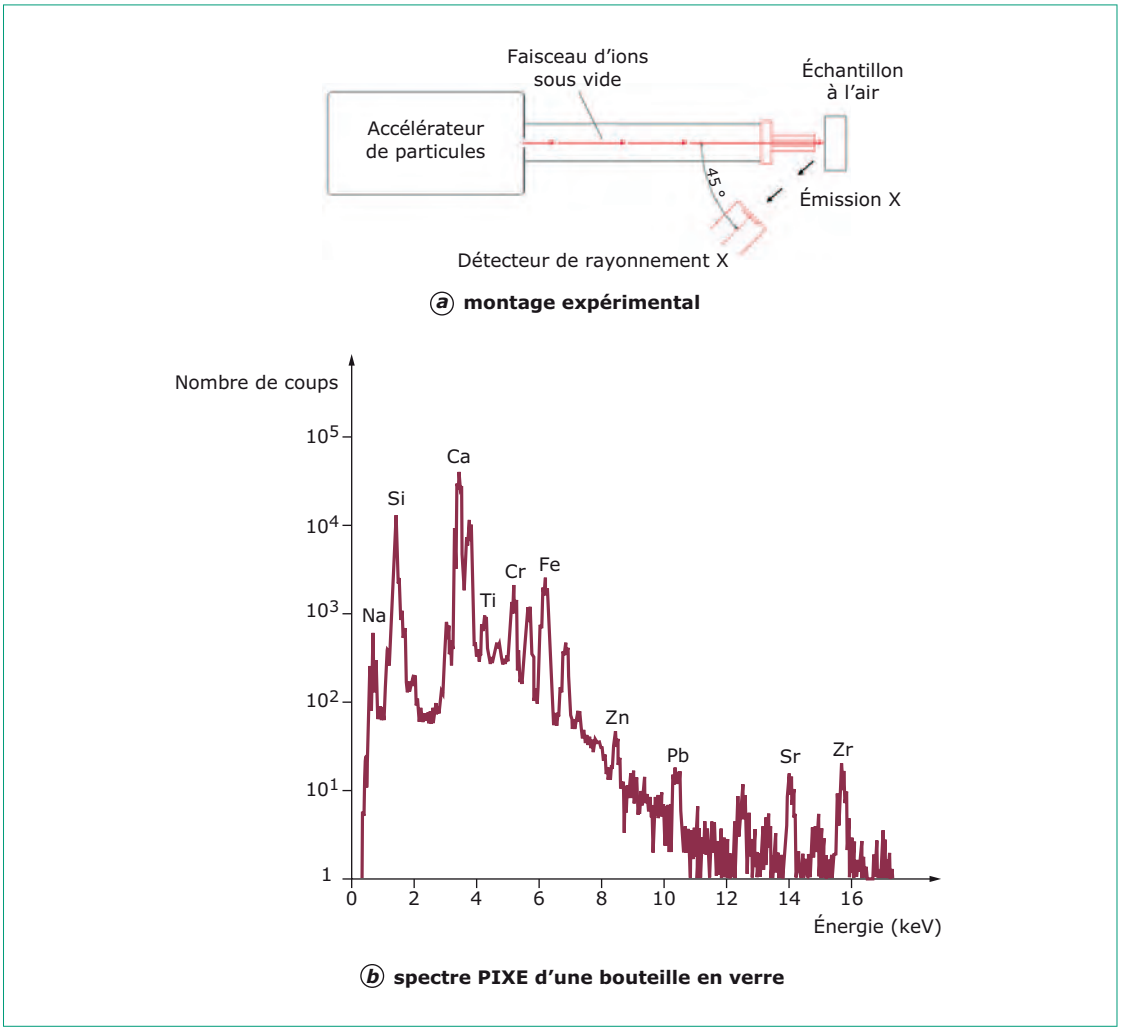
Toutes les méthodes et lignes spécifiques décrites précédemment ont pour point commun le vide utilisé pour leur mise en œuvre. Celui-ci est effectivement indispensable pour assurer un libre parcours moyen suffisant pour les ions accélérés, puis pour

Sur les méthodes RBS, ERDA et NRA

Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie et applications. [P 2 560] et [P 2 561] de P. Trocellier et P. Trouslard

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

INNOVATION



ⓐ **montage expérimental**

ⓑ **spectre PIXE d'une bouteille en verre**

Figure 2 – Schéma de principe et résultat de l'expérience

les particules rétrodiffusées ou le rayonnement X émis par les deux techniques RBS et PIXE. Cette contrainte induit la construction de chambres d'analyses dans lesquelles sont placés les échantillons, et qui limitent obligatoirement leur taille.

Dans le cas de l'analyse d'objets précieux pour lesquels aucun prélèvement n'est possible, il a donc été développé cette ligne faisceau extrait qui permet de mettre à profit au mieux l'aspect non destructif des techniques d'analyse (figure **2**).

En bout de ligne est disposée une **fenêtre en matériau polymère** d'épaisseur 8 µm, qui assure l'étanchéité entre le vide et l'air, mais suffisamment fine pour que les ions hydrogène d'énergie égale à 3 MeV puissent la traverser sans perdre trop d'énergie (quelques dizaines de keV au maximum). L'objet à étudier est disposé à 1 cm de cette fenêtre afin que la perte d'énergie des ions incidents dans l'air reste faible.

Les détecteurs sont placés de façon à mesurer le rayonnement X émis par l'échantillon, en minimisant également la distance les séparant de la surface exposée au faisceau. La géométrie de l'expérience est assez contrainte, et un système d'alignement par faisceau laser et caméra CCD permet de la contrôler, de même que de visualiser la zone d'analyse à étudier.

Malgré la distance faible séparant la surface de l'échantillon du détecteur, le phénomène d'absorption du rayonnement X émis par l'échantillon est non négligeable. Il l'est d'autant moins, que le rayonnement est de basse énergie et correspond aux éléments de masse atomique plus faible. Pour diminuer ce phénomène, une **atmosphère artificielle d'hélium** est créée entre le détecteur et la surface de la cible. Les coefficients d'absorption du rayonnement X sous une atmosphère d'hélium sont alors pris en compte dans l'interprétation quantitative des spectres d'émission X obtenus.

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Dans ce contexte de quantification des spectres X, un autre paramètre important à prendre en compte est celui de l'efficacité de détection par le système d'acquisition. Outre la chaîne électronique dont il faut bien maîtriser les réglages, le détecteur lui-même et les paramètres le définissant sont cruciaux pour garantir la qualité du résultat. Parmi eux, l'absorbant placé devant celui-ci est particulièrement délicat à simuler. Pour un type de matrice tel que le **verre**, nous utilisons un **filtre de type *funny filter*** : celui-ci est constitué d'un **absorbant carbone** destiné à arrêter les ions incidents rétrodiffusés par le substrat qui pourraient détériorer le cristal de silicium du détecteur. Malheureusement, celui-ci absorbe également une grande partie du rayonnement X de basse énergie. Comme les sections efficaces d'émission de ces X par les atomes de la cible sont grandes au regard des sections efficaces d'émission du rayonnement X d'énergie plus élevée, les angles solides de détection n'ont pas besoin d'être dans le même rapport. Si l'on pratique ainsi dans l'absorbant carbone un trou de diamètre suffisamment faible pour laisser passer une grande partie du rayonnement de basse énergie, mais très peu de particules rétrodiffusées, on a un bon rapport de détection X basse/haute énergie sans dégrader le cristal du détecteur. La modélisation de ce facteur est bien évidemment primordiale dans le programme de dépouillement, et son paramétrage doit faire l'objet d'une étude spécifique avec la mise en œuvre d'un protocole analytique passant par l'examen d'étalons certifiés.

Dans le cas de l'analyse du **verre sodocalcique**, tous les éléments majeurs, mineurs et traces de masse supérieure ou égale au sodium sont mesurés par la technique (figure **2**). Comme on connaît la forme d'oxyde sous laquelle ils se trouvent dans le verre, on peut normaliser à 100 % la réponse, et obtenir ainsi une information parfaitement quantitative que l'on compare sans peine à des références de verre de même nature, disponibles au NIST. Bien évidemment la mise au point du protocole analytique est également passée par une étude des conditions optimales de sensibilité de la mesure et de validation de sa répétabilité.

3. Application à la détermination de la date de fabrication de bouteilles de vin

Au CENBG, cette ligne faisceau extrait est traditionnellement dévolue à l'étude des archéo-matériaux, mais nous avons développé depuis deux ans dans le cadre de la cellule de transfert de technologie, une activité dédiée à l'expertise des œuvres d'art. La mesure et le dosage des éléments majeurs et des traces peut en effet donner des informations sur la nature du matériau mis en œuvre, voire la technique utilisée pour la réalisation de l'œuvre, et par là même estimer dans certains cas son époque de fabrication.

À l'heure actuelle, certaines bouteilles anciennes de vins fins s'apparentent plus à des objets de collection qu'à des produits de consommation, et leur coût évolue de la même façon. Ainsi, une activité de contrefaçon s'est développée autour de ces objets, et les expertiser devient aussi nécessaire qu'authentifier une peinture lors d'une transaction marchande entre collectionneurs ou au cours d'une vente aux enchères.

Avec des premières mesures sur quelques bouteilles d'âges différents, et l'observation de la variation de leur composition chimique en fonction de la date de fabrication, nous avons mis au point le protocole analytique décrit dans le paragraphe 1, puis avons étudié une centaine de bouteilles de 75 cl de vin de Bordeaux rouge avec étiquette, dont l'origine était « certifiée » (caves de châteaux, collectionneurs, musée d'Aquitaine). La période couverte par ces échantillons va de 1850 jusqu'à nos jours et l'étude a donc consisté à observer l'évolution de la teneur en éléments majeurs et mineurs en fonction de la date de fabrication de la bouteille.

Les graphiques que nous reportons sur la figure **3**, sont quelques exemples des variations que nous avons observées et sont construits de la façon suivante :

– en abscisse, chaque point représente un échantillon analysé correspondant à une année ;
– en ordonnée, la teneur de cet élément pour la référence étudiée.

Pour des raisons de propriété intellectuelle et de protection des données, l'échelle des ordonnées n'est pas indexée.

Ces graphes ne sont que quelques exemples des variations de concentration que nous avons pu mettre en évidence, mais qui nous permettent d'ores et déjà de définir plusieurs étapes clefs dans l'évolution des techniques de fabrication du verre de bouteille.

Parmi ces étapes dont on ne présente que quelques graphiques, on note :

– la **disparition des chlorures** correspond à l'avènement du four à bassin Siemens (années 1860) qui a imposé l'utilisation de fondant sans NaCl ;
– le **remplacement de K_2O par Na_2O** au début du XX^{e} siècle, qui est lié à deux évènements :

- le changement de composition exigé par l'apparition du *feeder*, le canal d'alimentation des machines Lynch : à la sortie du four, le verre y était conditionné thermiquement afin de former la paraison, donc refroidi. Le maintien à une température inférieure à celle du liquidus était évidemment impossible. La composition chimique des verres à bouteilles est donc passée d'un verre riche en CaO et pauvre en alcalin (souvent K_2O car le « fondant » provenait encore en partie de cendres de végétaux de toutes provenances), verre qui présentait une très forte tendance à la « dévitrification » à un verre du type sodo-calcique proche du verre plat, dont la température de liquidus est beaucoup plus basse,
- l'arrivée sur le marché du carbonate de sodium Solvay qui a rendu la modification économiquement possible ;

NIST : National Institute of Standards and Technology

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

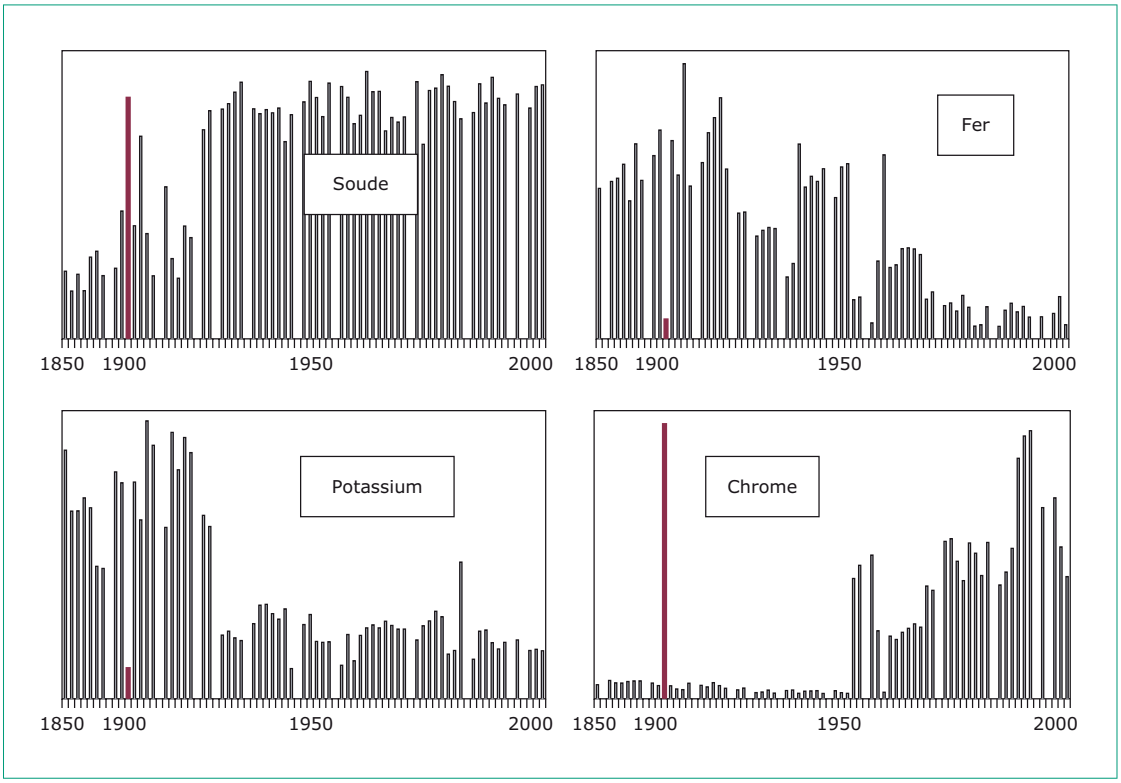


Figure 3 – Évolution de la teneur de certains constituants en fonction de la date de fabrication de la bouteille

– la **substitution partielle de Fe_2O_3 par Cr_2O_3** après 1956, due à l'interruption de l'approvisionnement en oxyde de manganèse par le Maroc qui n'est plus désormais sous protectorat français. L'oxyde de manganèse était l'oxydant qui permettait au fer de rester à l'état oxydé absorbant le rayonnement ultraviolet. L'oxyde de chrome VI a ensuite joué le même rôle oxydant vis-à-vis du fer ;

– la **diminution de la teneur en fer** au début des années 1980 ; elle correspond à un besoin d'économiser l'énergie et donc à la réduction de la teneur en un élément absorbant dans l'infrarouge. Une autre raison est la mise au point de verres réduits plus efficaces sur le plan de la protection du contenant car absorbant dans l'ultraviolet (présence de sulfure de fer). Ces formulations ne nécessitaient plus l'utilisation d'oxyde de chrome VI, matière première qui s'est d'ailleurs révélée dangereuse, donc très incommode à utiliser.

À l'heure actuelle, les données disponibles nous permettent de définir ces 6 grandes étapes dans l'évolution des procédés, mais il ne nous est pas possible de positionner très finement une bouteille dans la base de données avec une précision meilleure qu'une quinzaine d'années. Malgré tout, l'analyse d'une bouteille « douteuse » quant à son origine permet dans certaines situations de lever toute ambiguïté sur son authenticité, comme en atteste sur les graphiques de la figure **3** la représentation d'une bouteille supposée de 1906. On a ainsi pu sur ce cas particulier certifier qu'il s'agissait d'un faux.

4. Développement et perspectives

Désormais notre objectif est de compléter cette **base de données**, à l'aide de bouteilles d'origine certifiée en provenance directe des châteaux les plus prestigieux du bordelais, pour les périodes charnières de changement des procédés et sur les millésimes ayant le plus de valeur marchande.

Si nous arrivons aujourd'hui à mettre en évidence les grandes évolutions technologiques à travers l'étude des constituants majeurs et mineurs du verre, l'étape suivante consistera à s'intéresser de plus près aux éléments traces qui ne sont pas introduits volontairement dans la pâte de fabrication, mais sont apportés par les matières premières utilisées. Il est très probable que cette composition multi-élémentaire de traces soit révélatrice d'une coulée et sans doute spécifique d'une source de fabrication. On peut ainsi espérer obtenir une « **signature** » de chaque lot, et donc suivant la source d'approvisionnement d'un château, resserrer très fortement la marge

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

d'incertitude qui existe sur l'année d'embouteillage d'un millésime, et l'origine de son contenant.

Par ailleurs, tout ce travail de comparaison d'un spectre à un autre qui est pour l'instant effectué de façon manuelle, doit trouver un prolongement avec l'utilisation et le développement d'outils mathématiques appropriés.

Ainsi, des méthodes d'analyse par composante principale devraient permettre d'affiner très rapidement les résultats obtenus, et d'être une aide à la décision en apportant le résultat d'un test mathématique purement calculatoire.

Tout ce travail d'amélioration de la base de données, et de développement d'outils de traitement statistique appropriés, s'effectue désormais en collaboration avec une société anglaise de commerce de vins fins anciens : « *The Antique Wine Company* » qui nous soutient dans cette étude. L'objectif à cours terme étant de pouvoir créer un service d'authentification de bouteilles à travers la création d'une société indépendante qui offrira ce type de prestations à l'occasion de transactions marchandes sur des bouteilles de valeur.

5. Conclusion

Cette communication présente une application originale d'une technologie innovante à la résolution d'une problématique centrée sur des objets du passé, mais il est certain qu'elle laisse entrevoir des perspectives pour des objets actuels, et la question récurrente du marquage d'un produit. On dispose en effet ici d'une technologie permettant d'identifier de façon non destructive la teneur en éléments traces d'un objet, sans que cette information puisse être décodée par un autre dispositif. On peut alors imaginer facilement d'autres applications à d'autres problématiques identiques, dès lors que se pose la question de l'originalité d'un objet et la tentative d'en réaliser une copie.

Malgré la lourdeur du matériel mis en œuvre, la technologie reste accessible au plus grand nombre par le biais de la structure de transfert de technologie ARCANE adossée au laboratoire, et dont la mission est très exactement de promouvoir et faciliter l'utilisation de ces techniques à travers la réalisation de prestations de service.

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Authentification de bouteilles de vin anciennes par faisceaux d'ions de haute énergie

par **Hervé GUÉGAN**
Docteur de l'Université Bordeaux I
Directeur de la cellule de transfert de technologie ARCANE

À lire également dans nos bases

MORETTO (P.) et BECK (L.). – *Émission X induite par particules chargées (PIXE) : théorie.* [P 2 557] Techniques d'analyse (2003).

MORETTO (P.) et BECK (L.). – *Émission X induite par particules chargées (PIXE) : applications.* [P 2 558] Techniques d'analyse (2004).

TROCELLIER (P.) et TROUSLARD (P.). – *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie.* [P 2 560] Techniques d'analyse (2002).

TROCELLIER (P.) et TROUSLARD (P.). – *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie.* [P 2 561] Techniques d'analyse (2002).

ROTH (E.). – *Méthodes nucléaires d'analyse. Notions de radioprotection.* [P 2 545] (1998).

Sources bibliographiques

[1] JOHANSSON (S.A.E.), CAMPBELL (J.L.) et MALQVIST (K.G.). – *Particle-induced X-ray emission spectroscopy (PIXE).* Wiley, New York (1995).

[2] GUÉGAN (H.). – *The CENBG nuclear microprobe : scientific and industrial applications.* Invited paper. Inauguration of the Legnaro microbeam facility, Padova (Italy), juil. 1994.

[3] DRAN (J.C.), SALOMON (J.), CALLIGARO (T.) et WALTER (P.). – *Ion Beam Analysis of art works : 14 years of use in the Louvre.* Nucl. Inst. and Meth. B2004, *219-220,* p. 7-15.

[4] CHOPINET (M.H.). – *Évolution des mélanges vitrifiables et de la composition chimique des bouteilles de Champagne.* Revue VERRE, vol. 6, n° 5, oct. 2000.

[5] CHOPINET (M.H.). – *Évolution des mélanges vitrifiables et de la composition chimique des bouteilles de Champagne au cours du XX^e siècle.* Revue Verre, vol. 2, n° 6, déc. 2002.

[6] CHAVENT (M.), GUÉGAN (H.), KUENTZ (V.), PATOUILLE (B.) et SARACCO (J.). – *PCA and PMF based methodology for air pollution sources identification and apportionment.* Environmetrics env-07-0075.R1 (2008).

Annuaire

Atelier Régional de Caractérisation par Analyse Nucléaire Élémentaire ARCANE
http://www.cenbg.in2p3.fr/Arcane

Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux Gradigan CENBG
http://www.cenbg.in2p3.fr

UMR 125 CNRS/St Gobain
http://www.saint-gobain-recherche.com/svi/en/index.html

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

TECHNOLOGIES D'IDENTIFICATION ET D'AUTHENTIFICATION POUR UN SYSTÈME DE TRAÇABILITÉ

La traçabilité est un concept devenu familier aux consommateurs que nous sommes. Le mot est même aujourd'hui passé dans le langage courant.

La recherche de sécurité est omniprésente dans notre quotidien (sanitaire, agroalimentaire, etc.). Le consommateur, le citoyen veut être rassuré et est prêt à engager des procédures si une défaillance, un risque potentiel ou avéré le concerne. Les entreprises, les organisations, les États sont confrontés à de nouvelles menaces dans leur macroenvironnement : agressions économiques (intelligence économique, contrefaçon) ou agressions physiques (banditisme mafieux, terrorisme). Le besoin de prévenir le risque est omniprésent. La traçabilité est ainsi devenue une préoccupation pour nombre d'entreprises et d'organisations.

Au-delà de la maîtrise des risques, c'est une véritable démarche stratégique conduisant à la mise en place de systèmes de traçabilité qui s'organise dans l'entreprise ; son objectif est d'assurer la compétitivité, la pérennité et de contribuer à la création de valeur.

La prise de conscience de l'obligation de traçabilité a généré une grande créativité dans les technologies, créativité peu ordonnée au départ, mais qui tend à se structurer tant sur le plan normatif que sur les architectures système interopérables et la sécurité inhérente.

Bien souvent, la réponse à un besoin amène à une traçabilité plurielle alliant identification, authentification, localisation, sécurisation et ouvrant des perspectives vers de nouveaux services associés.

Ce dossier s'intéresse aux technologies qui supportent les fonctions d'identification et d'authentification.

La traçabilité est un concept devenu familier aux consommateurs que nous sommes. Le mot est même aujourd'hui passé dans le langage courant.

La recherche de **sécurité** est omniprésente dans notre quotidien (sanitaire, agroalimentaire, etc.). Le consommateur, le citoyen veut être rassuré et est prêt à engager des procédures si une défaillance, un risque potentiel ou avéré le concerne. Les entreprises, les organisations, les États sont confrontés à de nouvelles menaces dans leur macroenvironnement : agressions économiques (intelligence économique, contrefaçon) ou agressions physiques (banditisme mafieux, terrorisme). Le besoin de prévenir le risque est omniprésent. La traçabilité est ainsi devenue une préoccupation pour nombre d'entreprises et d'organisations.

Au-delà de la **maîtrise des risques**, c'est une véritable **démarche stratégique** conduisant à la mise en place de systèmes de traçabilité qui s'organise dans l'entreprise ; son objectif est d'assurer la compétitivité, la pérennité et de contribuer à la création de valeur.

La prise de conscience de l'obligation de traçabilité a généré une grande créativité dans les technologies, créativité peu ordonnée au départ, mais qui tend à se structurer tant sur le plan normatif que sur les architectures système interopérables et la sécurité inhérente.

Bien souvent, la réponse à un besoin amène à une traçabilité plurielle alliant identification, authentification, localisation, sécurisation et ouvrant des perspectives vers de nouveaux services associés.

Ce dossier s'intéresse aux technologies qui supportent les fonctions d'identification et d'authentification.

AUTHENTIFICATION BIOMÉTRIQUE : VISAGE, VOIX ET PAROLES VÉRIFIÉS SIMULTANÉMENT

Un logiciel fait appel simultanément à 3 procédures qui génèrent 12 processus de vérification biométrique, avant d'accorder l'accès à toutes les applications protégées par un mot de passe.

Pour permettre aux entreprises de protéger dorénavant plus efficacement leurs fichiers et applications protégés par mot de passe, stockés localement ou sur serveur, ainsi que des applications internet, l'éditeur suisse Biometry.com AG propose le logiciel BIOMETRYsso. qui utilise simultanément 3 procédures de vérification biométriques: la reconnaissance de la personne autorisée d'accès s'effectue grâce à son visage, sa voix et par la parole. Pour le processus d'authentification, seuls une webcam et un microphone sont nécessaires.

Le logiciel qui peut être téléchargé s'installe en quelques minutes. Toutes les applications protégées par mot de passe associées sont listées dans une banque de données. Dès que l'utilisateur, possesseur doté d'un PC équipé d'une webcam et d'un micro, accède à la première application protégée, il doit répéter à haute voix les chiffres affichés à l'écran et tourner son regard vers la webcam. Le logiciel vérifie alors le visage, la voix et la parole. S'ils sont conformes aux modèles préenregistrés, BIOMETRYsso accorde l'accès à toutes les applications protégées par mot de passe.

TOUTES LES PROCÉDURES BIOMÉTRIQUES ONT LEURS AVANTAGES ET LEURS INCONVÉNIENTS

Pour protéger les données pendant tout le temps de travail, il est possible d'activer l'authentification permanente. Celle-ci fait fonctionner la vérification biométrique du visage en tâche de fond de manière automatique. Le logiciel vérifie alors à intervalles réguliers que la personne travaillant à l'ordinateur est bien la personne autorisée. Si l'utilisateur n'est pas reconnu, par exemple, parce qu'il détourne son regard de l'écran ou parce qu'il a quitté son poste de travail, toutes les applications protégées sont fermées. Au moment où l'utilisateur retourne à son poste, il est reconnu automatiquement et toutes les applications sont à nouveau visibles une seconde plus tard.

L'administrateur peut décider librement du chiffrement cryptographique qu'il souhaite utiliser pour rendre illisible à des tiers les modèles biométriques. De la même manière, il peut choisir librement l'endroit de stockage des modèles et du fichier de sauvegarde dans le cache. Si un pirate informatique essaie de fermer BIOMETRYsso à travers le panneau de configuration pour accéder aux données protégées, toutes les applications se ferment automatiquement.

« Toutes les procédures biométriques ont leurs avantages et leurs inconvénients. La première est facilement falsifiable (les empreintes digitales), la deuxième nécessite du matériel coûteux (la reconnaissance de l'iris) et la troisième n'est pas acceptée par une grande partie de la population (la reconnaissance de la rétine). Avec BIOMETRYsso, les 3 procédures lancées simultanément génèrent 12 processus et garantissent ainsi une sécurité maximale. L'usurpation de l'identité devient ainsi impossible », déclare Werner Blessing, PDG de Biometry.com AG.

Par Marc Chabreuil

LES ALCHIMISTES DE L'ÉNERGIE

Il ne faut jamais se fier aux apparences… Ces déchets valent de l'or ! Dans les mains des chercheurs, la boue et les micro-algues se transforment en électricité.

INNOVATION

Valorisation industrielle des microalgues photosynthétiques

par **Jean JENCK**
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Olivier LÉPINE
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Alpha Biotech (Assérac)
Jack LEGRAND
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)
Philippe DRENO
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Dominique GRIZEAU
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)
et **Catherine DUPRÉ**
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)

Résumé : Avec quelques milliers de tonnes par an, la filière des microalgues est focalisée sur la biomasse sèche et sur des produits à haute valeur obtenus par une simple extraction. Actuellement, l'attention se porte sur les microalgues photosynthétiques dans une stratégie de valorisation de déchets (« *waste-to-value* ») : le CO_2 de diverses sources industrielles, ainsi que des effluents nitrates, phosphates, etc. peuvent être convertis en produits valorisables par raffinage de la biomasse en huiles, protéines, carbohydrates, engrais, biopolymères, biogaz, biocarburants, oxygène, etc.

Abstract*: With a few thousand tons per year, the microalgae sector is focused today on the dry biomass and on high-value products obtained by a simple extraction. A lot of attention currently goes to photosynthetic microalgae in a 'waste-to-value' strategy: the CO_2 of various industrial sources, as well as waste nitrates, phosphates, etc. can be converted into valuable products. The key technology is the biorefining of the algae biomass to oils, proteins, carbohydrates, fertilizers, biopolymers, biogas, biofuels, oxygen, etc.*

Mots-clés : microalgues, cyanobactéries, actifs, ingrédients, biomasse

Keywords: *microalgae, cyanobacteria, metabolites, ingredients, biomass*

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

© Editions T.I.

INNOVATION

Points clés

Domaine : Valorisation de biomasse végétale

Degré de diffusion de la technologie : **Émergence** / Croissance / Maturité

Technologies impliquées : production en photobioréacteurs, récolte de biomasse aquatique, bioraffinage

Domaines d'application : nutrition, santé, environnement, chimie « bleue », bioénergie

Principaux acteurs français :

Pôles de compétitivité : –

Centres de compétence : GEPEA, LCA, LGCB (projet ANR Algoraffinerie)

Industriels : Alpha Biotech, Innovalg, Roquette, Microphyt, AlgoSource

Autres acteurs dans le monde :

Projets européens : FP7 Suprabio, FP7 Biofat

Industriels : une centaine de start-ups très « volatiles » aux USA ; une compétence stable en Israël, Australie, Taïwan, Chine, et en construction au Portugal, Pays-Bas et Belgique

1. Aspects scientifiques et technologiques

1.1 Aspects biologiques

1.1.1 Espèces, souches, croissance

Les microalgues constituent un groupe fonctionnel polyphylogénétique de micro-organismes caractérisés par leur capacité à produire de l'oxygène photosynthétique. Au sens industriel, la dénomination « microalgue » (abrégée par commodité en : µA) inclut des cellules eucaryotes et des procaryotes, les cyanobactéries. La diversité de ce groupe est estimée à quelques centaines de milliers d'espèces dont quelques dizaines de milliers ont été décrites et dont seuls quelques milliers sont conservés dans des collections de culture de souches nationales et internationales [11]. Ces « microplantes » sont isolées d'environnements variés incluant des milieux aquatiques (eaux douces, marines, saumâtres et hypersalées) et des milieux solides (sols et concrétions telles que stromatolithes, tissus animaux, végétaux ou fongiques). Certaines espèces extrêmophiles colonisent des milieux alcalins ou acides, des sources hydrothermales ou des glaciers. La classification des microalgues (µA) repose sur des caractères morphologiques, biochimiques (par exemple suivant leur pigmentation : verte, rouge, bleue) et plus récemment sur des critères génétiques (ribotypage).

L'appareil végétatif des µA est appelé un « thalle », il peut être unicellulaire, colonial ou multicellulaire sous forme de filaments sans lien cytoplasmique entre cellules, sauf pour les cyanobactéries hétérocystées. La taille peut être inférieure au micromètre (*Ostreococcus sp.*) ou dépasser le millimètre, avec des formes coccoïdes (*Chlorella sp.*) ou plus complexes (*Dinophysis sp.*), qui les rendent plus facilement identifiables, mais également plus sensibles aux contraintes de cisaillement prévalant dans les cuves de culture. Quelques espèces ou souches appartenant par exemple aux genres *Dunaliella* ou *Chlamydomonas* sont assimilées à des protoplastes naturels du fait de l'absence de paroi. D'autres ont des parois déformables, telles que *Euglena*. De nombreuses µA, les diatomées et cyanobactéries en particulier, sont dépourvues d'un système flagellaire pour se déplacer. Certaines espèces se déplacent sur substrats solides par glissement *via* la production d'exopolysaccharides, d'autres se déplacent dans la colonne d'eau en modifiant leur flottabilité grâce à des vacuoles gazeuses ou en modifiant leur densité par synthèse de lipides.

La reproduction du thalle correspond généralement à une simple division cellulaire, dont la durée peut aller de quelques heures (*Synechococcus sp.*) à quelques dizaines d'heures (*Botryococcus sp.*), temps de génération compris entre ceux des bactéries et ceux des cellules de plantes supérieures. Des processus de sporulation ou d'enkystement peuvent être déclenchés par des conditions environnementales défavorables, comme pour la formation de kystes d'*Haematococcus pluvialis* enrichis en astaxanthine. Des cycles de reproduction sexuée sont élucidés chez un nombre restreint de microalgues, telles que *Chlamydomonas sp.* Par exemple, des travaux relativement récents ont caractérisé des relations entre µA et bactéries se traduisant par une interférence de molécules microalgales avec le quorum sensing bactérien, et entre microalgues et virus se traduisant par un contrôle du développement de certains blooms phytoplanctoniques en milieu naturel.

1.1.2 Photosynthèse, respiration, voies métaboliques

Les activités photosynthétiques des microalgues dépendent en partie de leur aptitude à capter les photons, grâce à leurs antennes pigmentaires, pour provoquer la photolyse de l'eau et un transfert d'électrons entre photosystèmes, pour produire de l'ATP et du potentiel redox, utilisable pour fixer et réduire le CO_2. L'agencement de ces antennes peut présenter des particularités chez certains groupes. Les différentes chlorophylles sont associées à des pigments accessoires plus ou moins originaux, tels que des caroténoïdes ou des phycobiliprotéines. Ces dernières sont contenues dans des structures hémisphériques, les phycobilisomes, qui permettent de compléter le spectre d'action de la lumière chez les cyanobactéries et les rhodophycées unicellulaires. Selon les enzymes disponibles, les microalgues capturent le carbone inorganique préférentiellement sous forme de CO_2 ou de HCO_3^-. Ceci peut conduire à une accumulation intracellulaire du carbone inorganique, dont certains processus ne sont pas encore élucidés. Par ailleurs, les cyanobactéries partagent certains de leurs transporteurs d'électrons liés aux réactions pho-

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

tochimiques de la photosynthèse avec la chaîne de transport d'électrons respiratoire, soit un processus de régulation différent de ceux des microalgues eucaryotes, impliquant une communication entre mitochondries et plastes. Des voies métaboliques caractérisent certains groupes :

– celles impliquées dans des processus de biominéralisation tels ceux de la formation des écailles calcaires des coccolithophoridés ou des frustules des diatomées ;

– celles associées au mode de nutrition carboné, de nombreuses microalgues, dont *Arthrospira (Spirulina) platensis*, sont capables de passer d'un mode photoautotrophe à un mode photo-hétérotrophe (voir § 1.2.2) utilisant des sources de carbone organique telles que le glucose, le fructose ou le glycérol, voire des coproduits de l'industrie alimentaire, telles que mélasses ou lactosérums [12]. Les conditions mettant en évidence des capacités à l'hétérotrophie en absence de lumière ne portent encore que sur quelques espèces, telles que *Crypthecodinium cohnii*, *Chlorella sorokiniana* ou *Euglena gracilis*. Quelques-unes disposent de voies originales de synthèse telles que celle de la polyketide synthase (PKS) pour la biosynthèse d'acide docosahexaènoïque en anaérobiose [13] ;

– celles permettant à des cyanobactéries de fixer l'azote moléculaire, soit en anaérobiose (*Synechococcus sp.*) soit *via* des cellules spécialisées, les hétérocystes (*Nostoc sp*). Ce processus est impliqué dans des relations symbiotiques entre ces cyanobactéries et des végétaux (*Gunera*) ou des champignons (lichens) ;

– celles donnant la capacité à des µA comme *Chlamydomonas* cultivées en mixotrophie de produire de l'H_2 en anaérobiose grâce à une hydrogénase à fer chloroplastique. Cette microalgue, ainsi que *Synechocystis*, fait l'objet d'analyses de flux métabolique pour déterminer des nouveaux niveaux de régulation des voies de biosynthèse en vue de provoquer une suraccumulation de métabolites en cultures pures ou mixtes.

1.1.3 Composition et structure des cellules, métabolites d'intérêt

L'intérêt des microalgues se manifeste par la diversité de leurs compositions biochimiques, mais également par des particularités qui justifient l'utilisation de certains procédés de production. Ainsi l'absence de paroi autour des cellules de *Dunaliella* et l'existence de globules de β-carotène extraplastidiaux permettent l'extraction de ce métabolite par des procédés utilisant des chocs osmotiques, ou des réacteurs biphasiques utilisant la diffusion du pigment à l'aide de solvants (dodécane), sans perte de viabilité. Certaines cellules ont des constituants pariétaux particuliers tels que des polysaccharides sulfatés, pouvant donner des oligosaccharides, du β-glucane ou des glycoprotéines impliqués dans des processus d'agrégation cellulaire, utilisables comme bioflocculants. Des espèces comme *Porphyridium cruentum* produisent des exopolysaccharides sulfatés (EPS) viscosifiants et thermorésistants ; le spirulan est un EPS produit par *Arthrospira* à propriétés antivirales. Les réserves glucidiques sont également variées avec des polysaccharides tels que paramylon, rhodamylon et chrysolaminarine. Les µA à capacité osmorégulatrice accumulent des concentrations intracellulaires pouvant dépasser plusieurs mol/L de glycérol, glucosyl-glycérol, tréhalose mais aussi d'acides aminés tels que la proline ou la glycine-bétaïne. Diverses microalgues marines produisent naturellement des acides gras polyinsaturés (AGPI) à longues chaînes de 16 à 22 carbones, en relation avec des processus d'adaptation à des variations de température, d'activité hydrique ou certaines carences nutritionnelles. Certaines espèces produisent des métabolites secondaires : cires, PHB, sulfolipides, oxylipines, terpénoïdes, dont les activités biologiques commencent à être relativement bien élucidées, telle l'activité antitumorale de la curacine A [14]. Il est possible d'utiliser des microalgues pour produire des protéines recombinantes [15].

On verra en § 2 les applications commerciales.

1.2 Aspects technologiques

1.2.1 Production

Les µA sont cultivées en **photobioréacteurs** (PBR), où elles sont exposées à la lumière et nourries avec du CO_2 et des nutriments, et dont on retire l'O_2 coproduit.

Cette production massive se trouve face à de nombreux défis d'industrialisation, détaillés également dans l'article *Production industrielle de microalgues et cyanobactéries* [IN200].

Les PBR sont divisés en deux classes : les **systèmes ouverts** (étangs, lagunes, bassins agités) et les **bioréacteurs clos** (tubes, panneaux). Avantages et inconvénients font l'objet d'un intense débat ; les futurs systèmes de production seront-ils des hybrides ? Aujourd'hui, les systèmes ouverts sont industriels : le plus grand *raceway* (bassin à recirculation par roues à aubes) connu a une surface de 3 500 m^2 en Israël. La production massive est cependant encore un rêve. Bien que des projets imposants existent, telle la ferme de 5 000 ha proposée aux États-Unis par PetroAlgae, d'autres ont tourné au cauchemar : un échec retentissant est celui de GreenFuel, dont la faillite en 2009 a volatilisé un investissement de 70 M$.

1.2.2 Modes de croissance

Photoautotrophie : elle utilise le mécanisme de photosynthèse pour réduire le CO_2. Remplacer le soleil gratuit par un éclairage artificiel [16] coûte environ 50 €/kg (en France).

L'article précédemment cité [IN200] donne des détails sur les sources de :

- CO_2 : de 380 ppm dans l'air jusqu'à de très hautes concentrations [17][18] ;
- azote : NO_x, urée, nitrate d'ammonium ;
- phosphore : besoin de P/N ≈ 1/10 (mol), ce qui est un réel défi : le tarissement des sources de phosphates provoque leur renchérissement et oblige à rechercher à tout prix des sources de phosphore dans des eaux de rejets industriels, domestiques, agricoles ;
- soufre : SO_x gaz, sulfates ;
- autres : oligoéléments ; silicium pour squelette des diatomées [19].

Hétérotrophie : fonctionnant sur une source de carbone organique (§ 1.1.2), c'est une fermentation « sombre » où les microalgues remplacent bactéries ou levures, ce qui n'a d'intérêt que pour des métabolites de haute valeur (§ 2.3.6). Cette technologie indépendante de la lumière obtient en volume une densité cellulaire élevée [20] mais à des coûts majorés. Limitation majeure : seules certaines souches fonctionnent ainsi (*Chlorella, Galderia, Crypthecodinium*).

Mixotrophie : combinant les deux modes, l'intérêt est une moindre perte en phase obscure de respiration, des productivités plus élevées qu'en autotrophie [21], l'alternance de cycles jour/nuit [22], la possibilité de covalorisation de CO_2 et d'effluents chargés en carbone organique.

1.2.3 Récolte et traitement aval

Le milieu de production est très dilué (densité de 0,3 à 5 kg/m^3) avec des cellules de petite taille (2 à 50 µm). Le défi industriel est un recyclage des eaux au moindre coût. Les sys-

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

tèmes de récolte consomment beaucoup plus d'énergie que le contenu énergétique de la biomasse elle-même. Les techniques traditionnelles (centrifugeuses, filtres) devront être remplacées par des techniques à basse énergie (décantation, flottation).

1.2.3.1 Récolte et déshydratation

Certaines microalgues sont faciles à récolter (spiruline en spirales 0,1 mm), mais la plupart nécessitent une étape préparatoire de floculation [23].

La plupart des techniques de séparation solide-liquide sont employées :

– la **sédimentation gravitaire** est facilitée (loi de Stokes) pour les grosses cellules ou les agrégats. L'agrégation stimulée, par exemple acoustique [24], permet des facteurs de concentration $F > 20$. Des avancées sont attendues dans l'autofloculation, pour créer des agrégats de microalgues décantant rapidement ;
– la **flottation** de microalgues n'est pas industrielle (malgré la production *in situ* de 1,2 m^3 O_2/kg μA) ;
– la **centrifugation** est énergivore mais efficace ($F > 150$), réservée aux métabolites de haute valeur ;
– la **filtration conventionnelle** convient pour une taille supérieure à 30 μm, il faut passer à une micro- et ultrafiltration si la taille est inférieure à 30 μm.

1.2.3.2 Séchage

La pâte algale obtenue, à 5-15 % en solide, périssable, est séchée par **technologies conventionnelles** (sous vide, sur tambour, en lit fluide, en spray), souvent dégradatives. La **lyophilisation** est plus coûteuse mais conserve les propriétés des métabolites.

Le **séchage solaire**, faisable en air très sec, est d'autant plus long que l'air est humide.

1.2.3.3 Extraction cellulaire

L'extraction par solvant lipophile après un séchage énergivore est illusoire pour les applications à basse valeur comme les biocarburants. L'extraction « humide », en plein essor, combine une activation physique de la pâte avec une extraction ou un traitement chimique [25].

La rupture membranaire, indispensable pour accéder à la matière contenue à l'intérieur d'une microalgue à paroi épaisse ou rigide (§ 1.1.1) est réalisable par homogénéisation HP, autoclavage, lyse alcaline, sonication ou broyage humide [26].

1.2.3.4 Nouvelles technologies

Elles tirent parti d'une identification précise de la localisation topologique des métabolites, soit à l'intérieur (nodules), soit à l'extérieur (vésicules) de la cellule et parfois excrétés dans le milieu de culture (EPS en particulier). Par exemple la technique de *milking*, balbutiante, vise à remettre en service les microcellules qui survivent à l'extraction et se comportent alors comme des microréacteurs biologiques recyclables [27][28].

2. Applications actuelles

2.1 Production commerciale

Consommées depuis le temps des Aztèques au Mexique et depuis des décennies au Tchad, leur utilisation remonterait à des millénaires (figure **1**). C'est dans un contexte de pénurie alimentaire en 1940 que les chercheurs se sont intéressés aux microalgues en tant qu'aliment, à cause de leurs teneurs en protéines. La première installation industrielle a vu le jour dans les années 1960 au Japon et, dès les années 1980, l'Asie produit une vingtaine de tonnes par an principalement du genre *Chlorella* [5][29].

Figure 1 – Récolte d'algues et de gâteau d'algues par les Aztèques (Codex de Florence, XVI^{e} siècle)

En France, l'activité commence à la fin des années 1970 avec l'apparition des premières écloseries de mollusques et la production de microalgues fourragères pour l'aquaculture. Les entreprises ont fait évoluer leurs procédés, ajoutant de la valeur en faisant des extraits. D'autres applications ont ensuite émergé : industries agroalimentaires associées à la nutraceutique, industries cosmétiques associées à la cosméceutique, pharmacie avec des réactifs pour le diagnostic et le contrôle.

Entre 1975 et 2000, la production mondiale est passée d'environ 5 tonnes à 3 500 tonnes par an (matière sèche). En 2004, la production mondiale toutes espèces confondues est estimée à 7 000 t/an. De l'ordre de 300 entreprises sont référencées dans le monde, un tiers produisant essentiellement les trois espèces : *Spirulina, Chlorella* et *Dunaliella*. Aujourd'hui, avec seulement quelques dizaines d'espèces de microalgues cultivées, la production mondiale ne dépasse toujours pas la barre des 10 000 t/an. Cette quantité reste négligeable en comparaison de celle des macroalgues (environ 15 Mt/an).

La production en 2007 [1][2][30] est estimée à :

– Spiruline (*Arthrospira platensis*) : 3 000 t en Chine, en Inde, aux États-Unis, au Japon ;
– *Chlorella vulgaris* : 2 000 t à Taiwan, en Allemagne, aux Pays-Bas, au Japon ;
– *Dunaliella salina* : 1 200 t en Australie, en Israël, aux États-Unis, en Chine ;
– *Aphanizomenon* : 500 t aux États-Unis (récoltée dans le lac Klamath, non cultivée) ;
– *Haematococcus pluvialis* : 300 t en Inde, en Israël, au Chili, aux États-Unis ;
– *Crypthecodinium cohnii* : environ 300 t (huile DHA) aux États-Unis.

L'Asie est le leader mondial avec près de 50 % de la production, devant les États-Unis, Israël et l'Australie. En Europe, le Portugal et les Pays-Bas sont les premiers producteurs avec environ 50 t/an. La France ne s'est développée qu'à la fin des années 90 et l'on dénombre une trentaine de sites pour une production estimée à 10-15 t/an.

Les μA sont d'ores et déjà une source d'ingrédients et d'actifs industriels à forte valeur ajoutée : les produits valent typiquement entre 100 et 10 000 € le kg. Ces marchés sont limités par le prix des actifs et par les volumes de produits disponibles.

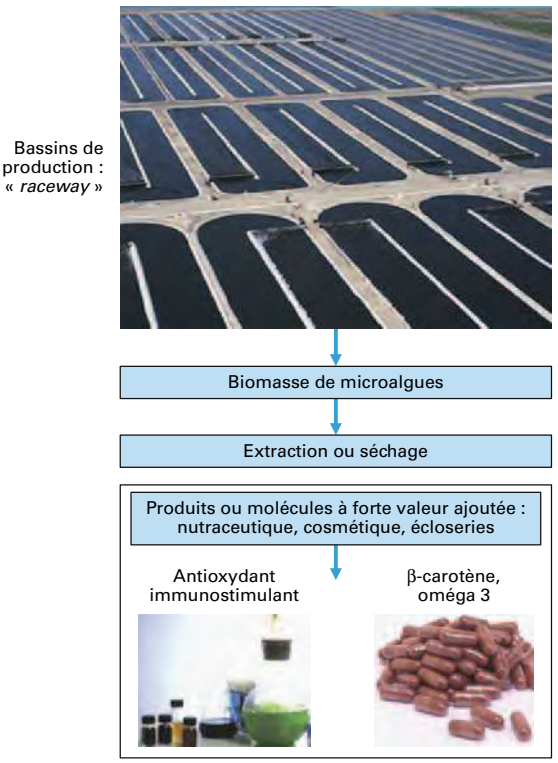
2.2 Commercialisation

L'industrie est active depuis 40 ans dans le domaine des ingrédients cosmétiques, nutraceutiques et de l'écloserie (larves de poissons, crustacés, coquillages). Les microalgues sont très peu utilisées en agroalimentaire, aucune application

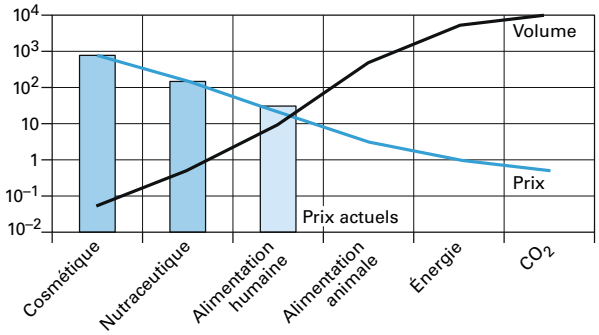
© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**



ⓐ valorisation actuelle des microalgues



ⓑ coût de la biomasse de microalgues (€/kg) permettant de pénétrer chaque marché et quantité minimum (tonnes) pour entrer sur ces marchés

Figure 2 – Chaîne de valeur de la filière actuelle des microalgues

industrielle n'existe ni pour la chimie « verte » ni pour la bioénergie. En effet, les unités de production actuelles (de l'ordre de la t/an en France, de la centaine de t/an dans le monde) ne sont pas de tailles suffisantes pour entrer sur ces marchés, et les prix des produits issus des microalgues trop élevés (figure **2**).

Les principales espèces cultivées sont :

– *Spirulina* et *Chlorella* : pour super-aliments ; le rendement est de 15 à 50 t/ha et le coût de production de 5 à 30 €/kg sec ;
– *Odontella* : pour oméga 3 alimentaire ; le coût de production est de 40 à 50 €/kg sec ;
– *Dunaliella* : pour β-carotène ; le rendement est de 5 à 10 t/ha et le coût de production de 30 à 50 €/kg sec ;
– *Nannochloropsis* : nourriture pour larves ; le rendement est de 15 à 50 t/ha et le coût de production de 10 à 50 €/kg sec ;
– *Haematococcus* : pour asthaxantine pour saumon ; le rendement est de 15 à 40 t/ha et le coût de production de 10 à 50 €/kg sec ;
– *Phaeodactylum*, *Isochrysis*, *Tetraselmis*, *Skeletonema*, *Thalassiosira* : nourriture pour larves ; le rendement est de 15 à 40 t/ha et le coût de production de 50 à 70 €/kg sec.

Les différences de prix proviennent de la très grande hétérogénéité de taille des producteurs, de la qualité des produits ou encore des applications visées. Il est possible de se procurer de la spiruline provenant de Chine pour environ 5 €/kg mais elle est très impure. Les rendements indiqués, entre 5 et 50 t/ha, sont pour l'instant nettement inférieurs aux rendements de 100-150 t/ha observés en conditions de laboratoire.

La très grande majorité de cette production se fait dans des systèmes ouverts, avec quelques exceptions : production contrôlée en PBR clos pour les besoins des écloseries, pour des produits cosmétiques ou pharmaceutiques (asepsie), de chlorelle alimentaire.

2.3 Domaines d'applications actuels

2.3.1 ß-carotène

Ce caroténoïde précurseur de la vitamine A est un antioxydant et un colorant. La forme naturelle (mélange cis + trans) est mieux assimilée que le produit synthétique. Il représente 14 % de la masse de *Dunaliella salina*, soit 100 fois supérieure à la teneur de la carotte. Cette microalgue est produite sur 800 ha en Australie par Cognis. Les marchés sont ceux de la nutraceutique humaine et animale, ainsi que des colorants alimentaires : le prix se situe autour de 3 000 $/kg.

Dunaliella salina se développe naturellement dans les eaux très salines et est présente dans les marais salants de Guérande et les salins de Camargue.

2.3.2 Astaxanthine

Ce caroténoïde aux très fortes propriétés antioxydantes est utilisé en nutraceutique et en alimentation animale pour donner la couleur rose à la chair des saumons. La forme naturelle

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

issue de *Haematococcus pluvialis* est estimée à 7 000 $/kg [2]. En nutraceutique, le leader du marché est la société israélienne AlgaTech.

2.3.3 Lutéine

Caroténoïde aux fortes propriétés antioxydantes, utilisé en nutraceutique pour protéger les yeux, il est traditionnellement extrait de légumes et de la rose d'Inde (*Tagetes erecta*). Il est présent en quantités importantes dans certaines microalgues (*Dunaliella salina, Muriellopsis, Scenedesmus almeriensis*) à teneur proche de 0,6 %.

2.3.4 Phycocyanine

Ce pigment bleu, caractéristique de la spiruline (une cyanobactérie), possède une activité antioxydante forte. Il est utilisé comme colorant au Japon (société DIC, premier producteur mondial de spiruline), et comme complément alimentaire en France (société Alpha Biotech). La phycocyanine est le seul colorant bleu végétal utilisable en alimentation humaine. L'industrie alimentaire (confiserie, boissons) cherche à remplacer les colorants synthétiques, boudés par les consommateurs et bientôt interdits par le législateur.

2.3.5 Polysaccharides algaux

Les microalgues produisent des polysaccharides à activités biologiques. Les PS sulfatés sont des antiviraux puissants (notamment contre le virus de l'herpès), efficaces sur les pathogènes à enveloppe chargée négativement.

Elles produisent également des β-glucanes, reconnus pour leur activité immuno-stimulatrice, car ils agissent en simulant la présence de pathogènes pour déclencher une réponse immunitaire.

2.3.6 Lipides de microalgues, dont oméga 3

Les microalgues produisent des AGPI (voir § 1.1.3) de 16 à 22 C, et certaines d'entre elles de grandes quantités d'oméga 3 à longues chaînes (AGPI-LC) du type EPA (acide éicosapentaénoïque, C20 :5) ou DHA (acide docosahexaénoïque, C22 :6) (tableau **1**).

Les résultats avec *Crypthecodinium cohnii* sont obtenus en fermentation hétérotrophique (voir § 1.2.2). La spiruline ne contient ni DHA ni EPA, mais l'acide γ-linolénique (37 % des lipides). La demande est très forte en AGPI, pour l'alimentation humaine et animale. Les oméga 3 actuellement utilisés proviennent de poissons, ressource en diminution et au prix croissant. Dans le domaine de la nutraceutique, la société Martek commercialise une huile végétale à 30 % de DHA issu de microalgues, au prix de 250 €/L. Cette société a réalisé un chiffre d'affaires de près de 450 M$ en 2009 et vient d'être acquise par DSM. La demande existe au même niveau de prix pour l'EPA, pas encore commercialisé par technologie microalgale.

3. Perspectives de développement

3.1 Énergie

L'augmentation constante de la demande en pétrole, conjuguée à son épuisement et les conséquences sur le climat causées par l'émission de CO_2 nécessitent de nouvelles formes d'énergies renouvelables. L'utilisation de la biomasse en général est une des options envisagées dans tous les pays du monde. Parmi les différentes biomasses, les microalgues, ou plus largement les micro-organismes photosynthétiques, possèdent une très large gamme de métabolismes, encore largement inexploités par l'homme.

Plusieurs acteurs industriels majeurs ont investi dans les bioénergies microalgales : BP associé à l'université d'Arizona en 2008, Chevron Corporation associée avec le National Renewable Energy Laboratory en 2007, puis Solazyme en 2008, Shell pour un programme de 300 M$ en 2007 associé aux universités d'Hawaii, Southern Mississippi et Dalhousie, Exxon Mobil pour un investissement de 600 M$ sur la thématique biodiesel en 2009. En 2009, le Department of Energy (DoE) des États-Unis a accordé 290 M$ de subventions pour les biocarburants à partir de microalgues phototrophes.

Les microalgues peuvent atteindre des productivités très élevées en conditions de culture optimales, de l'ordre de 70-80 t/(ha.an) (en masse sèche), rendements 2 à 3 fois supérieurs aux maximums obtenus pour les cultures terrestres les plus productives. Le potentiel des microalgues pour la mise en place de nouvelles filières de bioénergie, à partir de leurs constituants polysaccharidiques (bioéthanol, biogaz) ou lipidiques (biodiesel, biokérosène) ou même directement de leur biomasse (voies thermochimiques classiques) est lié à leur grande biodiversité, non encore complètement explorée, à leur productivité espérée et au fait que leur production n'entre pas en compétition avec les cultures vivrières. En dépit de leur intérêt, les applications industrielles des microalgues restent limitées. Ceci est en partie dû à la difficulté de concevoir des systèmes de culture à fortes productivités (voir § 1.2.1).

Tableau 1 – Comparaison de la productivité et de la nature des lipides de microalgues

Microalgues	**Classe de lipides** (en % des lipides totaux)			**AGPI-LC** (en % des lipides totaux)		
	Lipides neutres	**Glycolipides**	**Phospholipides**	**20:4 (AA)**	**20:5 (EPA)**	**22:6 (DHA)**
Crypthecodinium cohnii	75	8	1			30
Cylindrotheca sp					18,8	
Isochrysis sp	35 à 55	25 à 30	10 à 25		15	7,5
Nannochloris sp					27	
Nannochloropsis sp	79	9	2,5		35	
Nitzschia sp	70	10	20	0 à 6,2	15 à 23	
Phaeodactylum tricornutum	43 à 69	20 à 40	6 à 8		34,5	
Schizochytrium sp						35
Chaetoceros sp				3	16,7	0,8

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

La première approche concerne la production biologique de biocarburants de 3e génération (alcool, hydrogène, biodiesel), la seconde a trait à la valorisation thermochimique de la biomasse microalgale. Les micro-organismes photosynthétiques sont capables de convertir le CO_2 en différents types de **biocombustibles** : méthane par digestion anaérobie de la biomasse [6] ; biodiesel et biokérosène obtenus à partir des lipides microalgaux [31][32] ; biohydrogène [33].

3.1.1 Biocarburants liquides

Sur la production de **biodiesel** [34], en dépit de la dépendance de la quantité de lipides en fonction de la souche, la productivité en huile des microalgues est supérieure à celle des plantes oléagineuses. Le contenu lipidique dépend également des conditions de culture. Une carence en nitrate est utilisée pour orienter le métabolisme vers l'accumulation de lipides, notamment des triacylglycérols (TAG), intéressants pour la production de biodiesel [31][35][36][37]. La production de **bioéthanol** à partir des microalgues est obtenue par un procédé de fermentation. Les microalgues contiennent des carbohydrates qui peuvent être fermentés en bioéthanol [38]. La fermentation est un procédé plus simple à mettre en œuvre que celui de production de biodiesel. En outre, le CO_2 coproduit dans le procédé de fermentation peut être réutilisé comme source de carbone pour la culture des microalgues.

Une cyanobactérie, *Synechocystis sp.*, a pu être tranformée en intégrant deux gènes d'une bactérie de la fermentation alcoolique (*pyruvate decarboxylase pdc*, *alcohol dehydrogenase II adh*) pour convertir le CO_2 en bioéthanol en condition photoautotrophique.

3.1.2 Biohydrogène

Certains micro-organismes photosynthétiques, comme les algues vertes unicellulaires ou les cyanobactéries, sont capables de produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons. Les électrons mobilisés par l'appareil photosynthétique sont utilisés par une hydrogénase [39], enzyme capable de réduire les protons et produire H_2. La découverte est assez ancienne [40], mais la productivité est encore limitée [41]. La microalgue verte *Chlamydomonas reinhardtii* est souvent retenue comme modèle d'étude, car elle possède une hydrogénase à fer à forte activité couplée à la chaîne photosynthétique. Lorsqu'elle est placée à la lumière en conditions anaérobies, cette algue produit transitoirement H_2 [42]. Cette réaction s'arrête rapidement du fait de la production d'O_2 par le photosystème II et de la forte sensibilité de l'hydrogénase à ce gaz [43].

3.1.3 Valorisation thermochimique

Comme pour les autres biomasses, celle des microalgues s'obtient à travers la production de syngas issu de la **gazéification** ($CO + H_2$) ou intermédiairement des biohuiles issues de la **pyrolyse rapide**. La biomasse traitée est soit la matière algale entière, soit un résidu de cette matière après extraction de principes actifs (pigments), de lipides alimentaires (huiles polyinsaturées) ou énergétiques (triglycérides pour biodiesel).

La technologie de **pyrolyse** consiste en une dépolymérisation endothermique vers 400-600 °C, en l'absence d'oxygène. Dans la pyrolyse rapide, le temps de contact est raccourci à la seconde ; on obtient alors non pas du gaz, mais un liquide pyrolytique, biohuile de viscosité raisonnable et de forte valeur calorifique. Avec les microalgues, la biohuile est de meilleure qualité énergétique que celle de matière ligno-cellulosique [44].

Les procédés de valorisation énergétique de la biomasse acceptant des teneurs en eau relativement importantes, comme la **liquéfaction hydrothermale** et la **gazéification en eau supercritique (SCWG)**, sont à privilégier. La littérature est peu abondante sur l'application de ces procédés aux microalgues. Une comparaison [45] de l'efficacité de différents procédés de gazéification de la biomasse a montré qu'à partir d'une teneur en humidité > 30 %, la SCWG devient compétitive, grâce à sa capacité à traiter la biomasse très humide, car le procédé utilise l'eau contenue dans la biomasse comme milieu réactif.

3.2 Environnement

Les microalgues, comme d'autres plantes, sont des outils rendant des services environnementaux dans le traitement des déchets. Depuis longtemps utilisées en traitement de l'eau, elles peuvent capter du carbone, de l'urée, des nitrates, des phosphates. La biomasse produite doit être utilisée en remplacement d'autres ressources au bilan environnemental moins intéressant. Se développent également des applications en bioremédiation, notamment pour capter des métaux lourds, des lanthanides et actinides.

3.2.1 Valorisation du CO2

Les microalgues utilisent le CO_2 pour leur croissance par photosynthèse. La biomasse obtenue est valorisée sur les marchés de l'alimentation animale ou humaine, à terme de l'énergie et de la chimie, remplaçant des matières premières fossiles par des ressources renouvelables.

L'intérêt des microalgues réside dans leur grande productivité surfacique (cf. article *Production industrielle de microalgues et cyanobactéries* [IN200]) pouvant être exploitée sur des terres impropres à l'agriculture, puisque la culture des microalgues est indépendante de la qualité du sol. C'est donc potentiellement une ressource additionnelle à l'agriculture actuelle. Les effluents industriels sont souvent chargés de SO_x, NO_x, COV, poussières ; plus ces effluents doivent être traités, plus le coût est élevé. L'adéquation entre l'effluent industriel et l'espèce cultivée est donc un facteur majeur de réduction des coûts ; il est remarquable que les microalgues soient tolérantes à de hautes concentrations de NO_x et SO_x.

3.2.2 Abattement de contaminants aqueux

Les microalgues valorisent l'azote (urée, nitrate) et le phosphore (phosphate) des eaux usées agricoles ou municipales. Ces applications n'en sont qu'à leur début, plusieurs points n'étant pas matures :

– technologies obtenant une productivité suffisante ;
– qualité des produits et acceptabilité dans les marchés existants ;
– difficultés de couplage entre des procédés industriels de différentes natures : traitements des déchets et production de microalgues.

Ces applications nécessitent une utilisation de la biomasse et n'ont d'intérêt que si le bilan économique est meilleur qu'un traitement classique : le service environnemental restera une source de revenu secondaire par rapport à la valorisation de la biomasse elle-même.

3.3 Bioproduits

De nombreux programmes publics de R&D ciblent la biomasse pour une application en bioénergie, de nouveaux programmes se tournent vers le traitement de cette matière algale vers tous les métabolites d'intérêt.

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

INNOVATION

3.3.1 Une technologie clé : l'algoraffinage

La composition archétypique d'une microalgue est d'environ 50 % de protéines, 25 % de carbohydrates, 15 % de lipides, qsp 10 % (dont 0-5 % de minéraux, des métabolites à haute valeur), avec une variabilité modérée, illustrée dans le tableau **2** [46].

Cette biomasse permet de servir des marchés variés (figure **3**).

Un calcul rudimentaire, malgré une certaine imprécision sur les chiffres, montre l'importance relative des composants (tableau **3**).

Tableau 2 – Composition de microalgues : quelques exemples

Microalgues	Protéines (%)	Carbohydrates (%)	Lipides (%)
Chlorella vulgaris	51 à 58	12 à 17	14 à 22
Dunaliella salina	57	32	6
Porphyridium cruentum	28 à 39	40 à 57	9 à 14
Spirulina platensis	46 à 63	8 à 14	4 à 9
Synechococcus sp.	63	15	11

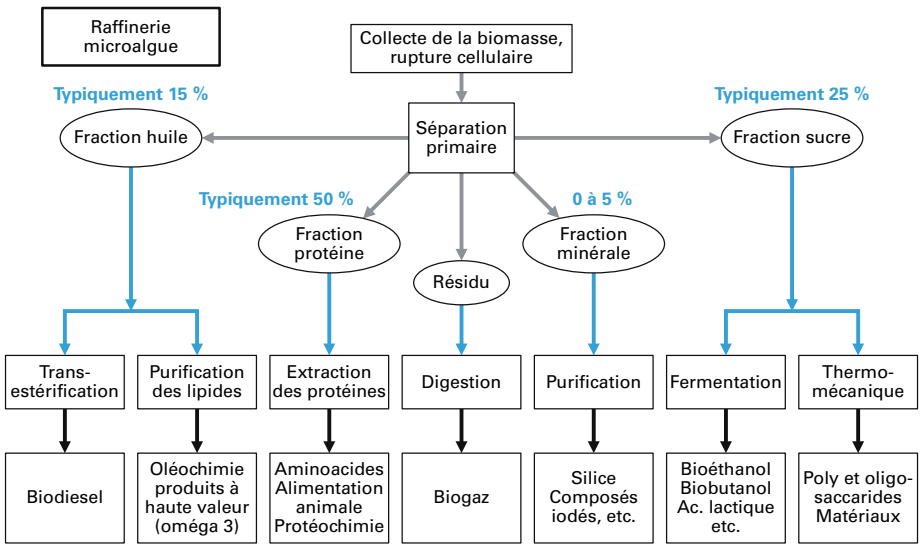


Figure 3 – Marchés concernés par la biomasse microalgale

Tableau 3 – Importance relative des composants (pour 1 tonne (poids sec) d'une biomasse typique)

Matière	Application	Valeur unitaire	Valeur
500 kg de protéines	75 kg en alimentation humaine	4 €/kg	300 €
	425 kg en alimentation animale	0,8 €/kg	380 €
250 kg de carbohydrates	Polysaccharides banals	1 €/kg	250 €
200 kg de lipides	50 kg en oléochimie	3 €/kg	150 €
	150 kg pour carburants	0,5 €/kg	75 €
20 kg produits fins	Caroténoïdes, anti-oxydants…	25 €/kg	500 €
Abattement de :	80 kg N, 10 kg de P	2 €/kg	180 €
	environ 2 tonnes de CO_2	15 €/t	30 €
Production environ 1 500 kg d'O_2	Coproduit gazeux à récupérer	0,2 €/kg	300 €

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

La comparaison des valeurs rend évident qu'il faut d'abord extraire les produits les mieux valorisables, qu'il faut le faire par des traitements adaptés à une biomasse humide.

Cette démarche, objet d'une R&D privée et publique croissante, est illustrée par le schéma retenu par le projet ANR AlgoRaffinerie (auquel contribuent les auteurs) de la figure **4**.

3.3.2 Approche système et écologie industrielle

Dans la logique de l'algoraffinerie, l'industrialisation vise au couplage de trois « paquets » : l'approvisionnement, la production, la collecte et raffinage (figure **5**).

L'analyse technico-économique montre que la circulation des flux aqueux et le recyclage des nutriments ont les impacts

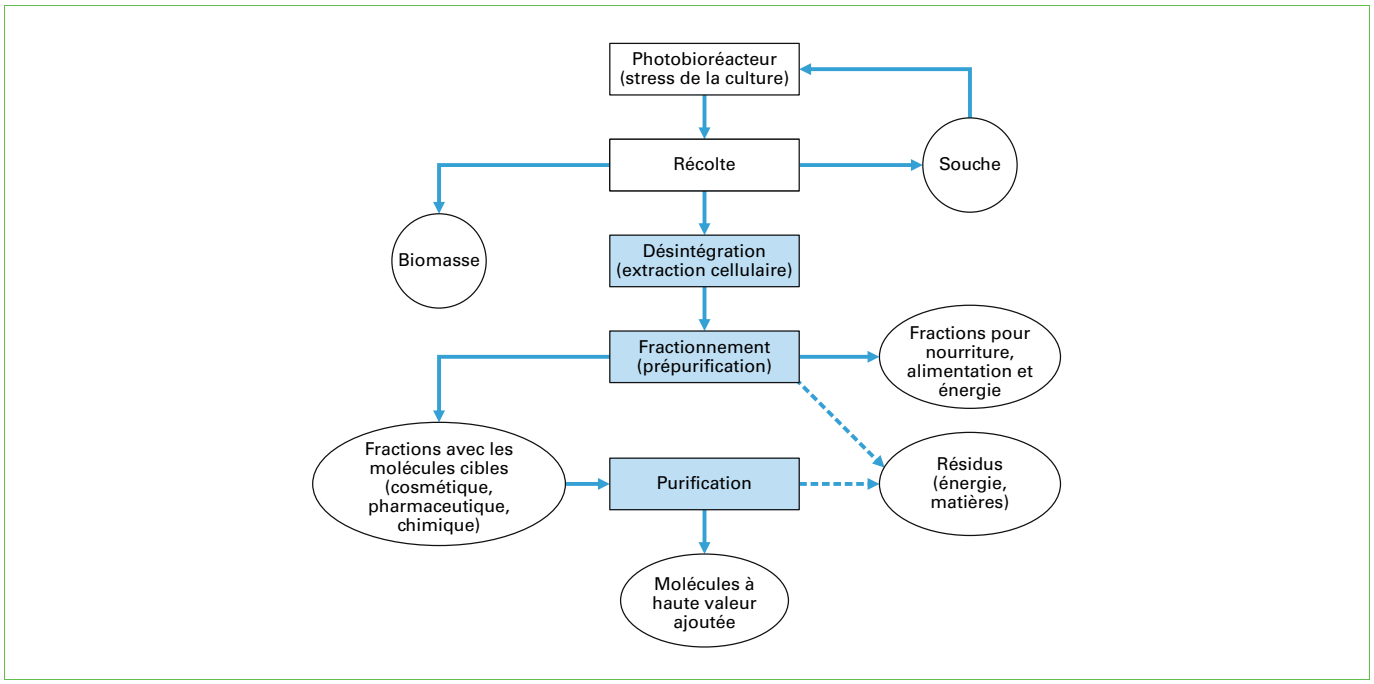


Figure 4 – Projet ANR AlgoRaffinerie : raffinage des microalgues ou algoraffinage

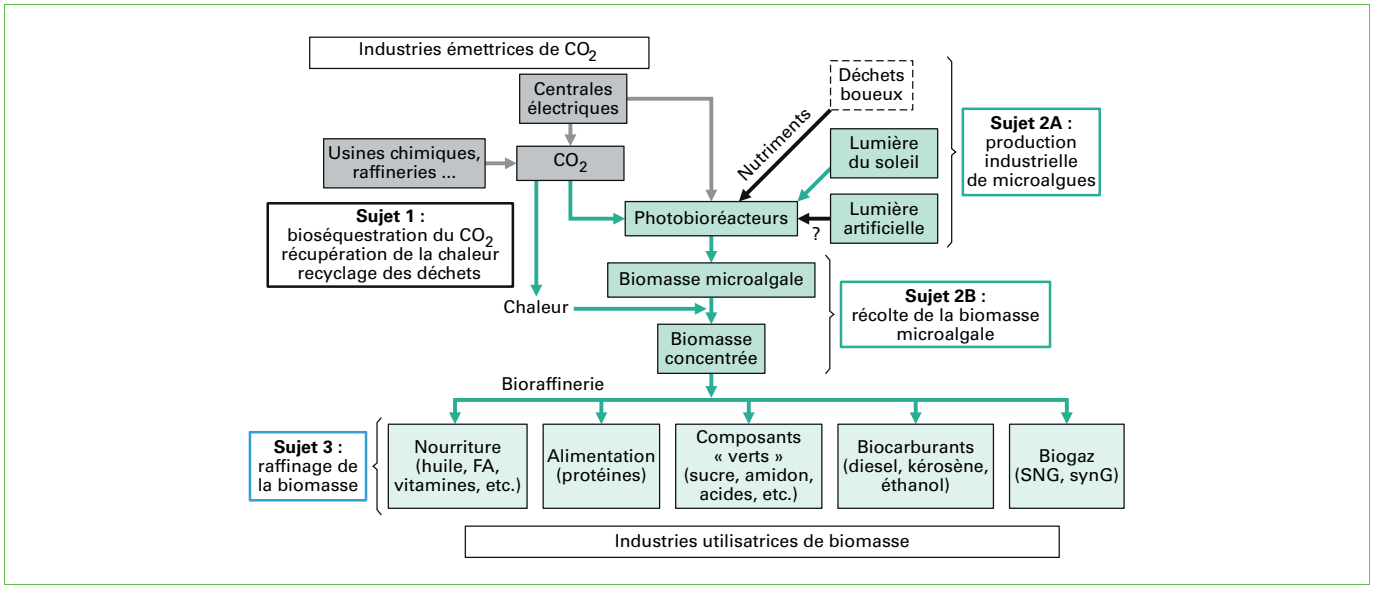


Figure 5 – L'algoraffinerie dans une logique d'écologie industrielle (source : AlgoSource Technologies)

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

majeurs. Une telle approche systémique, outre qu'elle révèle le besoin d'un portefeuille technologique adapté aux microalgues, illustre l'interaction indispensable entre secteurs industriels dans une vision d'écologie industrielle, où les déchets de l'un sont les aliments de l'autre.

3.3.3 Applications émergentes

3.3.3.1 Agroalimentaire

Le domaine de la nutraceutique, déjà investi par les microalgues, débouche naturellement sur l'agroalimentaire, en recherche d'actifs innovants pour proposer des aliments-santé. Les capacités de production nécessaires sont de plusieurs dizaines de t/an d'actifs, soit plusieurs centaines de t/an de biomasse algale.

Le marché agroalimentaire est divisé en trois segments :

– produits de fourrage, riches en protéines et nutriments ;
– huiles végétales riches en AGPI ;
– produits de spécialités : colorants, vitamines, antioxydants.

Alimentation animale

Les microalgues sont une source de protéines avec un profil en acides aminés parfaitement adapté à la nourriture [46]. La demande mondiale en protéines est en très forte augmentation (pays émergents, consommation de viandes), 70 % étant pour l'alimentation animale. La culture de microalgues sur des terres peu utiles ou impropres à l'agriculture est une option intéressante. L'enjeu est de diminuer les coûts de production pour atteindre les prix du marché, par ailleurs en augmentation structurelle.

À plus court terme, les microalgues serviront par leurs métabolites plus spécifiques aux besoins d'immunostimulants, de substituants aux antibiotiques, de stimulants de fertilité, etc.

Alimentation humaine

Avec la contrainte de règlements stricts, les microalgues servent les marchés des produits « bio » : les applications santé-beauté (antioxydants, antivieillissement), la protection cardiovasculaire (AGPI dans huiles de microalgues). L'enrichissement d'œufs de poule en oméga 3 est au stade commercial [30].

3.3.3.2 Chimie « bleue »

Les microalgues sont des réserves potentielles de produits biosourcés pour une chimie durable. Voici une liste illustrative et non exhaustive : huiles d'algues en oléochimie ou comme matériaux (Dow : huiles algales pour fluides diélectriques isolants) ; phycobiliprotéines comme pigments ; polysaccharides comme agents physico-chimiques, comme source de mono- et disaccharides ; résidus minéraux comme biomatériaux ; nodules phosphorés comme concentrateur de P ; bioplastiques ; bioengrais (résidu après extraction ou pyrolyse).

Évitant le gouffre énergétique de la distillation de l'air, le bio-oxygène produit par photosynthèse (environ 1,5 tO_2/t de biomasse, soit 1 200 m^3) doit être collecté, non seulement parce qu'il photo-inhibe la synthèse et favorise la respiration qui brûle la biomasse pendant l'obscurité, mais aussi parce que le O_2 pur est un produit de valeur.

3.3.3.3 Nouveaux médicaments

Différents métabolites secondaires à activité antitumorale ont été isolés à partir de microalgues, tels que la curacine A ou le largazole. Des criblages d'activités biologiques portent actuellement sur des dérivés microalgaux tels que des oxylipines, des stéroïdes, des lipopeptides, des mycosporines ou des acides gras bromés. On envisage l'utilisation de vacuoles gazeuses de cyanobactéries pour transférer le O_2 en association à des traitements antitumoraux ou à l'utilisation de phycobilisomes comme structure macromoléculaire en nanobiotechnologie.

L'état des connaissances en ingénierie métabolique des microalgues a déjà permis d'obtenir quelques souches capables de produire des caroténoïdes particuliers (*Chlamydomonas*) ou des anticorps (*Ostreococcus*).

4. Conclusion

Le raffinage de microalgues, technologie en développement par des opérations unitaires économes, donne accès à de très nombreuses molécules et à des applications dans tous les secteurs industriels. Sa production n'étant pas en compétition avec les productions agricoles, cette biomasse est d'un grand intérêt sociétal.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur www.techniques-ingenieur.fr

Valorisation industrielle des microalgues photosynthétiques

par **Jean JENCK**
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Olivier LÉPINE
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Alpha Biotech (Assérac)
Jack LEGRAND
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)
Philippe DRENO
AlgoSource Technologies (Saint-Nazaire)
Dominique GRIZEAU
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)
et **Catherine DUPRÉ**
Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144 (Saint-Nazaire)

Sources bibliographiques

Ouvrages généraux

[1] *Handbook of microalgal culture*. ed. by A. Richmond, Blackwell (ISBN978-0-632-05953-9) : 33 chapitres, 40 auteurs, 566 pages (2004).

[2] CARLSSON (A.) et al. – *Micro- & macroalgae : utility for industrial applications*. Outputs from the EPOBIO project (2007).

[3] BRENNAN (L.), et al. – *Biofuels from microalgae : review of technologies for production, processing and extraction of biofuels and co-products*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, *14*, 557 (2010).

[4] CHEN (P.), et al. – *Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach*. Int. J. Agric. Biol. Eng, *2*, 4 (open access at www.ijabe.org) (2009).

[5] Borowitzka (M.). – *Commercial production of microalgae : ponds, tanks, tubes and fermenters*. Journal of Biotechnology, *70*, 313-21 (1999).

[6] SPOLAORE (P.), et al. – *Commercial applications of microalgae*. J. Bioscience Bioengineering. *101*(2), 87-96 (2006).

[7] WALKER (D.). – *Biofuels, facts, fantasy and feasibility*. J.Appl.Phycol., 04 June (2009).

[8] TREDICI (M.). – *Photobiology of microalgae mass cultures*. Biofuels, *1*, 143-162 (2010).

[9] UDUMAN (N.), et al. – *Dewatering of microalgal cultures : a major bottleneck to algae-based fuels*. J. Renewable Sustainable Energy, *2*, 012701 (2010).

[10] CHEN (C.), et al. – *Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production : a critical review*. Bioresource Techn., *102*, 71 (2011).

Références

[11] ANDERSEN (R.), editor. – *Algal culturing Techniques*. Elsevier Academic Press, 596 pp (2005).

[12] PEREZ-GARCIA (O.), et al. – *Heterotrophic cultures of microalgae : metabolism and potential products : review*. Water Research, *45*, 11-36 (2011).

[13] HARWOOD (J.), et al. – *The versatility of algae and their lipid metabolism : a review*. Biochimie, *91*, 679-84 (2009).

[14] CARDOZO (K.), et al. – *Metabolites from algae with economical impact*. Comp. Biochem. Physiol., *146*, 60-78 (2007).

[15] POTVIN (G.) et al. – *Strategies for high-level recombinant protein expression in transgenic microalgae : a review*. Biotechnology Advances, *28*, 910-8 (2010).

[16] MULLER-FEUGA (A.), et al. – *Comparison of artificial light photobioreactors and other production systems using Porphyridium cruentum*. J. Appl. Phycology, *10*(1), 83-90 (1998).

[17] BILANOVIC (D.), et al. – *Freshwater and marine microalgae sequestering of CO_2 at different C and N concentrations*. Energy Conversion & Management, *50*(2), 262-7 (2009).

[18] CHIU (S.), et al. – *Lipid accumulation and CO_2 utilization of Nanochloropsis oculata*. Bioresource Technology, *100*(2), 833-8 (2009).

[19] MARTIN-JEZEQUEL (V.), et al. – *Silicon metabolism in diatoms : implications for growth*. Journal of Phycology *36*(5), 821-40 (2000).

[20] CHEN (G.-Q.), et al. – *Growing phototrophic cells without light*. Biotechnology Letters, *28*(9), 607-16 (2006).

[21] CHOJNACKA (K.), et al. – *Evaluation of Spirulina sp. growth in photoautotrophic, heterotrophic and mixotrophic cultures*. Enzyme and Microbial Technology, *34*(5), 461-5 (2004).

[22] OGBONNA (J.), et al. – *Heterotrophic cultivation of Euglena gracilis Z for efficient production of a-tocopherol*. J. Appl. Phycology, *10*, 67-74 (1998).

[23] MOLINA-GRIMA (E.), et al. – *Recovery of microalgal biomass and metabolites : process options and economics*. Biotechnology Advances, *20*(7-8), 491-515 (2003).

[24] BOSMA (R.), et al. – *Ultrasound, a new separation technique to harvest microalgae* J. Applied Phycology, *15*(2), 143-53 (2003).

[25] HEGER (M.). – *A new processing scheme for algae biofuels*, www.technologyreview.com/energy/22572 (2009).

[26] SHEN (Y.), et al. – *Effect of nitrogen and extraction method on algae lipid yield. Int. J. Agric & Biol. Eng, 2*(1), 51-7 (2009).

[27] http://www.originoil.com/technology/live-extraction.html

[28] RAMACHANDRA (T.), et al. – *Milking Diatoms for Sustainable Energy*. Ind. Eng. Chem. Res., *48*(19), 8769-88 (2009).

[29] TSUKADA (O.), et al. – *Mass culture of Chlorella in Asian countries*In : Mitsui A, et al, (editors), *Biological Solar Energy Conver-*

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

POUR EN SAVOIR PLUS

sion. Academic Press, New York, pp. 363-5 (1977).

[30] PULZ (O.), GROSS W. – *Valuable products from biotechnology of microalgae*. Applied Microbiology and Biotechnology, *65*, 625-48 (2004).

[31] CHISTI (Y.). – *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances, *25*, 294-306 (2007).

[32] METZGER (P.), LARGEAU (C.). – *Botryococcus braunii : a rich source for hydrocarbons and related ether lipids*. Applied Microbiology and Biotechnology, *66*, 486-96 (2005).

[33] GHIRARDI (M.), et al. – *Microalgae : a green source of renewable H_2*. Trends in Biotechnology, *18*, 506-11 (2000).

[34] MATA TERESA (M.), et al. – *Microalgae for biodiesel production and other applications : a review*. Renew. Sustain. Energy Reviews, *14*, 217-32 (2010).

[35] HU (Q.), et al. – *Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production : perspectives and advances*. The Plant Journal, *54*, 621-39 (2008).

[36] PRUVOST (J.), et al. – *Investigation of biomass and lipids production with Neochloris oleoabundans in photobioreactor*. Bioresource Technology, *100*, 5988-95 (2009).

[37] RODOLFI (L.), et al. – *Microalgae for oil : strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor*. Biotech. Bioeng., *102*, 100-12 (2009).

[38] HIRAYAMA (S.), et al. – *Ethanol production from carbon dioxide by fermentative microalgae*. Stud. Surf. Sci. Catal., *114*, 657-60 (1998).

[39] COURNAC (L.), et al. – *Production d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques*. Techniques de l'Ingénieur, sous presse (2011).

[40] GAFFRON (H.), et al. – *Fermentative and photochemical production of H_2 in algae*. J. Gen. Physiol., *26*, 219-40 (1942).

[41] COURNAC (L.), et al. – *Limiting steps of hydrogen production in Chlamydomonas reinhardtii and Synechocystis PCC 6803*. Int. J. Hydrogen Energy, *27*(11-12), 1229-37 (2002).

[42] MELIS (A.). – *Green alga hydrogen production : progress, challenges and prospects*. Int. J. Hydrogen Energy, *27*, 1217-28 (2002).

[43] FOUCHARD (S.), et al. – *Autotrophic and mixotrophic H_2 photoproduction in S-deprived Chlamydomonas cells*. Applied and Environmental Microbiology, *71*(10), 6199-205 (2005).

[44] MIAO (X.), et al. – *Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels*. J. Analytical and Applied Pyrolysis, *71*, 855-63 (2004).

[45] YOSHIDA (Y.), et al. – *Comprehensive comparison of efficiency and CO_2 emissions between biomass energy conversion technologies – position of supercritical water gasification in biomass technologies*. Biomass and Bioenergy, *25*, 257-72 (2003).

[46] BECKER (E.). – *Micro-algae as a source of protein*. Biotech. Advances, *25*(2), 207 (2007).

[47] SHEN (Y.), et al. – *Microalgae mass production methods*. Transactions of the ASABE, *52*(4), 1275-87 (2009).

À lire également dans nos bases

PRUVOST (J.), CORNET (J.-F.) et LE BORGNE (F.) et JENCK (J.). – *Production industrielle de microalgues et cyanobactéries*. [IN200], base Bioprocédés (2011).

Données statistiques et économiques

Une étude récente et exhaustive (178 pp) : *A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production. Lundquist T, et al, Energy Biosciences Institute, University of California, Berkeley, October 2010*

Coût complet CC = coût matière (nutriments, azote, phosphore, CO_2, eau), coût de récolte et traitement, coût de raffinage. Choix entre système ouvert (raceway) ou clos (PBR) ? Selon certaines publications [47], les CC sont similaires, autour de 25 €/kg.

Programmes français et européens de RDT (liste non exhaustive)

- 7e PCRD européen :
  – AQUAFUELS (bioénergie)
  – l'un des 3 programmes de bioraffinerie, SUPRABIO, a un volet spécifique aux microalgues
  – 3 démonstrateurs de production de microalgues lancés le 1 mai 2011, dont le projet BIOFAT
- Eureka : projet ALGANOL (polysaccharides)
- Agence Nationale de la Recherche (F) : SHAMASH (biocarburants lipidiques, terminé), BIOSOLIS (PBR intensifiés, terminé), SYMBIOSE (couplage µA-bactéries), ALGOMICS (métabolismes), DIALOG (diatomées), LIPALG (bioénergie), AlgoRAFFINERIE (lancé en 2011)
- ALGOHUB : projet lancé par l'ISI sur une nouvelle filière au service de la nutrition, piloté par la société Roquette
- projet Salinalgue (production de *Dunaliella salina* en Camargue)

Annuaire

Organismes-associations-fédérations

EABA : European Algae Biomass Association
http://www.eaba-association.eu

ABO : Algae Biomass Organization, USA
http://www.algalbiomass.org

Évènements

Conférences annuelles des associations nationales

Annual Conference EABA : 29-30 novembre 2011 à Bruxelles, en 2012 à Florence

Annual Conference ABO : 25-27 octobre 2011 (Minneapolis, USA)

Symposiums

European Algae Biomass 27 et 28 avril 2011 (Londres)

Biomarine : convention d'affaires, 7-9 septembre 2011 (Nantes)

Algae Europe : 5-7 octobre 2011 (Milano, I)

International Algae : 1 et 2 décembre 2011 (Berlin, D)

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - //pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

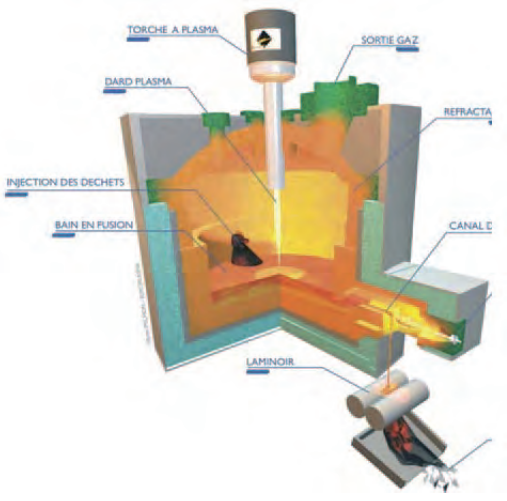
Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

ENTRE LES DÉCHETS ET L'ÉLECTRICITÉ, UNE TORCHE À PLASMA

Une unité de valorisation des déchets par un procédé de gazéification avec étage additionnel plasma va produire 8 MW électriques au Portugal.

Dès la fin de l'année prochaine, la construction d'une unité de production d'électricité à partir de déchets grâce à un procédé de gazéification avec étage additionnel plasma va débuter au Portugal. Fruit d'un partenariat entre Europlasma, spécialisée dans des procédés industriels basés sur la technologie de la torche à plasma, et Regenco, une société luxembourgeoise qui, avec plus de 350 MW en développement est spécialisée dans les sites de production d'énergie renouvelable, et d'une association avec Eneolica, filiale de Lena, grand groupe portugais de travaux publics, cette installation produira 8 MW d'énergie électrique dès le début de 2011. Il s'agira de la troisième unité de ce type, après Morcenx, en France (12 MW) et Port-Hope, au Canada (20 MW)

Cette future installation bénéficiera du procédé d'Europlasma pour convertir les déchets ménagers résiduels de la région en bio-syngas puis en électricité à l'aide de turbines à gaz. Les torches à plasma sont des outils thermiques qui peuvent remplacer les brûleurs de combustible fossile avec une efficacité allant jusqu'à 85%. Appliquée au traitement des déchets, une torche à plasma permet une destruction totale du déchet : les composés organiques sont totalement transformés en gaz de synthèse (syngas) et les composés inorganiques sont transformés en un verre inerte qui peut être valorisé et revendu comme agrégat ou composé de sous-couche routière. Elle trouve son intérêt dans tout type de traitement thermique apportant une facilité d'opération et une réduction de coûts basés sur un prix énergétique stable. De plus, le plasma n'engendre aucune forme d'incinération.



Créée en 1992, la société Europlasma a mis au point des procédés permettant de traiter et de valoriser différents types de déchets (amiante, cendres toxiques,...). Les torches Europlasma sont des torches à arc non transféré développées au départ par EADS-LV (anciennement Aérospatiale) pour tester la résistance des matériaux des missiles ou des véhicules spatiaux lors de leur entrée dans l'atmosphère. Elles permettaient en effet de produire, à partir d'un gaz standard, un plasma présentant des températures élevées, bien supérieures aux températures atteintes par les moyens de chauffage conventionnels. La technologie plasma proposée par Europlasma est constituée de deux électrodes tubulaires connectées à une chambre d'injection d'un gaz tournoyant. Des sessions de tests ont montré que la torche peut fonctionner avec quasiment n'importe quel mélange de gaz (air, Ar, CO, Hélium, CO2, H2, N2, CH4, O2). L'allumage de l'arc est obtenu par un circuit court. La

température du dard plasma résultant est typiquement de l'ordre de 4000°K alors que son enthalpie moyenne est dans la tranche de 5 MJ/kg air à 8 MJ/kg air. Pour augmenter la durée de vie des électrodes, un champ magnétique contrôle le mouvement de la racine de l'arc de l'électrode amont tandis que le gaz d'injection contrôle naturellement l'électrode aval. Les électrodes et la chambre d'injection sont refroidies par de l'eau déionisée et pressurisée.

Le dernier développement d'Europlasma est la valorisation des déchets par un procédé de gazéification avec étage additionnel plasma pour la production d'électricité. L'entreprise a, en effet, développé un nouveau système, Turboplasma, ayant pour but d'améliorer les unités de gazéification en maximalisant la génération d'énergie renouvelable. Il s'agit d'un réacteur tubulaire à haute température, garni de réfractaires, avec 1 ou 2 torches en entrée, positionné à la suite d'une unité de gazéification de déchets ou de biomasse standard. Son principal avantage est de permettre un meilleur raffinage du gaz de synthèse et de se débarrasser des goudrons.

© Europlasma Retombée de l'aérospatiale, la torche à plasma peut remplacer les brûleurs de combustible fossile avec une efficacité de 85%.

LUTTE CONTRE LA POLLUTION DES EAUX – VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES BOUES

Les boues de stations d'épuration sont des résidus de l'assainissement des eaux usées d'origine industrielle ou domestique. L'élimination des boues par épandage agricole est la principale voie de valorisation en France.

Lorsque leur recyclage s'avère impossible en agriculture, les boues constituent un déchet humide difficile à brûler et à valoriser par voie thermique. La valorisation énergétique regroupe différentes technologies permettant de convertir la fraction organique des boues en énergie. La valorisation énergétique peut être une voie d'élimination complémentaire ou alternative à la valorisation matière en agriculture.

Les **technologies de valorisation énergétique des boues de station d'épuration** permettent de tirer profit de la nécessité d'éliminer et de détruire les boues. La valorisation des boues, sur le site de la station d'épuration, permet d'améliorer le bilan environnemental en diminuant le transport des boues et en produisant une énergie (chaleur, électricité) directement consommée sur la station.

Ces technologies sont pour certaines relativement nouvelles et ne bénéficient encore que de retour d'expérience ponctuel. Il s'agit cependant d'alternatives sérieuses à l'incinération classique présentée bien souvent comme la seule voie thermique possible.

Les premiers critères de choix sont le gisement de boues (quantité) et l'impossibilité technique d'une valorisation agricole des boues (qualité). Pour envisager une valorisation énergétique, le gisement de boues doit être significatif, au minimum pour les stations d'épuration de plus de 50 000 équivalents habitants soit environ 750 tonnes de matière sèche.

UN NANO POUR NOUS SAUVER TOUS

Performance des soins, reconstructions, innovations médicamenteuses… Quand les nanotechnologies abandonnent l'optique et la mécanique pour se tourner vers la thérapeutique, la médecine fait un bond en avant.

Nanotechnologies pour la thérapeutique et le diagnostic

par Christine VAUTHIER et Patrick COUVREUR

L'adressage de molécules thérapeutiques vers l'organe, le tissu, ou la cellule malade constitue aujourd'hui un défi majeur pour le traitement des maladies humaines, notamment infectieuses, cancéreuses, ou d'origine génétique. Dès le début du vingtième siècle, le savant Paul Ehrlich rêvait déjà du « *magic bullet* » susceptible d'acheminer un médicament de manière spécifique vers son site d'action. Le rêve de Paul Ehrlich est aujourd'hui proche de la réalité grâce au développement des nanotechnologies qui ont permis de proposer le concept de vectorisation des médicaments (« Nanomédicaments »).
Ce dossier traite de l'apport des nanotechnologies pour la conception de nouveaux médicaments destinés à la thérapeutique et au diagnostic (imagerie médicale).

Christine VAUTHIER : est Directeur de Recherche au CNRS, et chercheur au laboratoire de Physicochimie-pharmacotechnie et biopharmacie, UMR CNRS 8612, faculté de Pharmacie à Chatenay-Malabry.

Patrick COUVREUR : est Professeur à l'université de Paris Sud, et Directeur du laboratoire de Physicochimie-pharmacotechnie et biopharmacie, UMR CNRS 8612, faculté de Pharmacie à Chatenay-Malabry.

1. Contexte

Les nanotechnologies ne sont reconnues comme des technologies à part entières, dans le domaine biomédical, que depuis seulement une dizaine d'années. Pourtant, elles ont fait l'objet de recherches intenses depuis plus de trente ans. En effet, la découverte des liposomes en 1965 par Bangham [3] et le développement de méthodes de fabrication de nanoparticules constituées de polymères de synthèse utilisables *in vivo* à la fin des années 1970 [4], ont ouvert la voie au développement d'outils dont les dimensions sont adaptées au transport dans l'organisme de principes actifs ou d'agents de contrastes.

■ Les **objectifs recherchés** par l'utilisation des nanotechnologies à des fins thérapeutiques ou diagnostiques sont multiples, et certains sont particulièrement ambitieux, comme il sera discuté dans ce dossier. Pour en donner un rapide aperçu, le recours aux nanotechnologies est motivé dès lors que l'on cherche à aider un principe actif ou un agent de diagnostic à passer intact, et en quantité maximale, les barrières biologiques qui jalonnent le parcours entre le site d'administration et la cible biologique. Ces barrières comprennent un ensemble d'obstacles physiques :

— les épithéliums des muqueuses digestive, nasale, pulmonaire ;

— les endothéliums vasculaires incluant la barrière hémato-encéphalique particulièrement difficile à franchir ;

— les membranes cellulaires.

D'autres barrières sont des barrières chimiques et biochimiques qui engendrent une perte de l'activité biologique des principes actifs les plus fragiles par dégradation.

■ Les nanotechnologies (nanomédicaments) sont donc **utilisées comme de véritables vecteurs de principes actifs** qui doivent protéger la molécule transportée contre les phénomènes de dégradation, l'aider à passer les obstacles physiques, et la guider jusqu'à l'organe cible, voire même jusqu'à une cible

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

biologique localisée à l'intérieur d'une cellule en empruntant la voie de la circulation générale. Transportés et guidés jusqu'à leur cible biologique, les agents thérapeutiques sont ainsi concentrés dans les tissus pathologiques et leur distribution vers des sites non concernés par l'action pharmacologique pour lesquels ils peuvent être toxiques est fortement diminuée. L'augmentation de la spécificité d'action de l'agent thérapeutique permet donc de réduire les effets indésirables causés par les molécules actives les plus toxiques (agents anticancéreux, antiviraux,...).

Par ailleurs, le recours à ces technologies permet aussi l'administration de molécules actives très fragiles comme les peptides ou les acides nucléiques qui, sous forme libre, sont généralement inactifs *in vivo*. De la même manière, le guidage d'un agent de contraste vers une région pathologique permet d'améliorer le diagnostic grâce à une meilleure qualité de l'imagerie médicale.

■ L'**objet de ce dossier** est de donner au lecteur une revue des nanotechnologies appliquées aux domaines de la thérapeutique et du diagnostic. Les contraintes liées aux domaines d'application concernés et les méthodes de ciblage de ces nanosystèmes au sein de l'organisme vivant sont discutées dans la première partie du dossier (paragraphe 2). Il y sera également dressé un inventaire des principaux systèmes proposés. Les applications sont traitées dans la deuxième partie du dossier (paragraphe 3).

Pour le diagnostic, nous avons volontairement restreint les exemples au domaine du diagnostic *in vivo* dont les problématiques liées au transport des marqueurs et agents de contraste sont très proches de celles de la vectorisation des principes actifs. Les applications thérapeutiques sont présentées par rapport à la problématique de l'administration du médicament. Les exemples cités font le lien avec les principales maladies concernées par l'utilisation des nanomédicaments.

Par ailleurs, nous avons choisis de ne pas inclure dans ce dossier les nanotechnologies à base de carbone. Ces systèmes, qui comprennent principalement les fullerènes et les nanotubes de carbone, font l'objet d'intenses recherches pour des applications dans le domaine biomédical. Cependant, leur sécurité est largement controversée par des résultats très contradictoires. Dans ce contexte, nous avons préféré adopter une position de réserve vis-à-vis de ces systèmes pour lesquels nous renvoyons le lecteur vers quelques références ([5], [6], [7]) présentant leurs dernières avancées.

Enfin, si l'on souhaite disposer d'informations plus étendues sur le sujet, on pourra se référer aux ouvrages [8] et articles ([5] [6] [7] [9] et [10]) sur lesquels nous nous sommes appuyés pour rédiger ce dossier. Voir aussi les dossiers TI [1] et [2].

2. Conception d'outils nanotechnologiques pour des applications thérapeutiques et diagnostiques

La conception de tels outils issus des nanotechnologies est un processus complexe. Elle nécessite, en effet, la maîtrise des méthodes de synthèse et la caractérisation physico-chimique, biopharmaceutique et pharmacologique d'objets de taille nanométrique. La conception de nanomédicaments doit aussi tenir compte des contraintes imposées par le développement de tout système pharmaceutique destiné à être administré chez l'homme.

■ Ainsi, les nanovecteurs proposés pour des applications thérapeutiques ou diagnostiques *in vivo* doivent nécessairement **répondre à deux principaux critères** :

— les matériaux qui les constituent doivent être biodégradables (ou éliminés facilement de l'organisme), et ils ne doivent pas induire de réactions toxiques ;

— ils doivent pouvoir être chargés en principes actifs (ou en agents de contraste) et en assurer le transport, puis la libération, au niveau de la cible biologique.

■ Par ailleurs, lorsque le vecteur est destiné à être administré par la voie intravasculaire, **une contrainte supplémentaire** liée aux dimensions des objets est à respecter puisqu'ils ne doivent pas causer d'embolie **(1)**. Le diamètre des vaisseaux sanguins les plus fins étant de quelques micromètres, il est généralement admis que les systèmes vecteurs doivent présenter un diamètre largement inférieur à 1 µm. Des méthodes ont été développées pour permettre la fabrication reproductible de nanomatériaux compatibles avec une telle application dans une fourchette de taille comprise entre 5-10 nm pour les plus petits (micelles polymères, dendrimères), et environ 400 nm pour les plus grands (liposomes, nanocapsules et nanosphères, polymersomes) ([12] [13] [14]). Compte tenu de leur faible taille, ces systèmes peuvent aussi être utilisés pour administrer les molécules d'intérêt thérapeutique par d'autres voies d'administration comme la voie orale qui implique le franchissement de la muqueuse épithéliale digestive. Il a, en effet, été montré que les particules franchissent d'autant plus facilement ces barrières physiques qu'elles sont de petite taille [15].

■ **Cette partie du dossier qui reprend ces différentes exigences** est articulée autour de cinq sous-parties qui développent successivement :

— le choix des matériaux (§ 2.1) ;

— les outils de vectorisation (§ 2.2) ;

— les méthodes de fabrication (§ 2.3) ;

— les aspects liés aux méthodes de pilotage et de ciblage des nanovecteurs (§ 2.4).

Les aspects relevant de la caractérisation des vecteurs sur les plans physico-chimiques, biopharmaceutiques et pharmacologiques sont traités au paragraphe 2.5.

En résumé

• Étapes du développement d'un nanovecteur :

— choix des matériaux ;
— préparation par une méthode adaptée ;
— purification ;
— caractérisation physico-chimique ;
— caractérisation des propriétés biopharmaceutiques *in vitro* et évaluation de l'activité ;
— évaluation de l'activité pharmacologique de la forme vectorisée du principe actif *in vitro* et *in vivo*.

(1) Une embolie est l'oblitération brusque d'un vaisseau sanguin par un corps étranger appelé « embol ».

Sur les nanomatériaux et les nanocristaux

Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents [RE 22] de F. Chandezon et P. Reiss.

Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies [RE 56] de P. Costa.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

• Caractéristiques et fonctionnalités souhaitées pour un outil de vectorisation pour la thérapeutique ou le diagnostic :

— composé de matériaux biodégradables ou bioéliminables, non toxiques et non immunogènes ;

— diamètre inférieur au micromètre ;

— doit pouvoir être chargé en principe actif ou agent de contraste ;

— doit protéger le principe actif contre une dégradation chimique et/ou biochimique dans les milieux biologiques ;

— doit, si possible, interagir de manière spécifique avec la cible biologique et ne libérer le principe actif que lorsque la cible a été atteinte.

2.1 Choix des matériaux

Les nanomatériaux destinés à être administrés *in vivo* chez l'homme ou chez l'animal doivent être constitués de matériaux biodégradables et biocompatibles. Ils doivent pouvoir être éliminés par l'organisme et ne pas induire de réactions toxiques et/ou inflammatoires. Ces exigences ont pour conséquence que **seul un nombre limité de constituants ont été jusqu'ici utilisés pour concevoir les systèmes vecteurs**.

■ **Parmi les matériaux possibles, les lipides occupent une place de choix**. Ces composants sont retrouvés dans la nature comme constituant des membranes cellulaires. Ils ont été utilisés pour formuler des liposomes et des nanoparticules ou nanocapsules lipidiques.

Pour assurer une bonne stabilité *in vivo* aux liposomes, du cholestérol, un autre composant naturel des membranes cellulaires, peut être ajouté à la formulation. Des lipides conjugués avec des polymères ou des petites molécules de ciblages sont également retrouvés dans des formulations plus élaborées de liposomes et de nanosphères ou nanocapsules lipidiques.

L'introduction de conjugués lipide-polymères dans les formulations de liposomes est également bénéfique pour améliorer la stabilité de ces systèmes dans les milieux biologiques. Très récemment, notre équipe a eu l'idée de tirer profit de la conformation moléculaire compacte du squalène (un lipide marqueur de l'évolution et précurseur dans la biosynthèse du cholestérol) pour obtenir des systèmes nanoparticulaires en couplant à cette molécule des composés à activité anticancéreuse ou antivirale (comme, par exemple, des analogues nucléosidiques) ([16] Figure **1**). Ces dérivés de principes actifs ont la propriété de s'organiser pour former des assemblages supramoléculaires de très haut degrés d'organisation hiérarchique. Ils présentent des structures chimique et spatiale qui favorisent l'empilement des molécules les unes sur les autres pour former des objets de taille nanométrique.

■ Outre les lipides, **quelques polymères répondent aux critères de sélection** déjà mentionnés. Un petit nombre de polymères naturels (protéines, polysaccharides) ont été utilisés pour concevoir des nanomatériaux destinés à des applications thérapeutiques afin de transporter des principes actifs. Par exemple, des nanosphères constituées d'albumine et encapsulant un agent anticancéreux, le « paclitaxel », sont appliquées aux USA depuis 2005 pour traiter certains cancers du sein. Ces systèmes sont commercialisés sous le nom « Abraxane® » [17].

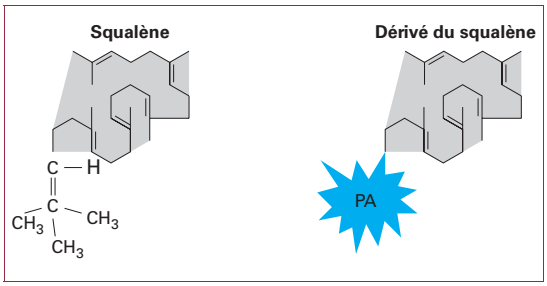


Figure 1 – Schéma général de la structure chimique du squalène et d'un principe actif (PA) modifié par greffage d'un dérivé du squalène

Parmi les polymères de synthèse, peu répondent aux critères de **biocompatibilité** (voir encadré **1**), bioélimination et/ou biodégradabilité. Le tableau **1** dresse une liste de quelques polymères issus de la synthèse chimique qui sont très souvent proposés pour formuler des systèmes de vectorisation de principes actifs ou de diagnostic *in vivo*.

D'autres polymères sont donnés dans les références de Qiu et Bae [13] et de Torchilin [18]. Ces polymères issus de la synthèse chimique sont, pour la plupart, totalement dégradables et fournissent des composants non toxiques qui, dans certains cas, peuvent même rejoindre les voies métaboliques naturelles de la cellule. Les polymères qui ne sont que partiellement dégradables comme les poly(cyanoacrylate d'alkyle) ou non dégradés comme les poly(ethylène glycol) doivent fournir des fragments solubles dans les milieux biologiques aqueux.

La masse molaire de ces fragments doit être inférieure à celle du seuil de filtration rénale (MM < 10 000) afin de permettre leur élimination.

Dans le cas contraire, ces polymères s'accumuleraient dans l'organisme ce qui induirait une toxicité par thésaurismose (**2**), en particulier après administration répétée de ces nanosystèmes.

Encadré 1 - Biocompatibilité

La notion de **biocompatibilité** est une notion relativement complexe à définir simplement car elle est également intimement liée à la finalité de l'application. Dans tous les cas, les matériaux répondant aux critères de biocompatibilité devront être non toxiques, non immunogéniques, et ne devront pas provoquer d'effets indésirables dans l'organisme qui les reçoit.

Les nanotechnologies destinées à des applications thérapeutiques et diagnostiques nécessitent souvent des administrations répétées. Ainsi, **la notion de biocompatibilité devra englober une exigence de biodégradabilité ou de bioélimination**. Ceci signifie que le matériau constituant ces systèmes devra pouvoir être éliminer de l'organisme par les voies d'éliminations physiologiques, (filtration rénale, bile, fèces) après dissolution dans les milieux biologiques, ou sous la forme de produits de dégradation non toxiques (voir tableau **1**).

(2) On parle de **thésaurismose** dans le cas de l'accumulation d'une substance et de son stockage dans les cellules. Cette accumulation peut être importante et conduire à des effets toxiques pour les cellules.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

■ Utilisés pour formuler des vecteurs, **certains polymères ont un rôle structurel** car ils définissent la morphologie du vecteur. C'est généralement le cas pour les polymères de poly(acide lactique) et leurs copolymères avec l'acide glycolique, les poly(cyanoacrylate d'alkyle), la poly(epsilone-caprolactone et les poly(glutamate de benzyle).

D'autres polymères ont un rôle fonctionnel. Ils peuvent être utilisés pour décorer la surface du vecteur, comme matériaux d'enrobage. Dans cette catégorie de polymères, on trouve très souvent le poly (éthylène glycol) (PEG) et le chitosane (voir tableau **1**). En raison de leur localisation à la surface des nanovecteurs, ces polymères peuvent contrôler les interactions avec les composants du milieu vivant et jouent donc un rôle majeur dans l'adressage du vecteur jusqu'à sa cible biologique.

D'autres polymères fonctionnels d'intérêt sont sensibles à des modifications de pH, de température, ou à la présence de certains ions dans le milieu environnant. Une faible variation d'un de ces facteurs engendre une modification importante de la conformation du polymère qui peut ainsi être mise à profit pour contrôler la libération du principe actif associé au vecteur.

Par **exemple,** le poly(acrylamide-n-isopropyle) est un polymère thermosensible utilisé pour créer des nanosystèmes qui répondront à une modification de la température du milieu environnant.

■ Actuellement, **la formulation des nanomédicaments tend à mettre en œuvre des copolymères** qui associent des séquences de polymères structurants et des séquences de polymères fonctionnels. Dans ces copolymères, le polymère fonctionnel le plus souvent rencontré est le PEG dont le rôle à la surface des vecteurs sera expliqué ultérieurement dans ce dossier (voir § 2.4.2).

Les polymères les plus complexes associent :

— une **séquence structurelle** permettant l'encapsulation du principe actif ;

— une **séquence fonctionnelle sensible à une variation** de pH ou de température ;

— une **séquence fonctionnelle chargée de contrôler les interactions** du vecteur avec son milieu environnant afin de le guider jusqu'à la cible biologique [13], [18].

■ Les progrès réalisés en chimie des polymères durant les deux dernières décennies offrent de nombreuses possibilités pour **synthétiser de manière contrôlée et reproductible des polymères de composition** et d'architecture très variées, doués de propriétés (solubilité, gonflement, amphiphilie, modification conformationelle,…) parfaitement maîtrisées [13].

Actuellement, dans le domaine de la vectorisation et du diagnostic *in vivo*, les voies de recherche en pleine expansion sont celles qui s'intéressent aux polymères biodégradables qui présentent une sensibilité à un stimulus environnemental : variation de pH, température, concentration en certains ions. Des résultats

Tableau 1 – Exemples de quelques polymères de synthèse entrant dans la composition de vecteurs à base de polymères

Polymère	Famille	Dégradation	Produits de dégradation	Élimination
Poly(lactide-co-glycolide)	Polyester	Hydrolyse de la liaison ester. Réaction en masse autocatalytique	Acide lactique Acide glycolique	Voies métaboliques ou excrétion rénale $T_{1/2}$ plusieurs jours à quelques semaines
Poly(cyanoacrylate d'alkyle)	Acrylate	Hydrolyse enzymatique de la liaison ester latérale (estérases sériques, lysosomiales et pancréatiques)	Acide poly(cyanoacrylique + alcool aliphatique)	Excrétion rénale $T_{1/2}$ quelques heures
Poly(ε-caprolactone)	Polyester	Hydrolyse de la liaison ester. Réaction en masse autocatalytique	Caprolactone	Excrétion rénale $T_{1/2}$ > 1 an
Poly(benzyl glutamate) Poly(acide malique)	Poly(aminoacide)	Hydrolyse de la liaison peptidique	Glutamate de benzyle Acide malique	**ND** (1)
Poly(éthylène glycol) (PEG)	Poly(éther)	Non dégradé *in vivo*	PEG	Excrétion rénale

(1) **ND : non déterminé**

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

très prometteurs ont été obtenus avec des polymères biomimétiques construits sur des modèles de peptides synthétiques. Un autre domaine de la chimie des polymères très prometteur est celui des méthodes d'**impression moléculaire** (voir encadré **2** et figure **2**). L'application directe de ces méthodes en vectorisation sera de créer l'entité de reconnaissance de la cible biologique à la surface des vecteurs pour leur conférer une spécificité de ciblage.

Encadré 2 - Impression moléculaire

Les **méthodes d'impressions moléculaires** sont des méthodes récentes qui consistent à imprimer sur la surface d'un matériau, ou dans sa masse, l'empreinte d'une molécule donnée. Le matériau ainsi « imprimé » gardera la mémoire de la structure de la molécule et sera capable de la fixer ultérieurement selon un mécanisme de reconnaissance de forme hautement spécifique.

En pratique, plusieurs méthodes ont été développées pour imprimer l'empreinte d'une molécule sur (ou dans) un matériau. La molécule dont on souhaite imprimer l'empreinte est utilisée comme un moule. Elle est fixée sur un support suivant une orientation bien définie par des méthodes chimiques ou physico-chimiques qui permettent de la placer convenablement. Dans un deuxième temps, une couche de polymère est formée autour des molécules immobilisées, puis les molécules ayant servies de moules sont éliminées pour ne laisser que leur empreinte.

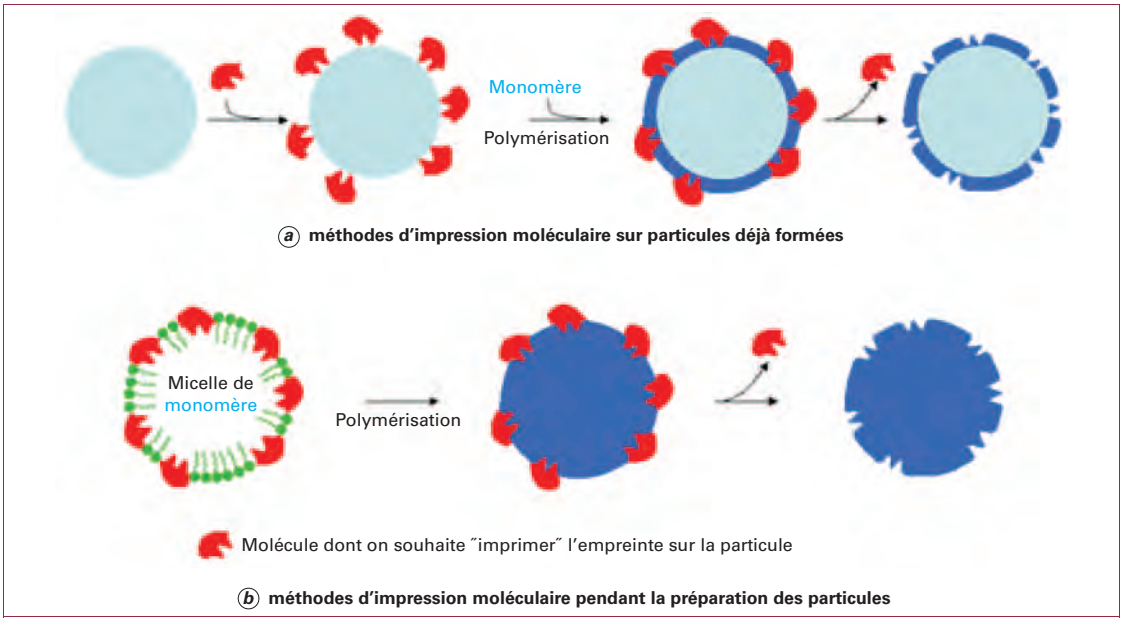
Deux types de supports sont utilisés pour obtenir l'impression de l'empreinte d'une molécule sur la surface d'une bille ou d'une particule sphérique (figure **2**). Dans la figure **2*a***, il s'agit de particules déjà formées dont la surface est modifiée durant le processus d'impression moléculaire par un procédé de polymérisation par ensemencement. Dans la figure **2*b***, le support sera constitué par la couche de tensio-actif lequel assure la stabilité d'une émulsion qui servira de support à une polymérisation destinées à produire les billes [19].

Cette méthode a d'abord été développée dans le cas de molécules simples. Son application à des molécules plus complexes, tels des peptides, a été explorée avec succès plus récemment. Par ailleurs, appliquée sur la surface de billes de petites dimensions, elle permet de préparer de nouveaux supports de chromatographie pour la chromatographie d'affinité [19]. Appliquée à des nanotechnologies destinées à des applications dans les domaines de la thérapie et du diagnostic, cette méthodologie devrait ouvrir des perspectives prometteuses pour développer des systèmes capables d'adresser les principes actifs ou les agents de contraste avec une haute spécificité de reconnaissance des sites biologiques auxquels ils sont destinés [20].

2.2 Outils de vectorisation

Comme mentionné dans l'introduction de ce paragraphe, les vecteurs chargés de transporter les principes actifs au sein de l'organisme jusqu'à une cible biologique *via* la circulation générale doivent répondre à des exigences de taille. C'est la raison pour laquelle seuls les objets d'une taille inférieure à 1 µm de diamètre sont retenus pour les applications qui nous intéressent (figure **3**).

■ **La plupart des nano-objets proposés peuvent être décomposés en deux entités** comprenant, d'une part, leur **cœur** et, d'autre part, leur **surface**. Ainsi, la structure de ces objets peut être décrite par un modèle très général de type cœur-couronne (figure **4**).



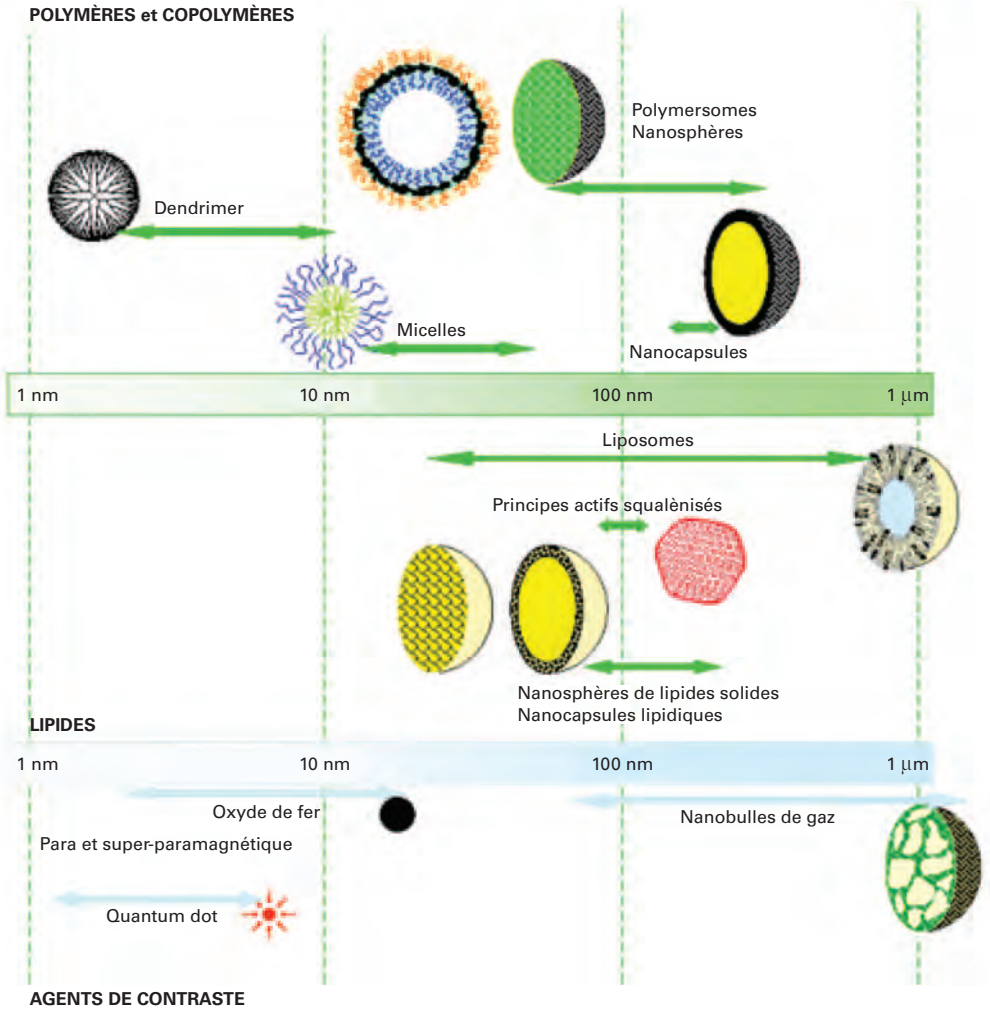
(a) méthodes d'impression moléculaire sur particules déjà formées

(b) méthodes d'impression moléculaire pendant la préparation des particules

Figure 2 – Schémas de principe de la réalisation d'une impression moléculaire à la surface de particules sphériques

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.



Partie supérieure (couleur dominante verte) : systèmes de transports de principes actifs et d'agents de contraste.
Partie inférieure (couleur dominante bleue) : agents de contraste n'existant que sous forme de nanotechnologie.

Figure 3 – Échelle des dimensions (exprimées en diamètre) des nanotechnologies destinées aux applications en thérapie et en diagnostic *in vivo*

SURFACE
Interactions du vecteur avec les milieux biologiques

- Adhésion sur des muqueuses : bioadhésion
- Passage au travers des barrières biologiques (épithélium, endothélium, membranes cellulaires)
- Interactions avec les protéines sériques
- Reconnaissance des cellules cibles : ciblage

Figure 4 – Représentation schématique d'un vecteur

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

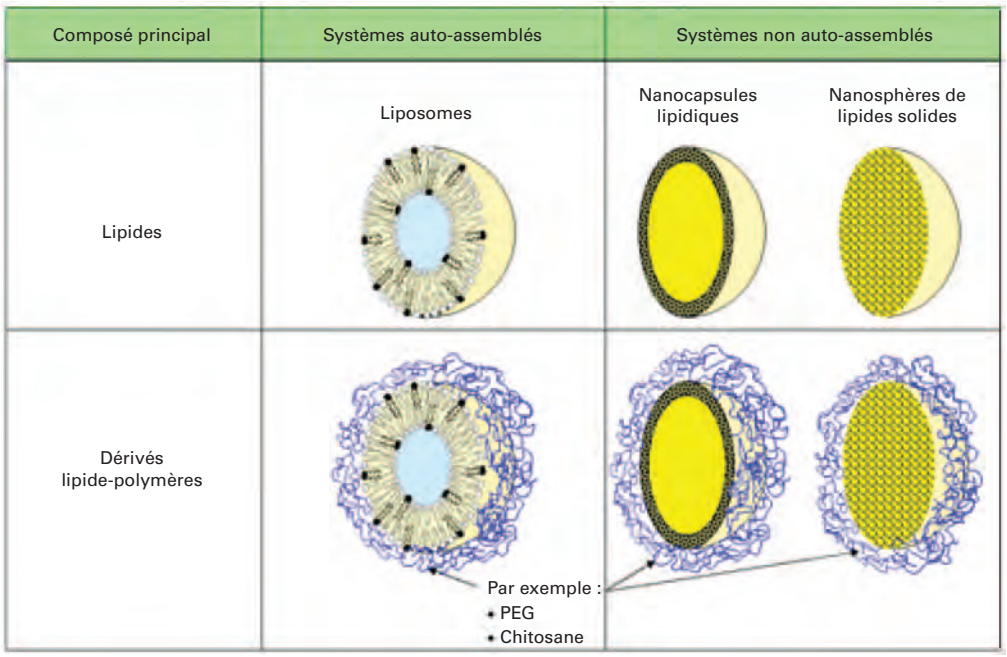


Figure 5 – Nanotechnologies obtenues avec des lipides ou des dérivés lipides-polymères

L'architecture du cœur et la nature des constituants qui le composent définissent le type de nanosystèmes. Les figures **5** et **6** donnent un aperçu de la structure du cœur de différents objets issus des nanotechnologies qui peut être obtenue avec des lipides ou des polymères et qui ont été proposés pour vectoriser des principes actifs ou des agents de contraste.

Ces diverses structures sont obtenues par des méthodes qui ont été spécifiquement développées pour la pharmacie ([12] [21]). Certaines résultent de l'auto-association de molécules lipidiques ou de polymères pour former un système organisé (cas des liposomes, des micelles de polymère, et des polymersomes) ([10], [11], [16], [22], [23], [24]). D'autres sont obtenues par des artifices mis en œuvre lors de la préparation afin de produire des particules de petite taille de structure pleine appelées « nanosphères » ou de structure creuse appelées « nanocapsules » ([21], [25], [26]), figure **6**).

À ces structures de base, une fonctionnalité de surface est généralement ajoutée. En effet, comme il a été dit précédemment, la surface des objets est importante pour maîtriser les propriétés de transport du principe actif au sein de l'organisme et pour guider le vecteur vers sa cible biologique.

■ En pratique, cette fonctionnalité de surface est obtenue par l'utilisation de **copolymères à block** ou de **conjugués lipide-polymères** lors de la préparation du vecteur (figures **5** et **6**). Ces composés, conçus pour avoir des propriétés amphiphiles, s'orientent à la surface du vecteur pour y exposer la partie la plus hydrophile vers l'extérieur, en contact direct avec le milieu environnant.

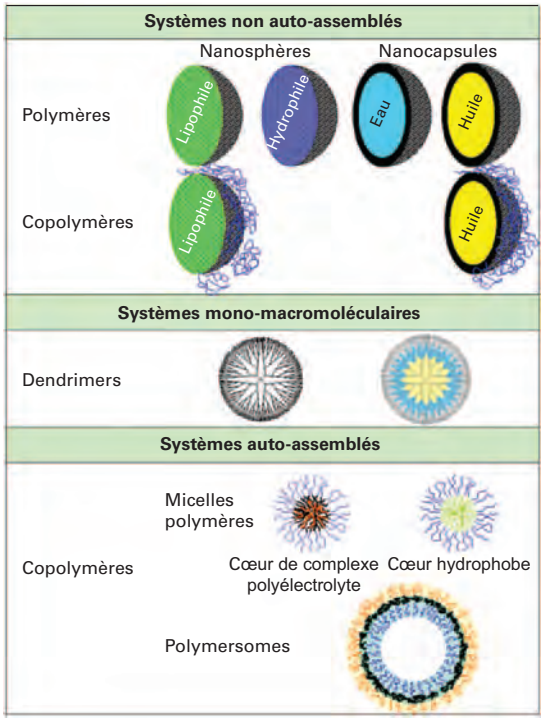


Figure 6 – Nanotechnologies obtenues par la mise en œuvre de polymères et de copolymères

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

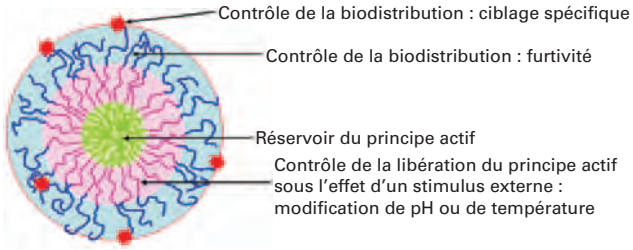


Figure 7 – Représentation schématique d'un vecteur multifonctionnel : exemple d'une micelle polymère dotée de plusieurs fonctionnalités

Des systèmes multifonctionnels ont été récemment proposés sur le modèle des micelles de polymères. Ces micelles sont conçues avec des polymères à block de type ABC comportant des séquences de trois polymères différents. **Elles conjuguent des propriétés :**

— **d'encapsulation du principe actif** au sein du cœur de la micelle grâce à la séquence du polymère A (par exemple le poly(acide lactique-co-acide glycolique) ;

— **de sensibilité au pH**, ou à la température, destinée à contrôler la libération du principe actif grâce à une séquence d'un polymère B (par exemple le poly (acrylamide-n-isopropyle) thermosensible) ;

— **de surface** permettant au système de se mouvoir dans la circulation sanguine grâce à une séquence de polymère C (le PEG) ([18] (figure **7**).

■ **Les auteurs ont également envisagé de conférer à ce système des propriétés de reconnaissance hautement spécifique** des cellules à cibler en greffant à l'extrémité du polymère C un ligand capable de se lier à un récepteur trouvé à la surface des cellules cibles.

Cet exemple démontre le niveau de complexité que peut atteindre un vecteur pour remplir sa mission, et le degré de précision qu'il est nécessaire d'envisager pour concevoir et construire de tels systèmes à l'échelle nanométrique.

2.3 Méthodes de fabrication

■ Les **liposomes** sont généralement produits lors de la dispersion d'un film de phospholipides de composition désirée, lui-même formé par évaporation préalable d'une solution organique des lipides dans un ballon, et à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Cette dispersion s'effectue dans une solution tamponnée aqueuse. La taille des vésicules de phospholipides, qui se forment spontanément lors de la phase de dispersion du film, est ensuite contrôlée par l'extrusion de la suspension liposomiale à travers des membranes de porosité calibrée [12], [22].

■ Les **nanocapsules lipidiques** sont obtenues par une méthode d'inversion de phase d'une émulsion (voir encadré **3**) composée d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse stabilisées par des agents tensio-actifs de nature lipidique [27]. Après mélange des différents constituants, solution saline aqueuse, tensio-actifs (lipoid® et solutrol®), huile (labrafac®), l'émulsion est chauffée pour subir une première transition de phase, puis refroidie en dessous de la température de transition de phase. La concentration en sel dans la phase aqueuse permet de régler la température de transition de phase. Cette transition, qui permet de passer d'une émulsion huile dans eau à une émulsion eau dans huile, peut être suivie par des mesures de conductivité permettant d'identifier la nature de la phase continue de l'émulsion formée à la suite de la variation de température.

Trois cycles de transition de phase sont généralement nécessaires pour obtenir l'émulsion qui permettra de produire les nanocapsules lipidiques. L'émulsion finale obtenue à température élevée est ensuite brutalement refroidie par dilution avec de l'eau très froide (température proche de 0 °C). Les nanocapsules lipidiques se forment lors de cette étape de refroidissement brutale qui est nécessaire pour casser le système et former des nanocapsules de très petite taille (diamètres des nanocapsules les plus petites produites par cette méthode < 100 nm).

Encadré 3 - Émulsion

Une émulsion peut être définie comme une dispersion de deux liquides non miscibles, par exemple constitués d'huile et d'eau ([28], [29]). Elle est composée d'une phase dispersée comprenant les gouttelettes de l'émulsion, et d'une phase dispersante, aussi appelée « phase continue » (figure **8**). Selon la nature de la phase continue, on distinguera les émulsions directes ou émulsions huile dans eau (H/E) qui sont formées de gouttelettes d'huile dispersées dans une phase continue aqueuse, et les émulsions inverses ou émulsions eau dans huile (E/H) lorsque des gouttelettes d'eau ou de phase aqueuse seront dispersées dans une phase de nature organique ou huileuse (figure **8*a***).

Il existe également des émulsions multiples obtenues par dispersion d'une première émulsion dans une deuxième. La phase dispersée de l'émulsion est elle-même une émulsion formée de gouttelettes généralement constituées de globules multiples. Les plus couramment rencontrées sont des émulsions multiples de type eau dans huile dans eau (figure **8*b***).

Pour être complet sur ce sujet, il paraît intéressant de signaler que certains travaux ont proposé des émulsions constituées par la dispersion de deux phases de nature organique non miscibles entre elles. De telles émulsions ont notamment été appliquées à l'encapsulation de molécules hydrosolubles dans des microparticules (particules d'un diamètre environ 100 fois plus grand que les nanoparticules considérées dans ce dossier) en passant par des émulsions multiples de type eau dans huile dans huile ([30] (figure **8*b***).

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

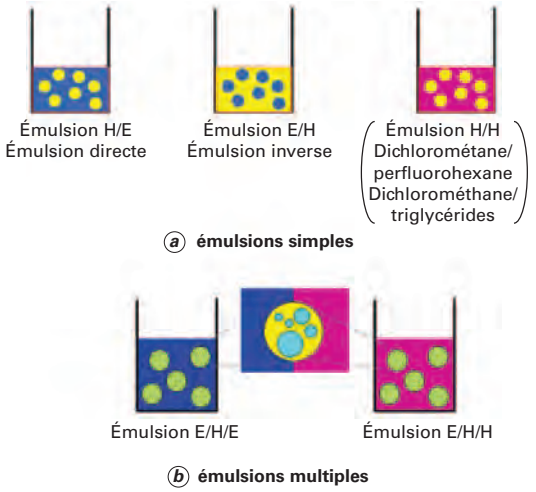


Figure 8 – Schémas illustrant les différents types d'émulsions

■ Les **nanosphères de lipides solides** sont préparées par refroidissement d'une émulsion de type huile dans eau dans laquelle les lipides sont dispersés alors qu'ils sont dans leur état liquide. Pratiquement, l'émulsion est préparée à une température supérieure à la température de fusion des lipides et la solidification des gouttelettes de lipides, obtenue par refroidissement de l'émulsion, permet la formation des nanosphères de lipides solides. Pour obtenir des particules de petite taille, les émulsions sont préparées à l'aide d'un homogénéisateur haute pression [26].

Une nouvelle catégorie d'objets a été obtenue par **auto-assemblage direct de molécules de principes actifs greffées au squalène** [16]. Le processus d'auto-assemblage (par nanoprécipitation), à l'origine de la formation de ces outils de vectorisation, conduit à des objets de structure hautement organisée (figure **9**).

Par **exemple**, dans le cas de la gemcitabine squalène, un analogue nucléosidique anticancéreux couplé au squalène, les particules d'une taille de 104 nm présentent une structure interne de type hexagonale [31]. La particule qui n'est pas tout à fait sphérique, mais facettée, est entourée d'une enveloppe externe bien visible en cryo-microscopie électronique à transmission.

Ces systèmes combinent les avantages d'une forme nanométrique et d'un taux d'association du principe actif au vecteur qui peut atteindre 100 %.

Ces nanoparticules de nouvelle génération sont obtenues spontanément lors de la nanoprécipitation d'une solution acétonique du dérivé de squalène dans une solution aqueuse de dextrane.

■ Les **dendrimères** sont des systèmes vecteurs particuliers puisqu'ils correspondent à une entité formée d'une seule macromolécule. Ils sont synthétisés de manière séquentielle à partir de monomères

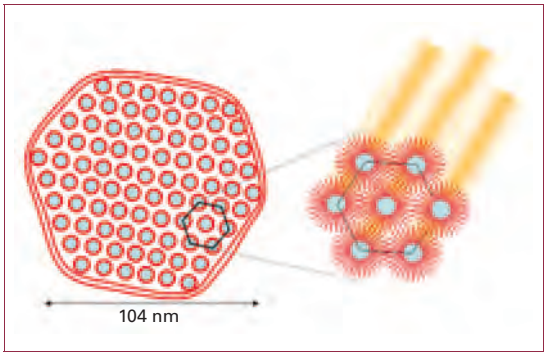


Figure 9 – Structure organisée des nanoparticules obtenues avec des dérivés de principes actifs obtenus par greffages de squalène

multifonctionnels, additionnés successivement les uns aux autres. La macromolécule croît par addition de couches concentriques de ces monomères dans les trois dimensions de l'espace, à partir d'un monomère qui en constitue le centre. Selon la nature des monomères ajoutés au cours des différentes phases de la synthèse, des dendrimères comportant des domaines de différentes natures et, donc, de propriétés diverses peuvent être synthétisés.

Ainsi, il peut être intéressant de synthétiser des dendrimères avec un cœur privilégiant les interactions avec les molécules à transporter, et une couronne de propriétés très différentes, mais conçue pour guider la macromolécule *in vivo* vers la cible biologique, ou induire la libération du principe actif sous l'influence d'un stimulus du milieu extérieur ([10], [32], [33]).

■ Les **micelles de polymères** sont formées à partir de copolymères à block solubles en milieu aqueux [18]. **Deux familles de copolymères peuvent être utilisées.**

- Les **copolymères à block amphiphiles présentant un segment lipophile et un segment hydrophile**. Ces copolymères ont la faculté de s'auto-associer spontanément pour former des agrégats multimoléculaires organisés. L'agrégation spontanée intervient à partir d'une certaine concentration en polymères amphiphiles dans la solution, concentration appelée « concentration micellaire critique » (CMC).

  La CMC des micelles de polymères est généralement comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} M. Ces CMC sont beaucoup plus faibles que celle des agents tensioactifs classiques pour lesquels les CMC sont de 10^{-3} à 10^{-4} M [33].

  Dans les agrégats, le cœur de la micelle est formé par l'association des parties lipophiles des copolymères à block, alors que la couronne de la micelle est constituée par les parties hydrophiles. Ces micelles sont plutôt adaptées à l'encapsulation de principes actifs lipophiles piégés dans leur cœur.

- La deuxième famille de copolymères à block capable de former des micelles regroupe des **copolymères à block formés de deux séquences totalement hydrophiles**, dont l'une correspond à un polycation. Avec ces copolymères, la formation des micelles s'obtient spontanément

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

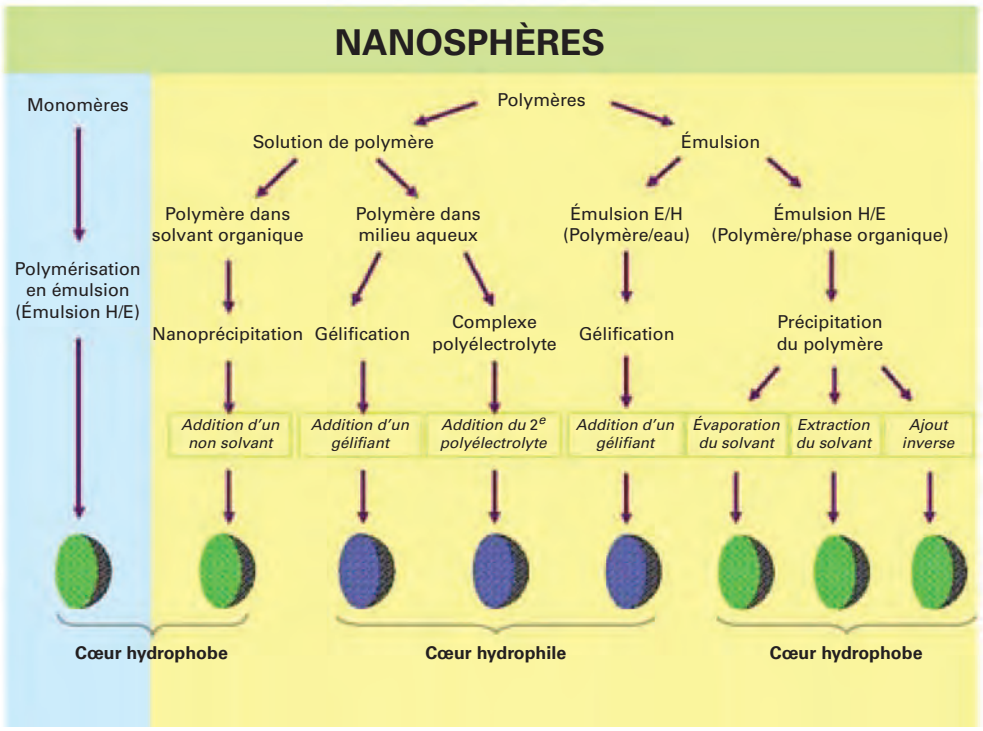


Figure 10 – Différentes voies de synthèse des nanosphères à partir de monomères ou de polymères

lorsqu'un polyanion est ajouté à la solution du copolymère. Les micelles résultent de la formation d'un complexe poly(électrolyte) entre le segment polycation du copolymère et le polyanion ajouté qui constituent alors le cœur de la micelle.

Ces micelles polymères sont principalement utilisées pour la vectorisation d'acides nucléïques. En effet, ces molécules d'intérêt thérapeutique se comportent comme des polyanions en raison des nombreux groupements phosphate qu'elles contiennent. Elles se complexent donc aisément avec les séquences de nature cationique des poly (lysine), poly(éthylène imine) ou chitosan porteurs de fonctions aminées.

■ Les **polymersomes** sont également des structures obtenues à partir de copolymères à block et résultant de l'association de ces derniers ([13], [23], [24]). À la différence des systèmes précédents, la structure des polymersomes ressemblent beaucoup aux liposomes puisque ces copolymères s'auto-associent pour former une membrane autour d'une gouttelette d'eau qui se trouve ainsi piégée à l'intérieur d'une vésicule. Cette membrane comporte trois feuillets, le feuillet hydrophobe est encadré de part et d'autre par un feuillet hydrophile. Elle peut être obtenue grâce aux propriétés des copolymères à block mis en œuvre qui sont de type AB, ABA, ou encore ABC avec, dans tous les cas le block B hydrophobe et les parties A (et éventuellement C) très hydrophiles [13].

Les méthodes de fabrications des polymersomes s'apparentent également aux méthodes de préparation des liposomes. Généralement, un film de copolymère à block est obtenu par évaporation d'une solution organique du polymère. Le film est ensuite réhydraté pour obtenir les vésicules. Une méthode alternative de préparation de polymersomes a récemment été proposée par microfluidisation : elle permet la formation d'une double émulsion E/H/E. L'évaporation lente et contrôlée du solvant organique permet l'organisation des copolymères en feuillet pour former la membrane du polymersome.

Par rapport aux liposomes, l'utilisation de copolymères comme constituants de la membrane de la vésicule présente l'avantage de pouvoir ajuster de manière très précise les propriétés de la membrane en choisissant judicieusement la nature et les masses molaires des segments constituants le copolymère.

■ De très nombreuses méthodes ont été proposées pour préparer les **nanoparticules polymères**, dans lesquelles on distingue les **nanocapsules** (systèmes réservoirs), des **nanosphères (systèmes matriciels)**. La préparation de ces vecteurs peut s'appuyer sur des méthodes de polymérisation ou de polycondensation ([34], [35]). Plus nombreuses encore sont les méthodes qui permettent d'obtenir des nanoparticules à partir de polymères ou de copolymères préformés ([21], [36]).

Les organigrammes présentés dans les figures **10** et **11** illustrent les différentes voies de synthèse des nanosphères et des nanocapsules.

Dans chacun de ces organigrammes on retrouve les méthodes de synthèse par polymérisation de monomères, et celles qui mettent en œuvre des polymères préformés.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

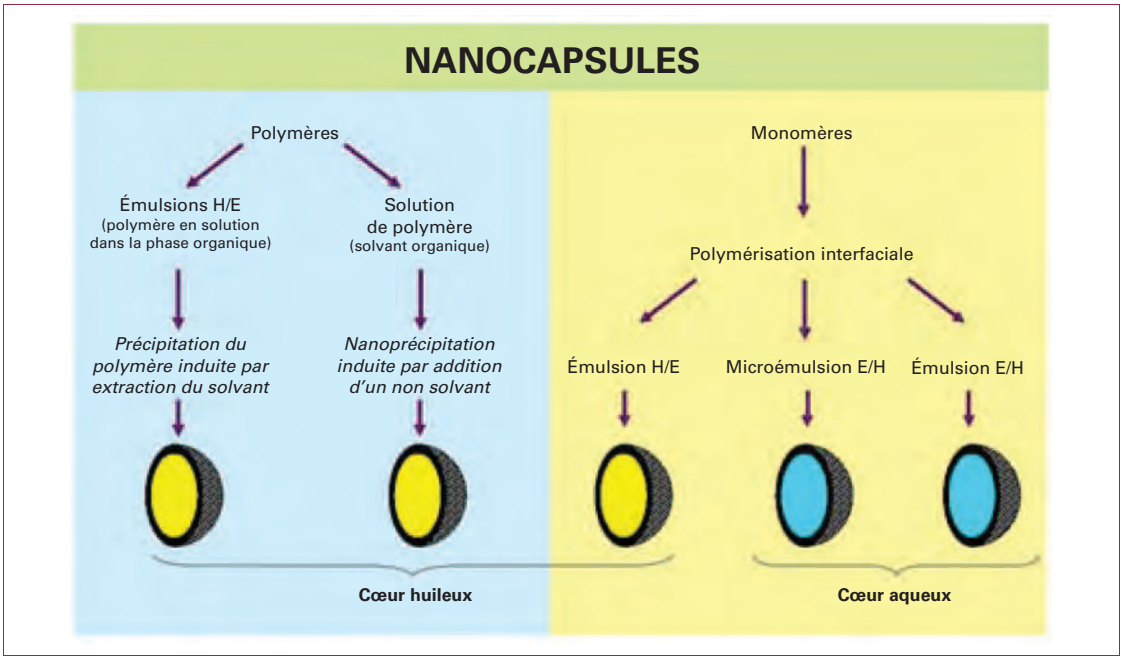


Figure 11 – Différentes voies de synthèse des nanocapsules à partir de monomères ou de polymères

À noter qu'**il est possible de distinguer deux types de méthodes de préparation de nanoparticules à partir d'un polymère préformé**.

Dans la première, on part de solutions du polymère qui sont transformées en suspensions de nanoparticules par précipitation ou gélification du polymère dissous, ou encore par formation d'un complexe polyélectrolyte de deux polymères de charge opposée.

Dans la seconde, le système de départ est une émulsion. Le polymère contenu dans la phase dispersée peut alors être précipité à la suite de l'élimination du solvant par différents artifices (extraction brutale ou évaporation), ou par gélification du polymère.

Des détails sur la préparation des nanoparticules sont donnés dans les références ([25], [35], [36]) pour les nanocapsules, et ([21], [34], [35]) pour les nanosphères.

2.4 Pilotage et ciblage des vecteurs

Un des grands enjeux de l'utilisation des nanotechnologies dans le domaine de la santé concerne l'adressage des molécules thérapeutiques vers l'organe, le tissu ou la cellule malade.

La problématique d'adressage est identique lorsqu'il s'agit d'accumuler un produit de contraste dans un tissu ou des cellules malades afin de faciliter leur détection par les techniques de diagnostic *in vivo* par imagerie. Les vecteurs utilisés doivent donc être conçus pour améliorer la spécificité de ciblage de l'agent thérapeutique ou de l'agent de contraste transporté, tant au niveau tissulaire, que cellulaire. Pour ce faire, il est donc indispensable de prendre en compte les différents processus qui interviennent dans la biodistribution du vecteur *in vivo*.

■ **En pratique**, la maîtrise de la biodistribution des **vecteurs administrés par la voie intraveineuse** est une opération particulièrement difficile à réaliser. Pour relever ce défi, plusieurs étapes ont été franchies. Elles ont donné lieu au développement de vecteurs de première, deuxième, et troisième génération qui se différencient par une augmentation du degré de sophistication (figure **12**).

Pour comprendre la démarche suivie lors du développement de ces différentes générations de vecteurs, il est nécessaire de se rappeler que les vecteurs sont des objets artificiels, étrangers à l'organisme vivant auxquels ils sont administrés. Ceci a pour conséquence qu'ils vont éveiller les mécanismes de défense de l'organisme destinés à rejeter tout objet non reconnu comme appartenant « au soi » (particules exogènes). Ainsi, selon le tissu à cibler, le vecteur sera conçu de manière à éveiller ces mécanismes de défense ou, au contraire, à les contourner, ou à les leurrer.

Trois niveaux de pilotage pour les vecteurs destinés à la voie intraveineuse :

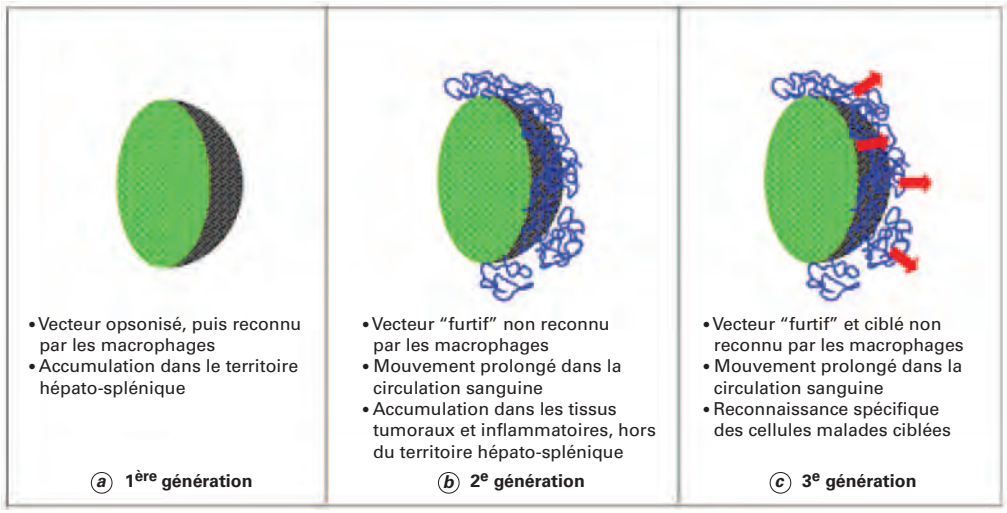
— **ciblage naturel** du territoire hépatosplénique impliquant les systèmes de défense de l'organisme destinés à éliminer les particules d'origine étrangère prises en charge par les macrophages (figure **12*a***) ;

— **ciblage passif** des tumeurs et des tissus inflammés hors du territoire hépato-splénique par des systèmes « furtifs » échappant aux mécanismes de défense de l'organisme et à la capture par les macrophages (figure **12*b***) ;

— **ciblage hautement spécifique** basé sur la reconnaissance spécifique des cellules cibles (figure **12*c***).

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.



Cet exemple est illustré avec des nanosphères. Il aurait pu être donné avec un autre type de vecteur.

Figure 12 – Schéma des différentes catégories de vecteurs pour la voie intraveineuse et principales caractéristiques de biodistribution après injection

■ Pour les **autres voies d'administration**, qui sont principalement des voies de **type muqueuses**, les développements sont moins élaborés que ceux des vecteurs destinés à la voie intraveineuse. Actuellement, le ciblage et le pilotage de ces vecteurs passent par la conception de vecteurs bioadhésifs, c'est-à-dire qui adhèrent de manière privilégiée aux constituants des muqueuses.

Trois cibles d'adhésion pour les vecteurs destinés à l'administration par des voies faisant intervenir une muqueuse :
— aux muqueuses ;
— aux muqueuses dans des régions spécifiques ;
— aux muqueuses couplée à un transport à travers l'épithélium.

2.4.1 Conception d'un vecteur de 1ère génération

Les vecteurs de première génération permettent, après administration intravasculaire, de concentrer les principes actifs dans le foie, la rate, et la moëlle osseuse. Ils présentent un **tropisme hépato-splénique (foie, rate)** qui résulte d'une capture très intense par les macrophages retrouvés en grand nombre dans ces organes.

En amont de la capture par les macrophages, c'est toute la chaîne des mécanismes de reconnaissance des particules étrangères impliquées dans la barrière de défense non spécifique de l'organisme qui est mobilisée. Concrètement, lorsque le vecteur entre en contact avec le sang, des protéines, les « opsonines », s'adsorbent à sa surface, alors que, dans le même temps, d'autres sont activées. Les phénomènes qui se produisent en cascade s'amplifient au fil du temps, et conduisent à un étiquetage du vecteur qui sera alors immédiatement reconnu par les macrophages lorsqu'il passera à proximité de ces derniers.

L'ensemble de ces mécanismes est extrêmement efficace puisque, en quelques minutes, le vecteur et le principe actif transporté se retrouvent dans les organes riches en macrophages. Ce ciblage peut être mis à profit pour améliorer l'efficacité d'antibiotiques destinés à combattre une infection intracellulaire, ou pour cibler un agent anticancéreux au niveau du foie (cas des métastases hépatiques), et réduire sa toxicité pour d'autres organes (cas de la toxicité cardiaque de la doxoribicine).

La conception de vecteurs de première génération est en général assez simple puisqu'elle ne nécessite pas d'avoir recours à des astuces pour contourner ou leurrer les mécanismes de défenses de l'organisme (figure **12*a***).

2.4.2 Conception d'un vecteur de 2e génération

La conception de vecteurs de deuxième génération a été nécessaire en vue de disposer d'objets **capables d'échapper aux systèmes de défenses de l'organisme** pour atteindre des territoires biologiques différents de ceux ciblés par les vecteurs de première génération (territoire hépato-splénique). Ce saut technologique a été réalisé grâce à l'application du concept physico-chimique de la répulsion stérique développé par l'équipe de De Gennes dès le début des années 1990 [37].

En effet, l'idée a été de créer, à la surface des vecteurs, une sorte de bouclier afin d'empêcher l'adsorption des protéines sériques en recouvrant la surface des vecteurs par des polymères très hydrophiles et flexibles comme les poly(éthylène glycol) (PEG) (figure **12*b*** [38], [39]). L'utilisation de ce polymère s'est avérée très efficace puisque les vecteurs qui en sont recouverts ont un temps de circulation dans le

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

torrent circulatoire largement augmenté, et que leur accumulation hépato-splénique est fortement réduite. De quelques minutes, le temps de demi-vie dans la circulation générale est passé à quelques heures pour les nanoparticules recouvertes de PEG, et à quelques jours pour les liposomes recouverts de PEG.

Ces vecteurs, qualifiés de « furtifs » vis-à-vis des macrophages, peuvent atteindre des tumeurs ou des foyers infectieux localisés hors du territoire hépato-splénique en raison de la perméabilité accrue de l'endothélium vasculaire de ces tissus. Même si elle ne met pas en œuvre de phénomènes de reconnaissance spécifique du vecteur par les cellules cibles, cette stratégie permet de modifier la biodistribution du principe actif en faveur d'un tissu malade. Ce ciblage permet aussi de réduire l'accumulation du principe actif dans les organes pour lesquels il est particulièrement toxique. Ces recherches ont débouché à la mise sur le marché de liposomes, Doxil®, chargés en doxorubicine un agent anticancéreux qui présente une très forte toxicité cardiaque.

En pratique, la plupart des vecteurs furtifs recouverts de PEG sont préparés avec des copolymères à block contenant un segment PEG pour les vecteurs polymères ou des dérivés lipidiques sur lesquels une chaîne de PEG a été greffée pour les vecteurs lipidiques. La durée de résidence dans le torrent circulatoire dépend, à la fois, de la longueur de la chaîne de PEG exposée à la surface du vecteur, et de sa concentration surfacique, mais aussi de la taille du vecteur et de son rayon de courbure. Concernant la longueur de la chaîne de PEG, une masse molaire de 2 000 semble être une valeur limite en deçà de laquelle l'effet de répulsion stérique ne joue plus.

Il a récemment été montré que des particules polymères furtives pouvaient aussi être obtenues en recouvrant leur surface avec des polysaccharides [49]. Dans ce cas, les chaînes de polysaccharides doivent s'organiser à la surface des nanoparticules en structure en brosse pour conférer à ces dernières un caractère « furtif ». L'incorporation de ces chaînes de polysaccharides à la surface des nanoparticules est également obtenue par utilisation de copolymères à block.

2.4.3 Conception d'un vecteur de 3e génération

Les vecteurs de troisième génération sont conçus pour interagir de manière spécifique uniquement avec les cellules malades auxquelles le principe actif est destiné. Un tel **ciblage** est rendu possible grâce à la présence de marqueurs et/ou récepteurs spécifiques à la surface des cellules à traiter.

Certains de ces marqueurs et/ou récepteurs sont maintenant bien décrits et leurs ligands ont été identifiés. Ils fonctionnent selon le modèle de reconnaissance bien connu de type « clé-serrure ». Ainsi, les ligands de ces récepteurs peuvent être utilisés pour piloter les vecteurs vers les cellules qui les portent. Dans ce but, le ligand est greffé à la surface du vecteur afin d'y être exposé et de pouvoir interagir avec le récepteur des cellules cibles lorsque le vecteur se trouve à proximité de ces dernières (figure **12*c***).

■ Les **modifications apportées à la surface des outils de vectorisation** sont délicates et subtiles. Elles nécessitent, à la fois, la mise en place de l'entité de ciblage tout en conservant les propriétés de « furtivité » du vecteur. Le succès de cette démarche dépend de l'équilibre entre ces deux propriétés. En plus de l'équilibre nécessaire à trouver entre les propriétés de furtivité et celles de ciblage, le couplage chimique d'un ligand à la surface d'un vecteur est une opération qui peut, parfois, altérer les capacités de reconnaissance moléculaire avec le récepteur. Les deux principales causes d'échec sont généralement, soit l'encombrement stérique créé à la surface du vecteur par le ligand (ie. Anticorps), réduisant les propriétés de furtivité vis-à-vis des macrophages, soit le masquage des groupements chimiques indispensables à la reconnaissance, lorsque ces derniers sont impliqués dans la fixation au vecteur.

■ **En résumé**, la conception d'un vecteur de troisième génération nécessite la construction d'édifices supramoléculaires composés :

— d'un cœur biodégradable (phospholipides ou polymères) ;

— d'une couche de polymères hydrophiles et flexibles (PEG) pour éviter la reconnaissance hépato-splénique ;

— d'un ligand de reconnaissance membranaire à l'extrémité de certaines chaînes de PEG.

■ **Concrètement**, cette stratégie de vectorisation a été appliquée avec succès à des liposomes furtifs recouverts de PEG sur lesquels un anticorps monoclonal (anticorps 34A) reconnaissant des glycoprotéines de surface exprimées au niveau luminal de l'endothélium vasculaire pulmonaire a été greffé. Lorsque ces liposomes sont chargés d'amphothéricine B, ils sont très actifs pour traiter les aspergilloses pulmonaires expérimentales [41].

Une autre construction a consisté à conjuguer le fragment Fab' d'un anticorps orienté contre le protooncogène HER2 à l'extrémité des chaînes PEG de liposomes chargés en doxorubicine. Ces liposomes adressés ont fait la preuve de leur remarquable efficacité dans des cancers expérimentaux consistant en des xénogreffes, chez la souris nude, de cellules du cancer du sein humaines hyperexprimant l'antigène HER2 [42].

■ **L'acide folique a aussi été utilisé comme ligand de reconnaissance** et couplé à la surface de nanoparticules *via* des chaînes de PEG. Ce composé est ligand du récepteur de l'acide folique exprimé de manière très sélective à la surface de certaines cellules cancéreuses (carcinomes ovariens notamment) [43]. Il a été montré que le vecteur décoré d'acide folique était capable de reconnaître son récepteur *in vitro* avec une très grande affinité ([44] [45]).

Cette stratégie présente un double avantage. Contrairement aux anticorps, l'acide folique est une petite molécule. Lorsqu'elle est greffée à la surface d'un vecteur, elle n'induit pas d'encombrement excessif et ne masque pas l'effet de répulsion stérique des protéines sériques par les chaînes de PEG. Le deuxième avantage est apporté par le fait que le complexe acide folique/récepteur de l'acide folique est internalisé dans les cellules par endocytose dès qu'il est formé. Ainsi, le complexe vecteur-acide folique récepteur se retrouve dans les endosomes des cellules cibles, c'est-à-dire à l'intérieure des cellules. Mieux, à l'intérieur des endosomes, le ligand est libéré dans le cytoplasme cellulaire pour permettre le recyclage du récepteur à la surface de la membrane cellulaire.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Cette méthode de ciblage ouvre donc des perspectives particulièrement intéressantes puisqu'elle permet de délivrer des principes actifs dans le cytoplasme des cellules malades et, en particulier, des acides nucléiques, ainsi que leurs dérivés.

■ **Au stade actuel des développements**, il apparaît que la maîtrise de la biodistribution d'un principe actif associé à un vecteur administré par la voie intraveineuse passe par la conception de systèmes à propriété de surface maîtrisée. Ceci passe par le développement de nouvelles méthodes de synthèse. Des approches basées sur le biomimétisme, qui visent à créer des vecteurs dont la surface imite celle des cellules rencontrées dans l'organisme, sont également à l'étude dans les laboratoires de recherche [46].

(3) La **biodisponibilité** d'un principe actif est un paramètre qui décrit une propriété pharmacocinétique de ce principe actif. Elle correspond à la proportion de la quantité de principe actif qui va effectivement agir par rapport à la quantité qui a été administrée.

2.4.4 Conception de vecteurs bioadhésifs

■ Plusieurs voies d'administration des principes actifs impliquent l'**absorption à travers une muqueuse.** C'est le cas, par exemple, des voies d'administration orale, nasale, pulmonaire, oculaire, ou vaginale. Avant même que le phénomène d'absorption n'intervienne, il est nécessaire que la forme d'administration du principe actif interagisse avec la muqueuse afin de favoriser son absorption à travers la couche de cellules jointives qui constitue l'épithélium de la muqueuse [15]. La conception de vecteurs pour ces voies d'administration doit, en général, répondre à plusieurs exigences. En effet, ces voies muqueuses sont des portes d'entrées dans l'organisme excessivement sélectives. Elles constituent aussi une barrière physique et chimique destinée à protéger l'organisme de l'entrée d'agents pathogènes ou toxiques.

■ **Les outils de vectorisation utilisés pour la délivrance de principes actifs par ces voies** doivent :

— être capables de protéger la molécule active des mécanismes de dégradation chimiques et biochimiques existants au niveau de ces barrières ;

— pouvoir interagir avec le mucus qui recouvre l'épithélium afin d' augmenter le temps de résidence du vecteur à proximité du site d'absorption du principe actif ;

— assurer éventuellement le transport du principe actif à travers l'épithélium, pour atteindre la circulation générale ou des tissus spécifiques dans le cas de traitements locaux (par exemple au niveau oculaire).

Pour une meilleure protection du principe actif contre la dégradation, il est recommandé de privilégier un mode d'association du principe actif qui permette de le piéger à l'intérieur de la nanostructure du vecteur, plutôt que de l'adsorber à la surface. Par exemple, les systèmes de type nanocapsules sont efficaces pour la protection des peptides/protéines et acides nucléiques contre la dégradation dans les milieux digestifs.

■ **L'interaction avec le mucus** pourra être ajustée grâce aux propriétés de bioadhésion produites par la surface des vecteurs avec l'aide de polymères tels les polysaccharides N-acétylés comme le chitosane, les polyanhydrides ou les pluronics (copolymères de PEG-poly(propylène glycol)) [47].

Comme le mucus présent à la surface de l'épithélium forme une sorte de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de macromolécules gonflées d'eau, la vitesse d'élimination des vecteurs du mucus dépendra aussi de la taille de ces derniers. Ainsi, il a été montré que des nanoparticules de petit diamètre pénètraient plus facilement dans le mucus et que leur élimination de la couche de mucus était ralentie par rapport à des particules plus grosses [15].

Les stratégies décrites ci-dessus permettent donc d'augmenter le temps de contact du principe actif vectorisé avec la muqueuse, ce qui s'accompagne généralement d'une augmentation de la **biodisponibilité (3)**. La spécificité du ciblage de sites d'absorption au niveau de la muqueuse digestive peut également être améliorée en greffant des lectines à la surface de nanoparticules. Celles-ci sont choisies pour reconnaître spécifiquement des résidus glucidiques localisés dans certaines zones bien définies de la muqueuse.

■ Si les idées sur la conception de vecteurs capables de protéger un principe actif au niveau d'une muqueuse et d'y augmenter le temps de résidence sont déjà bien avancées, la **conception de systèmes permettant de transporter un principe actif à travers un épithélium** reste encore problématique et de nombreux verrous restent à lever. Dans l'état actuel des connaissances, il est clairement établi que des objets issus des nanotechnologies peuvent être absorbés au niveau de la muqueuse digestive et que l'absorption est d'autant plus rapide que les systèmes sont de petite taille.

Concernant les nanoparticules polymères, un consensus semble, cependant, établi pour considérer que ce passage est probablement limité et qu'il ne représente qu'une très faible proportion de la quantité de particules administrées. Par ailleurs, les mécanismes de passage ne sont pas tous élucidés. Des travaux sont encore nécessaires pour affiner la conception de ces vecteurs.

2.5 Caractérisation des vecteurs

Avant de pouvoir être utilisés *in vivo*, les vecteurs doivent être purifiés et caractérisés sur les **plans physico-chimiques**, **biopharmaceutiques**, et **pharmacologiques**.

■ **Les étapes de purification** auront pour objectif de débarrasser la préparation de tous les composants utilisés lors de la synthèse et qui n'entrent pas dans la composition chimique du vecteur. Cette étape de purification peut être réalisée par la mise en œuvre de méthodes basées sur l'ultracentrifugation, la filtration tangentielle, ou la chromatographie d'exclusion stérique.

Ces méthodes permettent aussi de séparer le principe actif associé au vecteur de celui resté libre dans le milieu de dispersion. Un dosage du principe actif associé au vecteur, ou libre, permettra de déterminer le **rendement d'association du principe actif au vecteur** et le **taux de charge du vecteur**. Le taux de charge du vecteur en médicament est une donnée importante à connaître puisqu'elle conditionne la dose de nanovecteur à administrer au patient en vue d'obtenir un effet pharmacologique (voir encadré **4**).

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Encadré 4 - Quelques définitions

- **Rendement d'association du principe actif au vecteur**

Le **rendement d'association du principe actif au vecteur** correspond au rapport entre la quantité de principe actif associée au vecteur et la quantité totale de principe actif mise en œuvre lors de la préparation de la formulation. Un rendement d'association de 1 signifie que la totalité du principe actif mis en œuvre a été associé au vecteur. Par opposition, plus cette valeur se rapproche de 0, moins le principe actif sera associé au vecteur.

- **Taux de charge en principe actif du vecteur**

Le **taux de charge** correspond à la quantité de principe actif associée au vecteur, exprimée en mg par gramme de vecteur.

- **Concentration en vecteur**

La **concentration en vecteur** dans la suspension est généralement exprimée en mg de polymère/ml, dans le cas de vecteurs polymères, et en mg ou mmol de lipides/ml dans le cas de vecteurs de nature lipidiques.

■ **Les caractérisations physico-chimiques** des vecteurs incluent la mesure de leur taille et de leur distribution, une évaluation de leur structure et morphologie, et une caractérisation de leurs propriétés de surface comme le potentiel zéta (qui permet d'évaluer la charge électrostatique des particules), ou l'hydrophilie de surface (mesurée par chromatographie d'interaction hydrophobe). Les mesures de tailles et de potentiel zéta peuvent être réalisées à l'aide d'appareils de mesure commercialisés utilisant différents principes de la diffusion de lumière.

La morphologie et la structure fine des vecteurs peuvent être évaluées par des méthodes de microscopie électronique comme la microscopie électronique à transmission, éventuellement couplée à une technique de cryofracture, la cryomicroscopie, ou la microscopie électronique à balayage. Les techniques de microscopie à force atomique peuvent également être utilisées. Les techniques de diffractions de rayons X peuvent, quant à elles, apporter des informations complémentaires concernant l'organisation des couches de copolymères et de lipides dans le cas, respectivement, des polymersomes et des liposomes.

■ **Les études biopharmaceutiques** ont notamment pour objet :

— de déterminer la stabilité du principe actif associé au vecteur dans les milieux biologiques ;

— d'évaluer la cinétique de libération du principe actif à partir de la forme vectorisée ;

— de déterminer son absorption sur des modèles de culture de cellules (ie.caco2), ainsi que son devenir dans l'organisme après administration.

La pharmacocinétique du principe actif vectorisé, sa biodisponibilité pour le tissu cible, et sa toxicité sont donc autant de paramètres qui feront l'objet d'études approfondies. Pour réaliser ces études il sera nécessaire de disposer de méthodes analytiques sensibles et adaptées au dosage de la molécule active (par exemple la chromatographie liquide haute performance couplée à des méthodes de détection spécifiques).

■ **La pharmacologie expérimentale** permettra d'évaluer l'efficacité thérapeutique des molécules vectorisées, d'abord *in vitro*, puis sur des modèles animaux. L'efficacité du traitement réalisé avec la forme vectorisée du principe actif sera ainsi comparée à celle d'un traitement réalisé avec une forme galénique traditionnelle du même principe actif pour en évaluer le réel bénéfice.

Ces études sont nécessaires, mais généralement très longues. Elles doivent être effectuées selon des règles précises pour que ces essais pré-cliniques soient validés auprès des autorités de santé et autorisent d'entreprendre ultérieurement les essais cliniques chez l'homme.

3. Applications

3.1 Outils pour la thérapie

■ Le champ des applications des nanotechnologies en **thérapeutique** est particulièrement vaste [8]. Il couvre la grande majorité des **maladies sévères** comme les **cancers, les infections sévères d'origine bactérienne, virale ou parasitaire, les maladies métaboliques** (diabète, ostéoporose), **auto-immunes, inflammatoires et neuro-dégénératives**. La grande majorité des applications concerne les méthodes de traitement curatif, mais les nanotechnologies peuvent également être utilisées dans le contexte **d'approches vaccinales**.

Tous les traitements ne justifient pas d'avoir recours aux techniques de vectorisation. L'élaboration d'un vecteur et son application dans un but thérapeutique peut-être envisagée lorsque le principe actif présente des difficultés pour être administré sous une forme galénique conventionnelle (injectable, comprimé, ou gélule, par exemple).

■ Actuellement, le recours aux vecteurs est entrepris pour **trois catégories de principes** actifs.

- Ceux responsables **d'effets secondaires sévères** et pour lesquels une meilleure maîtrise de la biodistribution (en améliorant la spécificité d'action vis-à-vis des cellules malades) représente une valeur ajoutée importante. La performance du traitement peut ainsi être nettement améliorée en administrant des doses plus fortes du principe actif vectorisé (puisque moins toxiques), ou plus faibles (puisque mieux ciblées) selon le cas.

Parmi les molécules concernées, on trouve, principalement les agents anticancéreux (doxorubicine) et anti-infectieux (amphothericine B, saquinavir) qui sont utilisés dans le traitement de pathologies particulièrement sévères [48]. Ce sont généralement des petites molécules qui peuvent être hydrosolubles, amphiphiles, ou liposolubles. L'application du concept de vectorisation à ces composés a abouti à la commercialisation de liposomes d'amphotéricine B (Ambisome®), et de doxorubicine (doxil®) appliqués respectivement au traitement des infections fungiques et des cancers. Des nanoparticules de poly(cyanoacrylate d'alkyle) chargées en doxorubicine, système

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Transdrug®, font aujourd'hui l'objet d'essais clinique en Europe pour le traitement des hépatocarcinomes résistants, une forme de tumeur du foie pour laquelle il n'existe actuellement aucun traitement et dont le pronostic est très sévère.

- Les deuxièmes sont des **molécules de nouvelle génération (peptides/protéines et acides nucléiques**) issues ou non des biotechnologies et qui sont **caractérisées par une forte instabilité dans les milieux biologiques**. Par ailleurs, ces macromolécules très hydrophiles diffusent mal à travers les barrières biologiques comme les muqueuses et les membranes cellulaires. Leur association à un vecteur est donc nécessaire, d'une part pour les protéger de la dégradation et, d'autre part, pour leur permettre d'atteindre leur cible biologique qui est le plus souvent localisée au niveau intracellulaire (noyau ou cytoplasme).

Un des grands espoirs concerne l'utilisation des nanotechnologies pour permettre l'administration orale de peptides comme l'insuline ou la calcitonine. Actuellement, ces molécules, indispensables au traitement du diabète et de l'ostéoporose, doivent être administrées sous forme d'injectable. De nombreux nanosystèmes ont donc été proposés pour permettre l'administration de l'insuline par la voie orale. Les nanocapsules, tout comme les liposomes stabilisés par des polymères, assurent une bonne protection de ce principe actif contre la dégradation dans les milieux digestifs. En revanche, les problèmes liés au transport à travers la muqueuse intestinale restent encore non résolus et nécessitent d'améliorer les systèmes vecteurs existants.

L'administration des acides nucléiques (ADN pour la thérapie génique ou oligonucléotides antisenses et siRNA pour la régulation de l'expression génique) constitue un autre défi important. Des résultats prometteurs obtenus *in vitro* sur culture de cellules et *in vivo* chez l'animal ont fait la preuve que l'utilisation de vecteurs synthétiques pouvait promouvoir la transfection de gènes ou de leurs fragments synthétiques (oligonucléotides antisens et siRNA) au niveau intracellulaire [49].

Il est intéressant de noter que les traitements expérimentaux impliquant des acides nucléiques font l'objet d'un développement particulièrement rapide depuis que les nanotechnologies ont démontré leur capacité de protection et de transport de ces molécules dans l'organisme. De nombreux essais cliniques sont déjà en cours, alors que ces molécules sont apparues il y a à peine une vingtaine d'année.

- Enfin, la dernière catégorie de principes actifs concernés par les nanotechnologies correspond à des **molécules très difficiles à solubiliser**. Ces molécules, également de nouvelle génération, ont généralement un très fort potentiel thérapeutique. Elles sont issues de la chimie combinatoire qui vise à optimiser l'activité d'un composé en synthétisant une collection de molécules filles afin d'identifier celles qui présentent la meilleure activité biologique vis-à-vis d'une cible thérapeutique donnée (« screening haut débit »). L'association de ces molécules à un transporteur issu des nanotechnologies permet d'en améliorer la biodisponibilité en augmentant sensiblement leur dissolution dans les milieux biologiques.

Deux phénomènes contribuent à cet effet, l'état ultra-dispersé de la forme d'administration, d'une part, et la surface d'échange considérable développée entre le vecteur et le milieu extérieur. Nous retrouverons dans cette catégorie des anti-inflammatoires comme l'indométhacine, des anticancéreux comme le paclitaxel, et des antiviraux comme le saquinavir pour lesquels l'administration par la voie orale représente un enjeu considérable.

Pour ces molécules, un autre intérêt de disposer de formes issues des nanotechnologies est de pouvoir s'affranchir de l'addition d'agents de solubilisation qui peuvent être à l'origine d'effets secondaires particulièrement sévères. C'est le cas du Crémophore, un agent tensioactif, utilisé pour solubiliser le paclitaxel dans les formulations injectables de cet agent anticancéreux. Pour réduire l'incidence des effets indésirables liés au Crémophore, les patients doivent même recevoir une prémédication. Un nouveau médicament, l'Abraxane®, a récemment été commercialisé aux USA dans lequel, le paclitaxel est incorporé dans des nanoparticules d'albumine, ce qui permet d'éviter l'utilisation du Crémophore. L'utilisation de ce médicament présente un double bénéfice puisque l'excipient responsable des effets indésirables a été retiré de la préparation, et la prémédication administrée aux patients n'est plus nécessaire.

■ Les **applications vaccinales** des nanotechnologies résultent de la capacité de ces systèmes à mieux présenter les antigènes aux cellules immunitaires. De tels systèmes peuvent être conçus sur le modèle des enveloppes extérieures des virus. Ainsi, les Virosomes® qui sont des petits liposomes, dont la membrane phospholipidique est enrichie de protéines antigéniques, ont abouti à la mise sur le marché de vaccins contre la grippe (Inflexal®) et l'hépatite (Epaxal®).

Un autre système, en cours d'étude, est obtenu par la reconstitution d'une capside artificielle à l'aide de protéines virales recombinantes. Ce sont les « *Virus Like Particle* » ou VLP. Des protéines antigéniques peuvent être incorporées entre les protéines de la capside artificielle. Les ISCOM® (*immuno stimulating complex*) consistant en des agrégats de saponine de taille nanométrique sont d'autres systèmes nanoparticulaires proposés pour présenter des antigènes au système immunitaire *in vivo*. Ils sont utilisés en médecine vétérinaire pour la vaccination des bovins et des chevaux. En médecine humaine, ils sont en cours de développement pour la vaccination contre les infections par le virus du HIV.

■ Il est important de noter que la **nature des principes actifs concernés par ces technologies est extrêmement variée**. Cela explique le nombre important de méthodes et de systèmes de vectorisation qui ont été proposés pour répondre à des problèmes spécifiques d'encapsulation, définis par la nature des différentes molécules à convoyer *in vivo*. Pratiquement, l'association des principes actifs aux vecteurs peut être envisagée en utilisant plusieurs approches (figure **13**). La molécule active peut être piégée dans le cœur du vecteur grâce aux interactions hydrophobes ou ioniques avec le/les matériaux constitutifs de ce vecteur. Elle peut être encapsulée dans le cœur

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

aqueux d'une nanocapsule ou d'un polymersome. Elle peut être piégée dans le cœur huileux d'une nanocapsule ou dans les bicouches lipidiques des liposomes, elle peut encore être associée à la surface d'un vecteur par des interactions de type ioniques (figure **13**).

Il est à noter que le recours à certains artifices peut parfois être nécessaire afin de permettre la rétention d'un principe actif de faible masse molaire au sein d'un vecteur.

Par **exemple**, l'encapsulation d'analogues nucléosidiques antiviraux (ie. AZT-triphosphate) dans des nanocapsules de poly(cyanoacrylate d'alkyle) à cœur aqueux a été obtenue grâce à la co-encapsulation d'un polycation.

Dans cet exemple, le groupement phosphate chargé négativement de la petite molécule de principe actif interagit avec le polycation dont la masse molaire est trop grande pour diffuser à travers la membrane polymère qui forme la paroi des nanocapsules. Grâce à cette astuce, la petite molécule reste piégée dans la nanocapsule jusqu'à ce que la biodégradation de la paroi polymère entraîne la libération du composé actif au niveau du site d'action (intracellulaire).

Le tableau **2** donne quelques exemples du mode d'association de molécules actives appartenant aux différentes catégories de principes actifs identifiées plus haut.

3.2 Outils pour le diagnostic

Dans les **méthodes de diagnostic par imagerie médicale**, le recours à des produits de contraste permet de faciliter la lecture des images obtenues. En effet, le diagnostic sera d'autant plus pertinent que la qualité des images produites par les méthodes d'imagerie médicale à notre disposition seront de bonne qualité, c'est-à-dire présenteront un **contraste** maximal donné par les différents tissus, avec une très grande **résolution spatiale**.

Chaque technique dispose d'agents de contraste qui lui sont spécifiques. Les nouveaux agents de contraste issus des nanotechnologies concernent différentes méthodes d'imagerie : l'imagerie par résonnance magnétique (IRM), la scintigraphie, l'échographie, et la photonique. Ils sont principalement destinés à faciliter le diagnostic des tumeurs dans le cas des cancers.

■ **Deux types de produits de contrastes issus des nanotechnologies** ont été proposés pour le diagnostic *in vivo* et l'imagerie médicale [50], [51].

- Les premiers sont obtenus par une simple opération de **formulation**, dans des nanosystèmes, **d'agents de contraste déjà existants**.

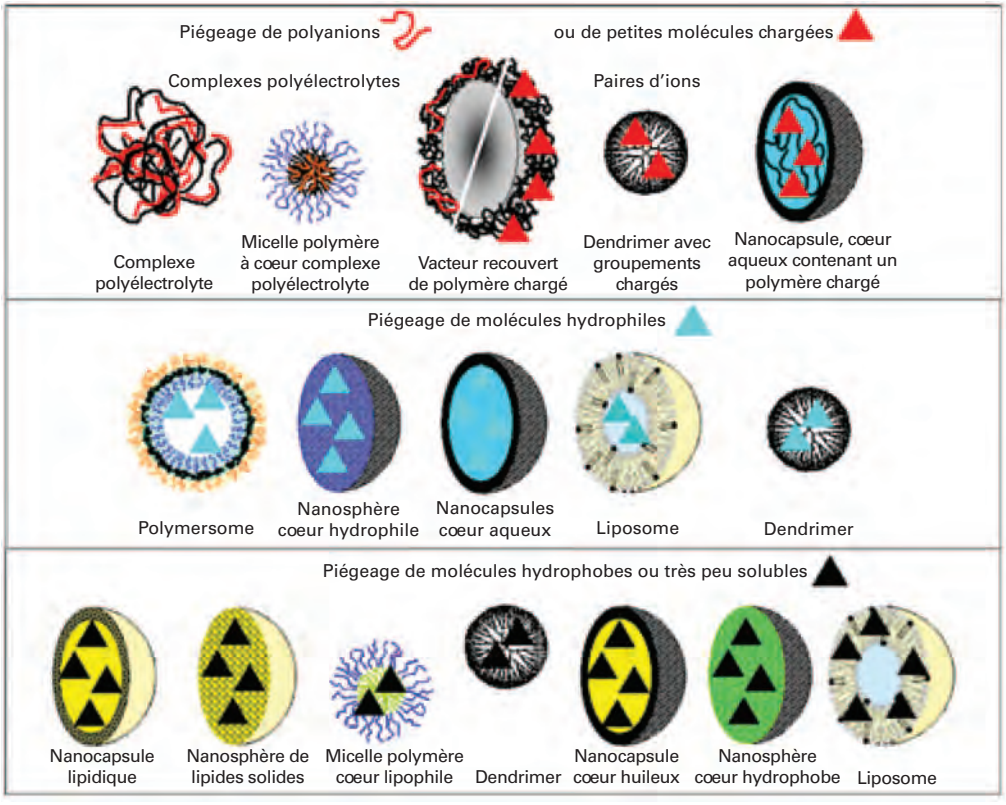


Figure 13 – Schéma illustrant les différents modes d'association des principes actifs aux vecteurs

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Tableau 2 – Exemples de modes d'association de quelques molécules avec des vecteurs.

Principes actifs Maladie		Principales caractéristiques	Exemples de modes d'association à un vecteur Noms de médicaments utilisés chez l'homme
Petites molécules	**Doxorubicine** Cancer	• **Hydrophile** • **Soluble en milieu aqueux acide**	• **Piégeage / nanosphères de PACA** Transdrug® (1) • **Piégeage / cœur aqueux des liposomes** Doxil®
	Paclitaxel Cancer	• **Insoluble**	• **Piégeage / nanosphères d'albumine** Abraxane® • **Piégeage / dendrimers, micelles polymères, nanocapsules lipidiques...**
	Amphotéricine B Infections	• **Amphiphile** • **Insoluble**	• **Piégeage / liposomes** Ambisome® • **Piégeage / cœur huileux de nanocapsules de PCL**
Molécules issues des biotechnologies	**Insuline** Diabète	• **Peptide très hydrophile** • **Macromolécule MM 6000**	• **Piégeage / cœur huileux de nanocapsules de PACA** • **Piégeage / cœur aqueux de nanocapsules de PACA**
	Oligonucléotides : antisens et siRNA Cancer	• **Acide nucléique très hydrophile** • **Macromolécule de type polyanion 15 à 30 acides nucléiques**	• **Piégeage / cœur aqueux de nanocapsules de PACA** • **Association par formation de complexes poly(électrolyte) dans le cœur de micelles polymères ou à la surface de différents vecteurs recouverts de polycations**

Ce tableau n'a pas pour objectif d'être exhaustif, il ne rassemble que quelques exemples. Les caractéristiques physicochimiques des molécules retenues ici sont représentatives de celles des principes actifs concernés par les techniques de vectorisation qui font appel aux nanotechnologies.

(1) Essais cliniques en cours

C'est le cas des complexes de gadolinium III. Ces composés ont des propriétés paramagnétiques qui modifient les vitesses de relaxation des protons des molécules d'eau qui les entourent lorsqu'elles sont soumises à l'action d'un champ magnétique. Les modifications locales des vitesses de relaxation des protons peuvent être mises en évidence grâce à l'IRM. Le confinement des complexes de gadolinium dans des nano-objets permet d'amplifier l'effet paramagnétique à l'origine du contraste au voisinage immédiat de l'objet.

En utilisant cette approche, le signal recueilli par l'appareil IRM est de bien meilleure qualité. En effet, deux phénomènes concourent à l'amplification du signal au niveau des tissus malades : l'accumulation de l'agent de contraste dans le tissu pathologique, et sa concentration élevée dans le nanovecteur. Ainsi, différents complexes de gadolinium ont été associés à des liposomes, des dendrimères, des micelles polymères, des nanocapsules lipidiques, ou encore à des nanoparticules polymères.

De la même manière, les agents de contrastes utilisés en Gamma-scintigraphie et contenant de l'indium 111 (^{111}In) peuvent être formulés sous forme de micelles polymères, de dendrimères, ou piégés dans des liposomes dans le but d'améliorer la qualité des images grâce à une meilleure maîtrise de l'accumulation des radioéléments dans les tissus cibles.

La plupart des approches utilisées pour charger les vecteurs en agent de contraste sont basées sur l'encapsulation du complexe contenant l'agent de contraste. Une autre approche consiste à préparer un vecteur dont le matériau est capable de former lui-même des complexes avec l'ion utilisé pour amplifier le contraste recherché en IRM, ou en gamma scintigraphie. Dans ce cas, les constituants des nano-objets sont des polymères comportant plusieurs sites de complexation pour l'agent de contraste.

• Le deuxième type d'agents de contraste découle de l'apparition de **nouvelles propriétés propres aux matériaux lorsqu'ils présentent une taille nanométrique** [50]. De tels agents de contraste sont principalement représentés par les **particules d'oxyde de fer douées de propriétés paramagnétiques et super-paramagnétiques** qui peuvent être utilisées en **IRM** [51].

Le diamètre de ces particules est compris entre 50 et 500 nm pour les **particules d'oxyde de fer** de type super-paramagnétique (SPIO), tandis que

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

le diamètre est inférieur à 50 nm pour les particules d'oxyde de fer de type paramagnétique ultra petites (USPIO). Ces particules sont obtenues par des méthodes de précipitation réalisées dans des conditions contrôlées. Elles sont généralement stabilisées par des composés macromoléculaires adsorbés ou greffés en surface.

Pour les applications en imagerie, les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être utilisées telles que (comme dans les formulations commerciales d'Endorem® ou de Sinerem®), ou elles sont incorporées dans d'autres vecteurs comme des liposomes, ou des nanoparticules pour formuler un agent de contraste plus élaboré doté, par exemple, de fonctionnalités de reconnaissance. En général, l'incorporation des particules d'oxyde de fer dans un vecteur de plus grande dimension permet de renforcer d'avantage l'effet paramagnétique, donc le contraste des tissus dans lesquels elles s'accumulent. Ces agents de contraste sont particulièrement performants. En clinique, ils permettent d'améliorer de manière spectaculaire le contraste et la résolution des images obtenues par IRM. Par exemple, l'emploi des nanoparticules d'oxyde de fer pour le diagnostic des tumeurs hépatiques permet la détection par IRM de nodules d'un diamètre de seulement 2 mm.

Cette avancée technique est importante lorsque l'on sait que les chances de succès des traitements mis en œuvre pour les cancers sont très nettement améliorées lorsqu'ils sont mis en place précocement dans le développement de la maladie. Il est donc important de pouvoir détecter des tumeurs de très petites dimensions.

Outre les particules d'oxyde de fer douées de propriétés para et super-paramagnétiques, les ***quantums dots*** qui présentent de remarquables propriétés de fluorescence (très forte luminescence et luminescence photo-stable) sont d'autres agents de contraste de nature nanoparticulaire (7 à 15 nm de diamètre) ([52], [53]). Ce sont des nanocristaux semiconducteurs enrobés qui sont utilisés dans les **techniques** récentes **d'imagerie photoniques,** basées sur des mesures de fluorescences réalisées *in vivo* sur l'animal entier.

L'ingénierie des propriétés de surface des *quantums dots* permet d'obtenir des objets présentant une très grande spécificité de reconnaissance cellulaire. Ces objets sont adaptés pour repérer des cellules bien spécifiques, même si elles sont enfouies profondément dans les tissus.

Cependant, s'ils sont intéressants pour les applications qu'ils ouvrent en imagerie du petit animal (par exemple, pour documenter l'activité d'un médicament au niveau pré-clinique), il ne faut pas perdre de vue que **les données concernant la toxicité des *quantums dots* sont contradictoires et**, que dans l'état actuel des connaissances, ils ne peuvent pas encore faire l'objet de développements pour des applications chez l'homme.

Il est à noter que ces techniques d'imageries *in vivo*, par photo-imagerie de fluorescence, sont très récentes et que le développement d'agents de contraste adaptés à la mise en œuvre de ces méthodes en est encore à son début.

Les **méthodes d'imageries par ultrasons** peuvent également bénéficier des nanotechnologies. L'idée est de piéger, dans un transporteur pouvant être administré *in vivo*, un milieu qui présente des propriétés échogènes très différentes de celles des tissus rencontrés dans l'organisme vivant [54].

Le contraste donné par le tissu, dans lequel le transporteur s'accumule, sera ainsi très différent de celui des autres tissus de l'organisme.

Un produit de contraste, AI-700, basé sur la technologie des nanobulles de gaz, piégées dans une matrice poreuse de polymère de diamètre final voisin du micromètre, est en cours de développement et des essais cliniques sont réalisés dans le domaine de l'échographie cardiaque [55]. Les particules de ce produit de contraste présentent une structure très similaire à celle d'une éponge. Les différentes cavités qui constituent la particule sont remplies d'un gaz de perfluorocarbone, le décafluorobutane, et les parois qui délimitent les cavités sont constituées d'un mélange de poly(acide lactique) et d'un phospholipide, le 1,2-diarachidoyl-sn-glycérol-3-phosphocholine.

Il peut être intéressant de signaler que la précision des appareils d'échographie modernes permet de détecter individuellement des particules d'agent de contraste pour échographie, d'un diamètre aussi petit que 2 à 3 µm. Les technologies d'imagerie par échographie sont en pleine évolution et l'arrivée d'agents de contraste basés sur des nanobulles de gaz piégées dans des particules stables de très faible diamètre, voisin du micromètre, amène à de nouvelles perspectives de développement, tant sur l'amélioration des contrastes, que sur celui de la résolution.

Les récentes techniques de ciblage des nanobulles suggèrent qu'avec un tel pouvoir de résolution, les méthodes d'échographie permettront de détecter dans un tissu la présence d'une cellule cancéreuse ayant été marquée par reconnaissance spécifique par l'agent de contraste (voir un résumé dans l'encadré **6**).

Encadré 6 - Techniques d'imagerie appliquant des nanotechnologies

- **Imagerie par résonance magnétique (IRM)** :

Substances à propriétés para ou super paramagnétiques : complexes de gadolinium associés à des vecteurs, particules d'oxydes de fer paramagnétiques, et super paramagnétiques.

- **Imagerie par scintigraphie** :

Radioéléments de type émetteurs gamma : complexes de l'isotope 111 de l'indium (^{111}In) associés à des vecteurs.

- **Imagerie photonique** :

Quantum dot : nanocristaux semiconducteurs fluorescents.

- **Imagerie par échographie** :

Nanobulles de gaz piégées dans des particules de diamètre submicronique ou inférieur à quelques micromètres.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

4. Conclusion

Les recherches menées à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie ont abouti à la conception des systèmes de vectorisation submicroniques capables de transporter *in vivo* des molécules biologiquement actives, ou des agents de contrastes au plus près de leur cible (tissulaire, cellulaire ou, même, moléculaire). Bien que futuristes, les avancées réalisées avec ces systèmes dans le domaine de la thérapie ont dépassé le stade de la simple curiosité de laboratoire puisqu'elles ont déjà donné lieu à la mise sur le marché de nouveaux médicaments pour le traitement de cancers et de certaines maladies infectieuses.

Le succès apporté par les méthodes d'administration des principes actifs à l'aide des nanotechnologies peut être expliqué par une rupture par rapport aux méthodes classiques d'administration des molécules actives. En effet, ces technologies apportent les outils parfaitement adaptés pour effectuer les sauts technologiques qu'il était nécessaire de réaliser pour administrer des molécules d'intérêt thérapeutique de nouvelles générations présentant des difficultés majeures pour leur administration *in vivo*.

Dans le domaine de l'imagerie médicale par IRM, scintigraphie et échographie, les nouveaux agents de contrastes issus de ces technologies offrent des perspectives immenses pour l'amélioration de ces techniques utilisées dans le diagnostic. Des produits de contraste destinés à l'IRM sont déjà sur le marché depuis plus d'une dizaine d'année. La découverte récente des *quantums dots* ouvre la voie pour développer de nouvelles techniques d'imagerie basées sur la photonique.

Nous pouvons remarquer que les développements de ces technologies pour des applications dans le domaine de la santé sont excessivement rapides. Ils sont accompagnés d'une évolution accélérée du passage du concept à la réalité de l'application. Une part de ces développements rapides peut être attribuée à la flexibilité qu'offrent ces technologies. En effet, il est possible de modifier et d'adapter les systèmes pour ajuster leurs propriétés aux plus près de celles répondant aux exigences des pathologies auxquels ils sont destinés. Dans ce contexte, il peut être souligné que les polymères prennent une place de plus en plus importante car il est théoriquement possible de les doter de fonctionnalités remarquables grâce à la parfaite maîtrise de leur synthèse.

Les nanotechnologies présentées dans ce dossier constituent une base pour aller plus loin. De nouvelles innovations sont déjà bien avancées. Elles n'ont pas été traitées dans ce dossier. Parmi les innovations les plus ambitieuses, citons le souhait de développer des nanotechnologies plurifonctionnelles. Certains imaginent maintenant de combiner dans un objet unique un agent de diagnostic et un agent thérapeutique capables d'être libérés sur commande au niveau de la cible biologique. Les études pour réaliser ce système du futur sont déjà bien avancées [56].

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre Français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. — © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Nanotechnologies pour la thérapeutique et le diagnostic

par **Christine VAUTHIER**
Directeur de recherche au CNRS
Chercheur au laboratoire de Physicochimie-pharmacotechnie et biopharmacie, UMR CNRS 8612, faculté de Pharmacie à Chatenay-Malabry

et **Patrick COUVREUR**
Professeur à l'université de Paris Sud
Directeur du laboratoire de Physicochimie-pharmacotechnie et biopharmacie, UMR CNRS 8612, faculté de Pharmacie à Chatenay-Malabry

Bibliographie

À lire également dans nos bases

[1] CHANDEZON (F.) et REISS (P.). – *Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents*. [Doc. RE 22], Recherche 10 - 2004.

[2] COSTA (P.). – *Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies*. [Doc. RE 56], Recherche 10 - 2006.

Sources bibliographiques

[3] BANGHAM (A.D.), STANDISH (M.M.) et WATKINS (J.C.). – *Diffusion of univalent ions across the lamellae of swollen phospholipids*. J. Mol. Biol., *13*, 238-52, Elsevier, 1965.

[4] COUVREUR (P.), KANTE (B.), ROLAND (M.), GUIOT (P.), BAUDHUIN (P.) et SPEISER (P.). – *Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysosomotropic carriers : preparation, morphological and sorptive properties*. J. Pharm. Pharmacol., *31*, 331-2, Pharmaceutical Press, 1979.

[5] HARTMANN (K.B.) et WILSON (L.J.). – *Carbon nanostructures for a high performance platform for MR molecular imaging*. Adv. Exp. Med. Biol., 620 : 74-84, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2007.

[6] SON (S.J.), BAI (X.) et LEE (S.B.). – *Inorganic hollow nanoparticles and nanotubes in nanomedicine Part 2 : Imaging, diagnostic, and therapeutic applications*. Drug Discov. Today, ; *12*(15-16) : 657-63. Elsevier, Août 2007.

[7] BAKRY (R.), VALLANT (R.M.), NAJAM-UL-HAQ (M.), RAINER (M.), SZABO (Z.), HUCK (C.W.) et BONN (G.K.). – *Medicinal applications of fullerenes*. Int. J. Nanomedicine ; *2* (4) : 639-49. Review. Dove Medical Press, 2007.

[8] DANIEL (J.C.) et PICHOT (C.). – *Les latex synthétiques. Elaboration-Propriétés-Applications*. Lavoisier, 1320 p., 2006.

[9] VAUTHIER (C.), BOCHOT (A.) et COUVREUR (P.). – *Vers une nouvelle galénique*. Biofutur 240, 22-5, Lavoisiers, janvier 2004.

[10] COUVREUR (P.). – *Nanotechnologies et nouveaux médicaments*. Université de tous les savoirs : Les Nouvelles Thérapies. Y. Michaud Directeur de la collection, Odile Jacob, Vol. 15, Novembre 2004.

[11] COUVREUR (P.) et VAUTHIER (C.). – *Nanotechnology : intelligent design to treat complex disease*. Pharm. Res., *23*, 1417-50, Springer, Juillet 2006.

[12] LAURIN (A.), FLORE (C.), THOMAS (A.) et BRASSEUR (R.). – *Les liposomes : descriptions, fabrication et applications*. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., *8*, 163 – 76, Les Presses Agronomiques de Gembloux, 2004.

[13] QIU (L.Q.) et BAE (Y.H.). – *Polymer architecture and drug delivery*. Pharm Res. *23*, 1-30, Spinger, Janvier 2006.

[14] VAUTHIER (C.) et COUVREUR (P.). – *Nanoparticules de polymères : vecteurs de principes actifs à visée thérapeutique*. Dans « Les latex synthétiques. Elaboration-Propriétés-Applications ». Editeurs : Daniel (J.C.) et Pichot (C.). Lavoisier, 2006, Chap 41, pp. 1156-1176.

[15] PONCHEL (G.) et IRACHE (J.). – *Specific and non-specific bioadhesive particulate systems for oral delivery to the gastrointestinal tract*. Adv. Drug Deliv. Rev., *34*, n° 2-3, 191-219, Elsevier, Décembre 1998.

[16] COUVREUR (C.), STELLA (B.), HARIVARDHAN REDDY (L.), HILLAIREAU (H.), DUBERNET (C.), DESMAELE (D.), LEPETRE-MOUELHI (S.), ROCCO (F.), DEREUDDRE-BOSQUET (N.), CLAYETTE (P.), ROSILIO (V.), MARSAUD (V.), RENOIR (M.) et CATTEL (L.). – *Squalenoyl nanomedicines as potential therapeutics*. Nano Letters, *6*, 2544-8, American Chemical Society, Novembre 2006.

[17] HENDERSON (I.C.) et BHATIA (V.). – *Nab-paclitaxel for breast cancer : a new formulation with an improved safety profile and greater efficacy*. Expert. Rev. Anticancer Ther., *7*, n° 7, 919-43, Future Drugs Ltd., Juillet 2007.

[18] TORCHILIN (V.P.). – *Micellar nanocarriers : Pharmaceutical Perspectives*. Pharm. Res., *24*, n° 1, 1-16, Springer, janvier 2007.

[19] TAN (C.J.) et TONG (Y.W.). – *Molecularly imprinted beads by surface imprinting*. Anal. Bioanal. Chem. *389*(2) : 369-76, Spinger Verlag, Septembre 2007.

[20] SELLERGREN (B.) et ALLENDER (C.J.). – *Molecularly imprinted polymers : a bridge to advanced drug delivery*. Adv. Drug Deliv. Rev., *57*(12) : 1733-41, Elsevier Décembre 2005.

[21] VAUTHIER (C.). – *Émulsification. Généralités sur les techniques d'émulsification et d'obtention de dispersions de nanoparticules de polymère à usages pharmaceutiques - Avantages et inconvénients*. Dans « Les latex synthétiques. Elaboration-Propriétés-Applications ». Editeurs : Daniel (J.C.) et Pichot (C.). Lavoisier, 2006, Chap 10, pp. 291-317.

[22] DELATTRE (J.), COUVREUR (P.), PUISIEUX (F.), PHILIPPOT (J.R.) et SCHUBERT (F.). – *Les liposomes : aspects technologiques, biologiques & pharmaceutiques*. Les Editions de l'INSERM, 266 p., 1993.

[23] LAURENCEAU (E.), UTADA (A.S.), LINK (D.R.), CRISTOBAL (G.), JOANICOT (M.) et WEITZ (D. A.). – *Generation of polymerosomes from double emulsions*. Langmuir, *21*, 9183-6, American Chemical Society, Septembre 2005.

[24] RODRIGUEZ-HERNANDEZ (J.) et LECOMMANDOUX (S.). – *Reversible inside-out micellization of pH-responsive and water-soluble vesicles based on polypeptide diblock copolymers*. J. Am. Chem. Soc., *127*, 2026-7, American Chemical Society, Février 2005.

[25] COUVREUR (P.), BARRATT (G), FATTAL (E), LEGRAND (P.) et VAUTHIER (C.). – *Nanocapsule technology : a review*. Crit Rev Ther Drug Carrier Syst. 19, n° 2, 99-134, Begell house, 2002.

[26] MULLER (R.H.), MADER (K.) et GOLAH (S.). – *Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery - a review of the state of the art*. Eur. J. Pharm. Biopharm. 50, N° 1, 161-77, Elsevier, Juillet 2000.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

POUR EN SAVOIR PLUS

[27] HEURTAULT (B.), SAULNIER (P.), PECH (B.), PROUST (J.E.) et BENOIT (J.P.). – *A novel phase inversion-based process for the preparation of lipid nanocarriers*. Pharm Res., *19*, n° 6, 875-80, Springer, Juin 2002.

[28] LEAL-CALDERON (F.), SCHMITT (V.) et BIBETTE (J.). – *Emulsion science : Basic principles (2nd Ed.)*. Hardback Springer, 224 p., 2007.

[29] CABANE (B.) et HENON (S.). – *Liquides : solutions, dispersions, emulsions, gels, 2nd Edition*. Belin , 251 p., 2007.

[30] LEE (J.), PARK (T.G.) et CHOI (H.). – *Effect of formulation and processing variables on the characteristics of microspheres for water-soluble drugs prepared by w/o/o double emulsion solvent diffusion method*. Int. J. Pharm. *196*(1) : 75-83. Elsevier Février 2000.

[31] COUVREUR (P.), REDDY (L.H.), MANGENOT (S.), POUPAERT (J.H.), DESMAELE (D.), LEPETRE-MOUELHI (S.), PILI (B.), BOURGAUX (C.), AMENITSCH (H.) et OLLIVON (M.). – *Discovery of new hexagonal supramolecular nanostructures formed by squalenoylation of an anticancer nucleoside analogue*. Small, *4*, n° 2, 247-53, Wiley Interscience, Février 2008.

[32] DUNCAN (R.) et LORELLA (I.). – *Dendrimer biocompatibility and toxicity*. Adv. Drug. Deliv. Rev., *57*, n° 15, 2215-2237, Elsevier, Décembre 2005.

[33] RIJCKEN (C.J.F.), SAGA (O.), HENNINK (W.E.) et VAN NOSTRUM (C.F.). – *Triggered destabilisation of polymeric micelles and vesicles by changing polymers polarity : an attractive tool for drug delivery*. J. Control. Rel., *120*, n° 3, 131-48, Elsevier, Juillet 2007.

[34] BOUCHEMAL (K.), BRIANCON (S.), PERRIER (E.), FESSI (H.), BONNET (I.) et ZYDOWICZ (N.). – *Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification*. Int J Pharm., *269*, n° 1, 89-100, Elsevier, Janvier 2004.

[35] VAUTHIER (C.), LABARRE (D.) et PONCHEL (G.). – *Design aspects of poly(alkylcyanoacrylate) nanoparticles for drug delivery*. J Drug Target., *15*, n° 10, 641-63, Taylor & Francis, Décembre 2007.

[36] DELAIR (T.). – *Colloidal particles : elaboration from preformed polymers*. Dans « Colloidal Biomolecules, biomaterials and biomedical applications ». El Aissari (H.) Editeur, Marcel Dekker., New York, 2004 Chap 12, pp 329-347.

[37] JEON (S.I.), LEE (J.H.), ANDRADE (J.D.) et DE GENNES (P.G.). – *Protein-surface interactions in the presence of polyethylene oxide : I. Simplified theory*. J. Colloid Interf. Sci., *142*, n° 1, 149-58 Elsevier, mars 1991.

[38] IMMORDINO (M.L.), DOSIO (F.) et CATTEL (L.). – *Stealth liposomes : review of the basic science, rationale, and clinical applications, existing and potential*. Int. J. Nanomedicine. *1*, n° 3, 297-315, Dove Medical Press, 2006.

[39] VONARBOURG (A.), PASSIRANI (C.), SAULNIER (P.) et BENOIT (J.P.). – *Parameters influencing the stealthiness of colloidal drug delivery systems*. Biomaterials. *27*, n° 24, 4356-73, Elsevier, Août 2006.

[40] PASSIRANI (C.), BARRATT (G.), DEVISSAGUET (J.P.) et LABARRE (D.). – *Longcirculating nanoparticles bearing heparin or dextran covalently bound to poly(methyl methacrylate)*. Pharm. Res., *15* : 1046-1050, Springer, Juillet 1998.

[41] OTSUBO (T.), MARUYAMA (K.), MAESAKI (S.), MIYAZAKI (Y.), TANAKA (E.), TAKIZAWA (T.), MORIBE (K.), TOMONO (K.), TASHIRO (T.) et KOHNO (S.). – *Long-circulating immunoliposomal amphotericin B against invasive pulmonary aspergillosis in mice*. Antimicrob. Agents Chemother., *42*, n° 1, 40-4, American Society for Microbiology, janvier 1998.

[42] PARK (J.W.), HONG (K.), CARTER (P.P.), ASGARI (H.), GUO (L.), WIRTH (C.), SHALABY (R.), KOTTS (C.), KELLER (G.A.), WOOD (W. I.), PAPAHAJOPOULOS (W.I.) et BENZ (C.). – *Development of anti-HER2 immunoliposomes for cancer therapy*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 92, n° 5, 1327-31, Nantional Academy of Sciences, Février 1995.

[43] HILGENBRINK (A.R.) et LOW (P.S.). – *Folate receptor-mediated drug targeting : from therapeutics to diagnostics*. J. Pharm. Sci., *94*, n° 10, 2135-46, Wiley, Octobre 2005.

[44] STELLA (B.), MARSAUD (V.), ARPICCO (S.), GERAUD (G.), CATTEL (L.), COUVREUR (P.) et RENOIR (J.M.). – *Biological characterization of folic acid-conjugated poly(H2NPEG-CA-co-HDCA) nanoparticles in cellular models*. J. Drug Target., *15*, n° 2, 146-53, Taylor & Francis, Février 2007.

[45] STELLA (B.), ARPICCO (S.), PERACCHIA (M. T.), DESMAELE (D.), HOEBEKE (J.), RENOIR (M.), D'ANGELO (J.), CATTEL (L.) et COUVREUR (P.). – *Design of folic acid-conjugated nanoparticles for drug targeting* . J. Pharm. Sci., *89*, n° 11, 1452-64, Wiley, Nov 2000.

[46] VAUTHIER (C.) et LABARRE (D.). – *Modular Biomimetic drug delivery systems*. J. Drug Delivery Sci Technol., *18*, n° 1, 59-68, Editions de Santé, Janvier-Février 2008.

[47] BRAVO-OSUNA (I.), VAUTHIER (C.) et PONCHEL (G.). – *Core shell nanoparticle formulations for the oral administration of proteins and peptides*. À paraître dans « Drugs, Approval, Evaluation, Delivery and Control ». Hartmann A.O. and Neumann K Editeurs. Novapublishers, New-York, chap. 2, pp 35-71 (2008).

[48] BARRATT (G.) et BRETAGNE (S.). – *Optimizing efficacy of Amphotericin B through nanomodification*. Int. J. nanomedicine, *2*, n° 3, 301-13, DOVE Medical Press, 2007.

[49] TOUB (N.), MALVY (C.), FATTAL (E.) et COUVREUR (P.). – *Innovative nanotechnologies for the delivery of oligonucleotides and siRNA*. Biomed. Pharmacother., *60* : 607-620, 2006b.

[50] COSTA (P.). – *Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies*. [RE 56], Recherche 10 - 2006.

[51] MULDER (W.J.M.), STRIJKERS (G.J.), VAN TILBORG (G.A.F.), GRIFFIOEN (A.W.) et NICOLAY (A.). – *Lipid-based nanoparticles for contrast-enhanced MRI and molecular imaging*. NMR Biomed., *19*, n° 1, 142-64, Wiley Interscience, février 2006.

[52] SHARMA (P.), BOWN (S.), WALTER (G.), SANTRA (S.) et BRIJ (M.). – *Nanoparticles for Bioimaging*. Adv. Coll. Interface Sci., 123-126, 471-85, Elsevier, Novembre 2006.

[53] CHANDEZON (F.) et REISS (P.). – *Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents*. [RE 22], Recherche 10 - 2004.

[54] KLIBANOV (A.L.). – *Ultrasound molecular imaging with targeted microbubble contrast agents*. J. Nucl. Cardiol., *14*, n° 6, 876-84, Elsevier, Novembre-Décembre 2007.

[55] STRAUB (J.A.), CHICKERING (D.E.), CHURCH (C.C.), SHAH (B.), HANLON (T.) et BERNSTEIN (H.). – *Porous PLGA microparticles : AI-700, an intravenously administered ultrasound contrast agent for use in echocardiography*. J Control Release. *108*, n° 1, 21-32, Elsevier, Novembre 2005.

[56] KONING (G.A.) et KRIJGER (G.C.). – *Targeted multifunctional lipid-based nanocarriers for image-guided drug delivery*. Anticancer Agents Med. Chem., *7*, n° 4, 425-40, Betham Science Publisher, Juillet 2007.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

NANOTECHNOLOGIES ET MÉDECINE : UNE RÉVOLUTION ANNONCÉE

Le monde des nanotechnologies offre des champs d'application d'une diversité folle. C'est notamment le cas au niveau médical. La performance des soins, les possibilités de reconstruction et d'innovations médicamenteuses laissent entrevoir des perspectives spectaculaires. Mais se pose la question des limites à imposer, des barrières éthiques. Aujourd'hui, la nanomédecine avance. Les résultats et les promesses sont au rendez-vous. Présentation.

Le monde des nanotechnologies offre des champs d'application d'une diversité folle. C'est notamment le cas au niveau médical. La performance des soins, les possibilités de reconstruction et d'innovations médicamenteuses laissent entrevoir des perspectives spectaculaires. Mais se pose la question des limites à imposer, des barrières éthiques. Aujourd'hui, la nanomédecine avance. Les résultats et les promesses sont au rendez-vous.

L'application des nanotechnologies au domaine médical est en phase de révolutionner la pratique des soins médicaux dans le monde entier. La cause principale de cette révolution, c'est la taille des outils construits, qui permet d'appréhender, de diagnostiquer et aussi de combattre la maladie. Tout cela avec une précision et une efficacité nouvelles.

QUELS DOMAINES DE LA MÉDECINE SONT CONCERNÉS PAR LES NANOTECHNOLOGIES ?

Des recherches au niveau de la réparation tissulaire, de l'amélioration des facultés, figurent parmi les pistes explorées avec le plus grand sérieux et la perspective de résultats est insoupçonnable. Plus près de nous, les nanotechnologies donnent aux chercheurs des armes supplémentaires pour se battre contre les maladies, et bien sûr les cancers. La recherche génomique, la bioinformatique et la conception rationnelle de médicaments assistée par ordinateur participent à la création de nouvelles classes thérapeutiques

QUELLES SONT LES APPLICATIONS ?

A ce jour, plusieurs types d'applications de nanomédicaments existent ou sont envisagés : médicaments et agents actifs, surfaces adhésives médicales anti-allergènes, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis… D'ici à 2015, la National Science Foundation des États-Unis prédit que la nanotechnologie produira la moitié de la gamme des produits pharmaceutique. Mais ce n'est pas tout : les applications concernent aussi bien les appareils et moyens de diagnostic miniaturisés, les implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité. La thérapie génique offre également un large champ d'applications: nanovecteurs pour transfert de gènes, microchirurgie… Enfin, en ce qui concerne la médecine réparatrice, la recherche sur les nano-implants et les prothèses pourrait aboutir à des applications révolutionnaires.

QUELS SONT POUR L'INSTANT LES RÉSULTATS DES RECHERCHES ?

Patrick Couvreur est directeur de l'unité « Physico-chimie, pharmacotechnie, biopharmacie » de Châtenay-Malabry. Spécialiste et passionné par les nanotechnologies depuis plus de 25 ans, il a notamment étudié la vectorisation des médicaments, via les nanotechnologies. Il s'agit d'une technologie tout à fait nouvelle dans l'adressage des médica-

ments. Concrètement, l'association d'un médicament à une nanoparticule (le plus souvent un biopolymère issu de la chimie de synthèse) permet, grâce à des marqueurs spécifiques, d'adresser le médicament vers l'organe qui en a besoin. Autre exemple, au niveau du combat contre le cancer : l'utilisation des nanotechnologies permet de repérer plus précisément les tumeurs. Dans ce cadre, l'utilisation d'outils puissants, tels que le microscope à effet tunnel (MET), le microscope à force atomique (MFA), l'avènement des biopuces, des biotransistors et de l'électronique moléculaire, ouvrent des voies nouvelles pour la mise au point de tests de diagnostic, et de puces implantées destinées à modifier certaines fonctions métaboliques ou à corriger des handicaps.

QUELS TYPES DE NANOPARTICULES SONT UTILISÉS POUR LA FABRICATION DE MÉDICAMENTS ?

Reprenons l'exemple de l'adressage des protéïnes. Les nanoparticules utilisées ici ont une taille de 0,1 ou 0,2 microns, et sont préparées avec des produits biodégradables. Les systèmes ainsi obtenus rentrent de manière assez profonde dans les tissus, compartiments cellulaires (et sub-cellulaires). Bien entendu, on doit avoir recourt à des biopolymères qui vont être biodégradés, pour éviter tous les problèmes de toxicité qui pourraient se poser par accumulation. Il existe deux types de systèmes nanoparticulaires qui vont permettre l'adressage moléculaire des médicaments :

- les systèmes réservoirs ou nanocapsules. Issus de la chimie de synthèse, ils vont en quelque sorte transporter le médicament directement sur le site d'action.
- Les systèmes matriciels, eux, sont issus de la chimie de synthèse. Ils forment un enchevêtrement de chaînes polymères et le médicament va être dispersé à l'état moléculaire dans cette matrice polymère. C'est en se dégradant que cette matrice va libérer le médicament sur le site d'action.

QUELLES MATIÈRES PRÉSENTENT DES PROPRIÉTÉS INTÉRESSANTES POUR LA RECHERCHE MÉDICALE ?

Les nanoparticules d'or sont plébiscités par les biologistes. L'or est un métal noble, réputé non toxique, même à l'échelle nanométrique. De plus, les nanoparticules d'or ont une excellente stabilité et leur réponse optique ne présente pas de fluctuations dans le temps. En revanche, elles absorbent très peu la lumière et nécessitent a priori d'être combiné à des agents contrastants. Grâce aux nouvelles méthodes de microscopie optique ultrasensible, il est devenu possible de mesurer un taux extrêmement faible d'absorption lumineuse, et donc de détecter des nanoparticules d'or avec une très faible puissance lumineuse ce qui laisse envisager de nombreuses applications en imagerie. La liste est longue car chaque matière possède des caractéristiques particulières quand on se place au niveau de l'atome, ce qui est le cas pour les nanotechnologies.

QUELLES PERSPECTIVES POUR LES ANNÉES À VENIR ?

Le marché combiné de la nanomédecine (administration de médicaments, thérapeutique et diagnostic) atteindra 10 milliards de dollars en 2010. La National Science Foundation des Etats-Unis. prédit que la nanotechnologie produira la moitié de la gamme des produits pharmaceutiques d'ici 2015. Au niveau de la recherche, le potentiel semble infini, et les innovations s'enchaînent. Récemment, on s'est par exemple aperçu que des biomatériaux de synthèse pouvaient être utilisés pour traiter ou remplacer certains tissus, organes ou fonctions du corps. Par exemple, certaines capsules en polymères intelligents implantées dans l'organisme laissent passer des molécules capables de traiter en permanence des affections du corps. Le laboratoire Oak Ridge National Laboratory (ORNL) fabrique, lui, des nanosondes mille fois plus fines qu'un cheveu capables d'interagir avec les cellules et les globules rouges. A l'image des implants artificiels, ces nanorobots bioélectroniques permettent de réguler certaines fonctions métaboliques déficientes.

QU'EST-CE QUE L'AFH ?

L'AFH, ou amélioration des facultés humaines, est peut-être le domaine dans lequel la nanomédecine aura le plus d'impact. Combinée à d'autres technologies nouvelles, la nanomédecine permettra en principe de modifier la structure, la fonction et les capacités du corps et du cerveau humains. Dans un avenir proche, les AFH nanos vont gommer la fron-

tière entre thérapie et amélioration. Cela peut littéralement métamorphoser la notion de santé ou d'humanité.

QUELS SONT LES RISQUES ?

Paradoxalement, on connait très peu l'impact sur la santé et l'environnement des nanomatériaux utilisés pour mettre au point les nanomédicaments. L'insuffisance des recherches en toxicologie, même si ce phénomène à tendance à évoluer, ne nous offre pour le moment pas toutes les garanties. Même si on commercialise déjà des nanoproduits (y compris des nanomédicaments), aucun Etat ne dispose d'une réglementation pour régir des questions de sécurité fondamentales à l'échelle nanométrique. Selon une étude publiée par l'INRS [1], spécialisé dans la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, ces minuscules particules mille fois plus petites que le diamètre d'un cheveux (10 à 100 nm) pénètrent mieux dans les poumons, les microfissures de la peau et probablement dans le cerveau que les particules plus grosses. Connaissant ce risque, déjà mis en évidence en 2003, l'INRS appelle aujourd'hui à une prévention accrue sur le lieu de travail. « Certaines particules ultra-fines peuvent être plus dangereuses que des particules plus grosses de la même matière » et ont des propriétés spécifiques encore mal connues, soulignent les chercheurs. Ce qui ne va pas sans poser des problèmes éthiques.

LA SCIENCE AU SERVICE DE L'ART

Qui a dit que les robots étaient dépourvus de sens artistique ? Non seulement ils croquent des portraits mais en plus ils « collaborent » avec les plus grands peintres pour restaurer, authentifier et reconstituer les œuvres…

RECHERCHE

Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables

par **Philippe COLOMBAN**

Directeur de recherche CNRS
Directeur adjoint du LADIR, UMR7075 CNRS-Université Pierre et Marie Curie

Résumé : Après une brève présentation de l'histoire de l'analyse des objets d'art, l'accent est mis sur les deux révolutions, celle des années 1950 avec la floraison de nombreuses techniques destructives, puis celle des années 2000 avec l'apparition d'instruments portables (XRF, XRD, IR, Raman, LIBS). Les processus de coloration et les technologies propres aux Arts du Feu (céramiques, verre, métaux) offrent à l'étude des micro- et nanostructures des marqueurs chronologiques et technologiques. La microspectromètrie Raman, technique sans contact, portable et non destructive, apparaît comme la méthode la plus appropriée.

Abstract : *After a concise historical presentation of the analysis techniques of (fine) art objects (painting, drawing, pastel, metal, pottery, glass), emphasis is put on two revolutions, the 1950' one with the blooming new palette of (destructive) methods, and the 2000' one with apparition of many portable instruments : XRF, XRD, IR, Raman & LIBS. The colouring and processing « Arts du Feu » techniques are addressed, showing that many potential chronological and technological markers remains present in the micro- and nano-structures and many information can be recovered by non-destructive, mobile Raman microspectrometry.*

Mots-clés : analyses chimiques, histoire, art, couleur, identification, faux

Keywords : *chemical analysis, history, art, colour, identification, forgery*

Points clés

Domaine : Techniques d'imagerie et d'analyse

Degré de diffusion de la technologie : **Émergence** | Croissance | Maturité

Technologies impliquées : mesures non destructives et portables ; optique, spectroscopies

Domaines d'application : objets et œuvres d'art ; verre, céramique, matière picturale, pigments

Principaux acteurs français : LADIR, C2RMF

Pôles de compétitivité :

Centres de compétence :

Industriels : HORIBA Scientific, Bruker Optics, Renishaw, Kayser Optical, BWTec, Deltanu, Thermo Fisher Scientific

Autres acteurs dans le monde : Bradford University, Art Institut Chicago, Ghent University, University of the Basque Country, Victoria & Albert Museum, University of Modena, University of Padua

Contact : philippe.colomban@upmc.fr/ http://www.ladir.cnrs.fr/

© Editions T.I.

RECHERCHE

1. Contexte

Nombre d'objets d'art ont été des objets de haute technologie, particulièrement en ce qui concerne les Arts du Feu (objets en métal, céramiques, verres et émaux...). Les grands maîtres, artistes et/ou artisans, ont toujours cherché à développer une maîtrise technique exceptionnelle pour réaliser des œuvres surpassant celles de leurs pairs. Ces « secrets » n'étaient transmis au mieux que de maître à disciple. Aussi, une partie de la formation consistait à copier, ou plutôt à répliquer, les œuvres considérées comme des modèles. Cette démarche des « répliques » est attestée en Chine depuis des millénaires. Elle est intimement liée à l'apparition de recueils de recettes. En Occident, la littérature technique est longtemps restée limitée aux textes grecs (Hérodote, Théophraste) ou romains (Dioscoride, Pline, Strabon) [1] [2] [3] [4] [5]. De la révolution technique médiévale, ne nous sont parvenus que de rares documents riches en information (textes du moine Théophile, de Jean d'Outremeuse, d'Antoine de Pise et d'anonymes [6] [7] [8]). Quelques ouvrages arabes/persans comme celui d'Abu al-Qâsem Kâshâni collationnent des recettes toujours difficiles à interpréter [8] [9].

1.1 Arts du feu

Avec l'expansion de l'imprimerie se diffusent des ouvrages techniques couvrant l'essentiel des Arts du Feu et des Arts Chimiques, typiquement G. Rossetti pour la teinture (1548), C. Picolpasso (1557) pour la céramique [10], V. Biringucio (1540), G. Bauer alias Agricola (1556) [11] et B. Perez de Vargas (1568) pour la métallurgie, G.P. Lomazzo (1590) pour la peinture, W. Davisson (1651) pour la chymie, etc. Les auteurs sont des érudits plutôt que des praticiens ce qui limite la précision et la fiabilité des informations. Au siècle des Lumières, se précise la séparation entre l'alchimie, en tant que recherche personnelle, et la chimie pratique, entre les techniques et les sciences ; de nombreux ouvrages traitent des savoirs pratiques et théoriques sous des appellations diverses : *Arts du Feu, Physique, Physique expérimentale, Histoire Naturelle, Éléments de Chymie-Pratique, Philosophie Chimique, etc.* (R.-A. Ferchault de Réaumur (édité en 1716), l'abbé Lambert (1758), les frères Rouelle (1759), l'abbé Nollet (1769), M. Macquer (1751, 1766, 1777), Foucroy (1782), Buffon (1787), etc.) [12] [13] [14] [15]. Les travaux de R.-A. Ferchault de Réaumur (1683-1757) sur l'analyse des porcelaines et la transformation du verre en porcelaine [12], comme ceux sur l'acier [16], peuvent être considérés comme les premières analyses scientifiques d'objets d'art. Quelques années auparavant à Dresde et Meissen (Saxe), E. W. von Tschirnhaus (1651-1708) et J. F. Böttger conduisirent une recherche systématique des matières premières (kaolins, sables, fondants) et développèrent les technologies de cuisson à très haute température nécessaires à la réalisation des premières porcelaines dures européennes [17], mais aucun recueil ne nous est parvenu. La démarche de Réaumur s'épanouit pour les céramiques et le verre avec des personnalités marquantes comme avec A. Brongniart (1770-1847) [18] [19], le duc H.-Th. d'Albert de Luynes (1802-1867), L. A. Salvétat (1820-1882) [20], T. Deck (1823-1891) [21] qui analysèrent les compositions d'une grande variété d'objets céramiques ou en verre.

L'analyse des armes, en particulier des aciers damassés reçus du consul de France à Damas, retint aussi l'attention de Réaumur dans son traité fondateur *L'art de convertir le fer forgé en acier, et l'art d'adoucir le fer fondu, ou de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que le fer forgé* (1722). J.-J. Perret avec l'*Art du Coutelier* (1771), J. Hellot (1752), M. Macquer, mais surtout P.-C. Grignon (1780), T.O. Bergman (1781), L.-B. Guyton de Morveau, C.-L. Berthollet, A.-T. Vandermonde, G. Monge (1786) et N. Vauquelin (1797) initièrent les analyses d'objets métalliques. G. Pearson (1796) puis P. Anossov (1821), M. Faraday (1822), J.-R. Bréant s'intéressèrent activement aux aciers damassés [16]. Les différences de compositions étant plus subtiles que dans les verres et céramiques, les résultats pertinents datent du milieu du siècle suivant (F. Le Play (1846), C. Engelhardt (1865)) et les véritables analyses chimiques du début du XX^{e} siècle (H. Hanemann (1913), B. Neumann (1927), W. Eilender (1933)) [16].

Ces analyses étaient totalement destructives : par exemple, en 1815, H. Davy (1778-1829) demandait de larges fragments de peintures murales trouvées à Pompéi et de pigment de bleu égyptien pour les analyser [22]. Plus de cent ans plus tard, en 1922, H.A. Eccles et B. Rackham réclamaient encore plusieurs pièces d'un service de porcelaine pour analyser sa composition [23]. Les analyses étaient faites selon les techniques chimiques de mise en solution par attaque acide (HF + H_2SO_4 et/ou eau régale) et précipitation/pesage sélectivement pour chaque élément. L'analyse des quelques dixièmes de millimètre de couches d'émail nécessitait donc de très grande quantité d'objets !

1.2 Techniques modernes d'analyses

L'ère moderne de l'analyse des objets d'art débute seulement vers 1950-1960 avec le développement de méthodes d'analyses physico-chimiques [P 50] [P 4 150], comme les spectroscopies d'absorption, ou mieux d'émission atomique (dites aussi de flamme [P 2 895]). Ces procédés nécessitent beaucoup moins de matière que les méthodes chimiques de précipitation, et permettaient de doser simultanément plusieurs éléments, très efficacement pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, les fondants des céramiques et verres. En parallèle, des méthodes physiques comme l'activation neutronique [P 2 565], la spectroscopie de fluorescence X (XRF) [P 2 695] et la diffraction de rayons X [P 885] [P 1 080] [M 4 130], commencent à être largement utilisées. L'analyse par activation neutronique (NAA) est basée sur la mesure des rayonnements (gamma & bêta) émis par les radionucléides formés par l'irradiation neutronique. La méthode permet de doser simultanément la plupart des éléments, majeurs, mineurs et à l'état de traces, sur des fragments ou même des objets sans préparation. Elle permet aussi la différentiation des distributions isotopiques, qui jouent le rôle de bons marqueurs. Dans les années 1970, le remplacement de la flamme en spectroscopie d'émission atomique par un plasma d'argon créé par couplage inductif (ICP-AES) [P 4 150] réduisit l'échantillon à une prise de quelques milligrammes pouvant être obtenue par un micro-forage. La méthode des perles de verre, où l'échantillon à doser par XRF est fondu par l'action d'un borate, réduisant ainsi les perturbations de matrice [P 3 810], donna une grande fiabilité aux mesures de compositions. L'abondance de données de composition conduisit à la mise en place de stratégies globales de traitement des données (méthodes d'agrégation de données et composantes principales) traçant les corrélations entre éléments-trace pour identifier les productions faites avec les mêmes matières premières. Ces techniques – de masse – permirent de passer d'une analyse de quelques objets à une analyse du « tout venant archéologique », en d'autres termes le passage de l'étude des objets d'art exceptionnels à l'étude des objets communs, en accord avec les évolutions idéologiques des questionnements historiques.

Au début des années 1960, le couplage de l'analyse EDS (*Energy Dispersive (X-ray) Spectroscopy*, appelée aussi EDXS ou EELS [M 4 136]), avec le microscope électronique à

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

balayage permettant une analyse en fluorescence locale des échantillons (quelques mm^2 puis quelques μm^2), refocalisa le travail sur l'analyse de fragments ou prélèvement d'objets de qualité pour une étude précise de leurs décors, de leur état de conservation/corrosion, etc. À partir de 1970, les méthodes d'analyse par (micro)faisceaux nucléaires [P 2 545] comme le RBS (*Rutherford backscattering*) [P 2 563], le PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) et le PIGE (*Proton Induced Gamma Emission*), développées initialement pour l'analyse des matériaux de la microélectronique [P 2 557] [P 2 564], furent utilisées pour l'étude de quelques objets d'art, en particulier avec le faisceau extrait de l'accélérateur AGLAE du CR2MF (Palais du Louvre, Paris) [P 3 780] [P 3 781], le premier et longtemps seul dispositif de cette nature consacré à l'analyse des objets d'art. Le faisceau extrait évite d'avoir à mettre le fragment ou l'objet à analyser sous vide. Les coûts d'installation et de fonctionnement des accélérateurs produisant des faisceaux de particules sont cependant tels que le nombre d'installation en fonctionnement se limite à quelques instruments par pays et leur impact sur la progression de la connaissance des objets d'art reste encore marginal.

1.3 Miniaturisation et révolution de l'analyse

Le développement de la microélectronique et la miniaturisation de l'instrumentation optique (sources, filtres et détecteurs) induisent depuis les années 2000 une véritable révolution dans les techniques d'analyse. Les instruments analysent simultanément plusieurs éléments (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* [P 2 720]). Ils deviennent compacts, portables ((micro)spectromètres infrarouge [P 2 845] et Raman [P 2 865] [RE 5], « pistolets » de fluorescence X ou transportables (spectroscopie d'émission LIBS : *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* [P 2 685]), fonctionnant soit avec des micro-prélèvements ou même de façon totalement non destructive, sans contact avec l'objet à analyser (figure **1**).

Nous présenterons d'abord les différentes techniques d'analyse portables puis montrerons en considérant les différentes méthodes de coloration de la matière et les technologies des Arts du Feu (céramiques [AF 6 620] [AF 6 621], verre [AF 3 600] [J 2 296], vitraux, émaux [C 940] et patines métalliques [M 1 570]) que l'évolution de ces technologies offre des marqueurs technologiques et chronologiques qui restent inscrit dans les micro- et nanostructures. Difficilement décelables à l'aide des cinq sens traditionnellement utilisés par les historiens des arts et des techniques, les archéologues et les acteurs du marché de l'art, ces marqueurs deviennent alors accessibles aux méthodes mobiles traitées ci-après. Nous aborderons brièvement les autres arts décoratifs pour lesquels l'apport des techniques spectrométriques est bien établi, y compris avec des instruments mobiles (peintures, fresques, pastels, dessins...), mais à l'opposé nous ne traiterons pas les objets dont les procédures d'analyse avec des dispositifs mobiles sont encore en début de développement (meubles et instruments musicaux en bois, laques, tissus...).

2. Spectrométries portables (XRF, XRD, IR, Raman, LIBS)

La combinaison des nécessités opérationnelles industrielles (comme la réduction de la durée de la chaîne mesure-diagnostic -action), des possibilités de miniaturisation de l'instrumentation scientifique et des progrès en traitements des données (chimiométrie) ont conduit au passage des analyses *off-line* (hors de, prélèvement et transport) à *at-line* (mesure près de) puis *on-line* (mesure sur place par intermittence) ou même *in-line* (mesure en continu, sans perturbation). Ces instruments permettent ainsi de contrôler un dispositif nouvellement installé ou la constance d'une production. Ces avancées, innovations des années 2000, ont conduit à des dispositifs transportables, mobiles puis portables, de fluorescence X (figure **1*a***, **1*c***, **1*d***), de diffraction des rayons X, de spectrométrie IR (figure **1*e***), de spectroscopie Raman (figure **1*b***) et très récemment de LIBS, l'analyse des objets d'art étant aussi souvent un des acteurs du développement de cette instrumentation et de ses procédures.

Les dispositifs portables non destructifs révolutionnent la connaissance des objets d'art exceptionnels en permettant leur étude *in situ* (composantes d'ouvrages) ou dans leur lieu de conservation sécurisé (musées, collections particulières). Les méthodes optiques sans contact sont privilégiées.

2.1 Fluorescence X (XRF)

De très nombreux fournisseurs offrent des dispositifs portables, permettant une mesure à la volée (temps de comptage typique 1 à 10 min par point), développés pour des applications industrielles (soudage, dépôt, corrosion, recherche géologique et minière, etc.). Un exemple d'appareil de fluorescence X est présenté figure **1*a***. La source de rayon X est une anti-cathode d'argent, de rhodium, voire de molybdène (0 à ~ 40-50 keV) et le détecteur au silicium (*Silicon Drift Detector*) permet l'analyse des éléments légers (magnésium) aux plus lourds (uranium). L'absorption des rayons X par l'air nécessite un quasi-contact avec l'objet à analyser. Un pompage sous vide primaire du volume de parcours des rayons X (dans le dispositif), et/ou une injection d'hélium, y compris entre l'objet et l'instrument améliore la mesure des éléments légers. Des mesures à différents voltages augmentent la précision. Néanmoins, la peau de nombreux objets (métaux patinés, objets émaillés, etc.) étant différente du volume, il est impossible de connaître précisément la pénétration des rayons X - et donc le volume analysé - et ainsi d'accéder à une mesure quantitative, en utilisant même des étalons et des logiciels de correction des effets de matrice. Les informations (semi)quantitatives obtenues sont par contre très utiles pour conforter les conclusions des autres méthodes portables.

2.2 Diffraction RX

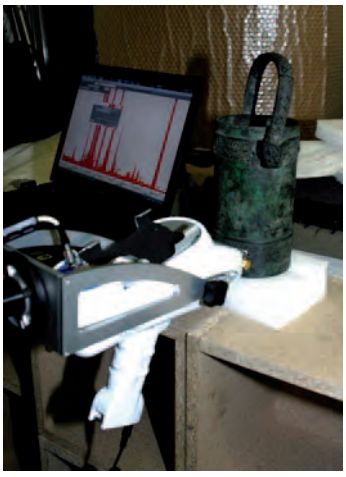
Quelques fournisseurs proposent des dispositifs portables de diffraction de RX, parfois combinés avec la mesure XRF par des applications industrielles ou par la géologie/volcanologie de terrain. Des laboratoires académiques ont aussi assemblés divers composants commerciaux (sources, détecteurs). L'étendue et la qualité de la base de données JCPDS [P 1 080], collectant depuis plus de cinquante ans les diffractogrammes propres à chaque phase cristalline, permettent une identification simple et rapide des phases cristallines présentes, sans contact avec l'objet d'analyse. La pénétration des rayons X étant variable selon la composition, de quelques à plusieurs dizaines de microns, l'analyse reste assez superficielle et la question du volume effectivement analysé doit être considérée pour de nombreux objets (métaux patinés/corrodés, céramiques et verres émaillés).

2.3 Spectroscopie IR

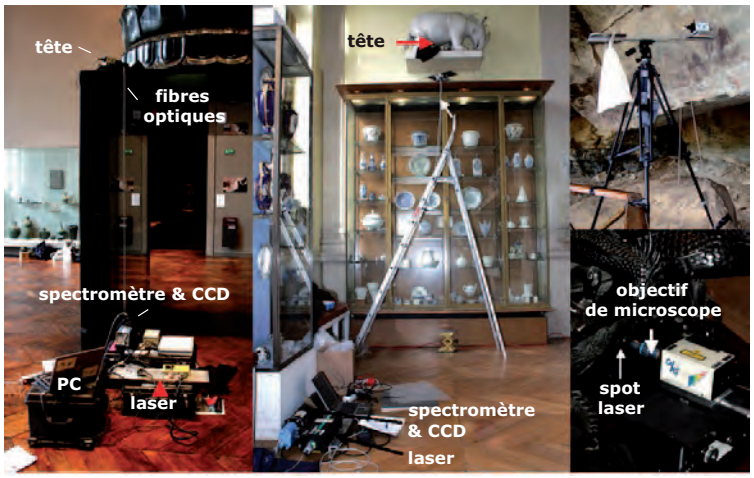
Des dispositifs portables de spectroscopie IR, opérant dans le domaine des modes harmoniques et de combinaisons (proche infrarouge, NIR, > 4 000 cm^{-1} [P 3 820], domaine où l'interaction étant faible l'obtention d'un spectre d'absorption ou de réflexion est facilitée), ont été les premiers à être développés

© Editions T.I.

RECHERCHE

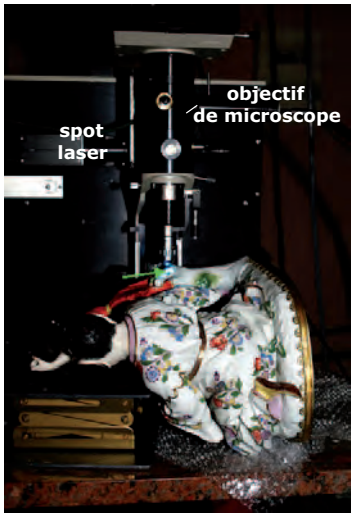


ⓐ fluorescence *X* : l'instrument doit être au contact de l'objet

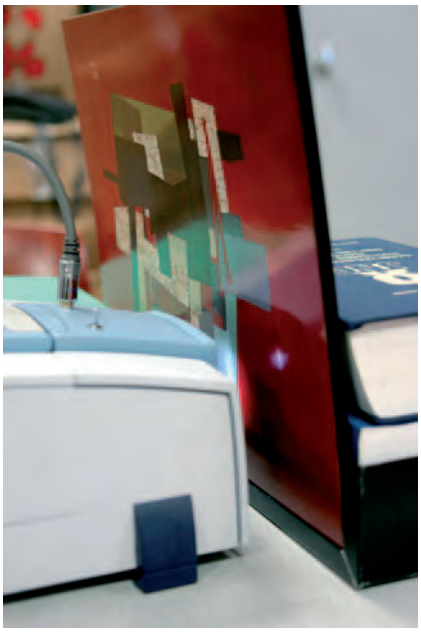


ⓑ microspectromètre Raman : la tête déportée est couplée par 2 fibres optiques, l'une à la source laser, l'autre au spectromètre ; détails du montage de la tête pour les mesures en extérieur (peintures rupestres) ou en intérieur, un tissu noir recouvre la tête et l'objet pour protéger l'opérateur et éviter les perturbations par la lumière ambiante [24]

ⓒ noter la grande distance (environ 15 mm) entre la lentille frontale d'un objectif x 200 (grossissement x 2 000) et l'objet analysé ; la mise au point est obtenue par déplacement micrométrique YXZ de la tête déportée



ⓓ utilisation sur un instrument de laboratoire d'un soufflet pour régler la focalisation du spot laser sans déplacement de la pièce



ⓔ mesure de réflexion IR

Figure 1 – Exemples de dispositifs portables

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

pour des mesures *at-line, on-line* et *in-line*. Des systèmes optiques fonctionnant dans l'UV-visible étaient déjà disponibles. La complexité des signatures nécessite l'utilisation d'outils mathématiques performants (chimiométrie). Aussi, cette approche est surtout pratiquée pour des problématiques industrielles où les questions sont formulées précisément et de façon récurrente, mais peu utilisée pour l'analyse des objets d'art. Depuis 2010, des dispositifs travaillant en MIR (moyen infrarouge, ~ 400-4 000 cm^{-1}), c'est-à-dire dans le domaine des modes fondamentaux d'élongation et de déformation des unités vibrationnelles, sont disponibles. Ils peuvent fonctionner en absorption (micro-échantillonnage), en réflexion (sans contact, l'exploitation pouvant se faire en considérant le spectre de réflexion ou sa conversion par calcul en absorbance, figure **1*e***), en réflexion ATR (*Attenuated Total Reflectance* avec contact [AM 3 271]), en diffusion diffuse DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform* avec micro-échantillonnage) ou en transflection (mesure de la composante d'absorption en réflexion, sans contact [P 2 845]). La pénétration de la lumière varie selon les échantillons et, en ATR, dépend du nombre d'onde dans une gamme de l'ordre de quelques microns à dizaines de microns, ce qui complique l'analyse de matériau dont la surface/peau peut être différente du volume.

Comme la diffraction RX, la spectroscopie IR dispose de bases de données bien documentées et efficaces car, quel que soit la phase analysée, un spectre IR est obtenu et les intensités des spectres de chaque phase sont à peu près proportionnelles à leur teneur, permettant une analyse (semi)quantitative et l'utilisation de procédures et de bases de données informatisées. Cependant, la largeur des bandes IR, intrinsèque à la nature de la sonde – les dipôles instantanés résultant des vibrations atomiques/moléculaires – rend difficile la détection de phases secondaires.

2.4 Spectroscopie Raman

Depuis les années 1990, avec la disponibilité de filtres performants pour rejeter la diffusion élastique Rayleigh du laser d'excitation (des ordres de grandeur plus intense que la diffusion inélastique Raman [RE 5]), des sondes déportées sont utilisées pour suivre des processus industriels. Ces sondes sont reliées par plusieurs mètres à dizaines de mètres de fibres optiques à la source laser et au spectromètre Raman équipé de détecteurs CCD refroidi par air (et non par de l'azote liquide comme dans la génération antérieure). Les premières campagnes de mesure sur site d'objets d'art (figure **1*b***) ont été effectuées avec ces premiers dispositifs, volumineux mais transportables, car exempts de pièces mobiles, ou avec un dispositif de blocage de celles-ci pendant le transport. L'évolution combinée de la puissance de calcul des ordinateurs portables et de la miniaturisation des dispositifs (contrôle électronique du détecteur, sources lasers solides) a permis l'apparition de véritables systèmes Raman mobiles à partir des années 2000 [24]. La miniaturisation a conduit à des dispositifs de quelques kilos, au prix d'une perte en résolution importante (> 5 cm^{-1} contre 0,5 cm^{-1} au laboratoire) et/ou en gamme spectrale (150 à 3 000 cm^{-1} ou moins) contre – 4 000 (anti-Stokes) à + 4 000 cm^{-1} (Stokes) avec les instruments fixes. En outre, la ligne de base est complexe (ondulations, rupture de pente). Le diamètre latéral du spot d'analyse varie entre ~ 0,5 µm pour les objectifs à très fort grossissement (× 200, soit 2 000 fois en tenant compte de la chaîne optique instrumentale, équivalente à l'oculaire d'un microscope classique) et une très longue distance de travail (~ 15 mm), entre le point de focalisation/mesure et la lentille frontale de l'optique, et plusieurs centaines de microns pour les faibles grossissements (× 5 soit 50 fois) avec des distances de travail pouvant être de plusieurs centimètres. Des dispositifs plus complexes sont plus performants. La résolution verticale est toujours moins bonne, typiquement le double. Pour un matériau transparent pour la longueur d'onde du laser d'excitation, l'analyse peut être réalisée en profondeur sur plusieurs millimètres. Il est ainsi facile de traverser une vitre et d'analyser des pastels, des dessins, ou des miniatures à travers leur verre de protection, sans démontage [25]. Le choix de la couleur du laser est donc fondamental. Les courtes longueurs d'onde excitent le phénomène de fluorescence, mais nettoient en quelques secondes ou minutes l'extrême surface des éventuelles couches biologiques/organiques, première des causes de la fluorescence. L'analyse de composés organiques nécessite souvent une excitation IR pour éviter une dégradation, ainsi par exemple pour la différentiation entre les différents types d'ivoires (éléphants d'Afrique ou d'Asie, narval, mammouth) [25] et les imitations (dents, os, produits synthétiques). La figure **1*b*** montre ainsi divers systèmes de mesure, en extérieur ou en intérieur. L'exploration de surfaces significatives vis-à-vis de l'hétérogénéité des matériaux permet une efficacité souvent supérieure aux autres méthodes pour la détection des phases secondaires présentes, cristallines ou amorphes. Par contre, la grande variabilité de la section efficace Raman avec la nature de la liaison chimique (quasi-nulle pour les liaisons ioniques) et le nombre d'électrons mis en jeu rendent difficiles les mesures quantitatives, même avec une calibration. En outre, pour des échantillons colorés, l'interaction entre les niveaux électroniques et la lumière laser n'est plus virtuelle et la ou les liaisons chimiques peuvent être excitées, donnant lieu au phénomène de résonance Raman. La pénétration du faisceau de lumière cohérent peut alors être fortement réduite, à quelques dizaines de nm ou moins, l'analyse devenant alors uniquement surfacique. L'analyse est alors très sélective, par exemple seul le réseau vitreux entourant un chromophore contribuera au spectre et non l'ensemble du réseau silicaté [26] [27]. L'intensité diffusée est aussi fonction de la qualité optique de la surface de l'objet analysé. Cela permet des études spécifiques des mécanismes de corrosion (verres lixiviés et/ou microcraquelés) et par ce biais une possibilité de datations relatives [25] [28].

2.5 LIBS

Le LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) utilise un laser pour volatiliser une petite partie de la surface d'un objet, le plasma formé étant analysé par spectroscopie d'émission. Il est ainsi possible de forer l'objet sur plusieurs dizaines de microns et ainsi de différentier composition de volume et de surface. Depuis 2005, quelques fournisseurs proposent des dispositifs mobiles, beaucoup plus onéreux que les dispositifs IR et Raman. Un tel dispositif a été installé sur le robot envoyé sur la planète Mars en août 2012.

2.6 Concurrents : mesures par micro-faisceaux (accélérateurs, synchrotrons)

Ces instruments ne sont pas portables mais sont en compétition avec les méthodes portables pour l'étude des objets d'art, car leurs avantages spécifiques, réels ou supposés [P 2 700], justifient le déplacement exceptionnel d'objets de qualité. Les faisceaux de particules générés par des accélérateurs (10 à 100 MeV) pénètrent bien la matière et permettent des mesures précises de nombreux éléments, légers ou lourds, avec dans certains cas des profils de concentration depuis la surface sur une profondeur de plusieurs dizaines de microns. Cela permet par exemple l'étude des technologies de dorures, des lustres métalliques, de la

© Editions T.I.

corrosion/dégradation de la surface et ainsi dans certains cas la réalisation de datations relatives (*via* la mesure de l'épaisseur corrodée/lixiviée). Le principal avantage des synchrotrons est la brillance de ces sources de lumière qui autorise leur collimation en micro-faisceaux (microns) pour effectuer de la diffraction RX, de la fluorescence RX, de la spectrométrie infrarouge, etc. sur des zones précises des objets.

2.7 Traitements de données et chimiométrie

Les méthodes de traitements de données (méthodes des composantes principales (CPA), d'agrégation de données, des clusters hiérarchiques, etc.) [AF 620] [H 3 744] sont hors du cadre de cette présentation. Elles sont établies à l'origine pour dresser des diagrammes visualisant les corrélations, les moindres distances entre paramètres indépendants. Elles sont aussi utilisées pour des paramètres reliés entre eux, si la compréhension des signatures spectrales est poussée. Ces méthodes permettent de développer une lisibilité par des non-spécialistes de données complexes et sont donc en plein développement. Vu la qualité dégradée des spectres obtenus avec les dispositifs miniaturisés, portables, comparés aux dispositifs fixes, le recours aux traitements de données est souvent indispensable, en premier lieu pour valider les procédures.

3. Chromophores, marqueurs chronologiques et technologiques

3.1 Comment colorer la matière ?

Il y a plusieurs processus physiques pour obtenir la coloration, en particulier d'une matrice transparente massive ou en couche (dénommée émail), translucide (corps, émaux opacifiés) ou même opaque. Le terme émail est générique, il correspond aussi bien à une couverte (émail sur porcelaine cuit avec le corps de l'objet), qu'à une glaçure (émail posé sur un tesson poreux, déjà cuit). Ces processus sont utilisés aussi bien par la nature que par l'homme dans les matériaux de synthèse [29] [30].

La coloration d'un milieu présentant une certaine transparence résulte de l'absorption de certaines longueurs d'ondes par des chromophores. Le premier type de chromophore résulte des transitions électroniques entre les niveaux électroniques des ions de métaux de transition (couches 3d) [A 1 335] [AF 3 276] ou de terres rares (couches 4f) [E 1 980] [AF 3 276]. Moins de 1 à 3 pour cent en poids d'ions suffisent pour colorer une matrice. Les longueurs d'ondes non absorbées du spectre visible donnent la couleur reçue par notre œil. Les transitions électroniques de certains ions chromophores sont plus ou moins sensibles à la géométrie du site occupé et donc à la composition et à l'état d'ordre du réseau hôte. Aussi, l'incorporation dans une structure adaptée, et en outre stable chimiquement/thermiquement, conduit au second processus de coloration, le pigment, une phase naturelle ou de synthèse développant une belle couleur. Outre leur haut pouvoir colorant, les pigments « céramiques » ne doivent pas être attaqués par le verre ou l'émail fondu. Plus la gamme de stabilité thermique demandée est grande, plus la palette de couleurs sera réduite. La couleur blanche est obtenue par une opacification, c'est-à-dire une dispersion d'une phase ayant un indice différent de la matrice, comme les bulles d'air rendent blanche un morceau de glace.

Les métaux en faible épaisseur, notamment sous forme de nanoparticules, ont un spectre d'absorption bien défini, en particulier du fait d'une absorption résonante du nuage d'électrons présents en surface du métal, appelé plasmon [26] [27] [30] [NM 2 010]. Les plus utilisés sont le cuivre, l'argent et l'or. Si le dépôt de la pellicule riche en métal est suffisamment épais, la coloration est contrôlée par la réflexion.

Le troisième processus résulte de la diffraction par des réseaux dont la périodicité est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du spectre visible (~ 0,4-0,75 µm). Cette technique d'interférences, largement utilisée par la nature (opales, nombreux scarabées, papillons Morphos, etc.) est à l'origine des couleurs observées dans les céramiques lustrées sur la surface des compact disc [8] [30] [31].

Les minéraux colorés naturellement, parfois améliorés par recuit, en particulier ceux utilisés en joaillerie ou en marqueterie, pierres fines ou semi-précieuses, ont été les premiers pigments utilisés pour la réalisation de peintures rupestres et de fresques, de pastels ou de dessins [7] [32]. L'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4), la gœthite et la lépidocrocite (FeOOH), les oxydes de manganèse, la calcite ($CaCO_3$), le gypse ($CaSO_4$), etc. sont utilisés depuis les périodes préhistoriques. Le lapis-lazuli, l'azurite, des minéraux riches en cobalt le sont, par intermittence, depuis la Haute Antiquité. La coloration par dispersion de nanoprécipités métalliques (figure **2*a***) remonte au néolithique (bijoux celtes) et fut utilisée de façon quasi-industrielle par les artisans romains pour fabriquer les tesselles rouges des mosaïques [30]. Le lustre (figures **2*b***, **3*a*** et **3*b***), une technique de préparation par diffusion d'ions Ag^+ ou Cu^{2+} dans un émail/verre (déjà cuit) et par contrôle de séquences alternées d'oxydation/réduction in situ (à ~ 600 °C) par la maîtrise de l'atmosphère de cuisson et des réactions d'oxydo-réduction à l'intérieur de l'émail, date de la période abbasside (VIII-IX^e siècle) [8]. La coloration par nanoparticules d'argent fut largement utilisée par les maîtres-verriers du Moyen Âge pour obtenir la couleur jaune, tandis que le rouge était obtenu par des nanoparticules de cuivre (figure **2*a***). Le caractère très absorbant de ces chromophores nécessita des techniques sophistiquées pour conserver une bonne transparence (couche de quelques millimètres formée d'alternance de couches très fines avec et sans particules (figures **2*a*** et **3*a***) recouvrant un support non coloré.

Le développement de la palette des couleurs par les maîtres-potiers pour la réalisation des majoliques en Italie, des Iznik en Anatolie (au-delà du XV^e siècle, figure **4**) [33] offrit aux peintres des alternatives aux minéraux semi-précieux (smalts : verres colorés par du cobalt et autres chromophores ; jaune de Naples : solution solide $PbO\text{-}SnO_2\text{-}Sb_2O_5\text{-}Fe_2O_3\text{-}ZnO\text{-}SiO_2$) [3] [36]. Le développement de la chimie préparative, lentement durant le XVIII^e siècle, à petits pas durant le XIX^e, puis à grands pas pendant la première moitié du XX^e, multiplia la palette des chromophores de synthèse, inorganiques mais aussi organiques, et les dépôts de brevets confortèrent les spécificités (association de pigments). Si, pendant des siècles, les émaux et leurs pigments étaient préparés par les manufactures avec la pâte, la révolution dans l'organisation industrielle de la seconde partie du XX^e siècle conduisit à l'approvisionnement auprès de producteurs spécialisés en émaux et pigments, générant de nouvelles solutions techniques. L'identification des chromophores utilisés, seuls ou en association, constituent donc des marqueurs technologiques et chronologiques très efficaces (tableau **1**).

3.2 Identifier les chromophores et évaluer leur conservation

Le commerce des matières colorantes est très ancien ; par exemple, le lapis-lazuli d'Afghanistan est exporté en Europe et en Asie par les routes de la Soie dès l'Antiquité [37] [38], les

© Editions T.I.

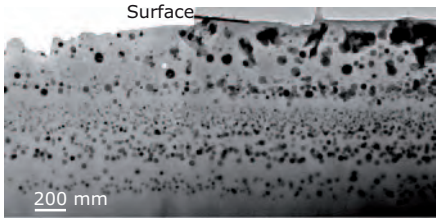
Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

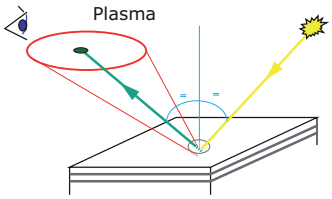
ⓐ en absorption dans le vitrail rouge flashé multicouche (Moyen Âge), épaisseur des couches entre 5 et 50 µm

ⓑ par diffraction pour le plat lustré hispano-mauresque

Figure 2 – Exemples de colorations obtenues par des nanoparticules de cuivre



ⓐ image électronique en transmission de la région supérieure de l'émail d'un lustre céramique, avec la séquence de couches alternativement avec et sans particules métalliques obtenue par des alternances oxydante/réductrice de l'atmosphère du four de recuit [9]



ⓑ schéma du phénomène de diffraction générant le lustre sous un angle particulier d'observation

Figure 3 – Mécanisme de l'interaction lumière-émail lustré

Figure 4 – Exemples d'émaux céramiques (production d'Iznik, XVII^{e} siècle) montrant la large palette de couleurs obtenue par des pigments (rouge, traits noirs) ou des chromophores dissous dans l'émail (bleu, vert)

© Editions T.I.

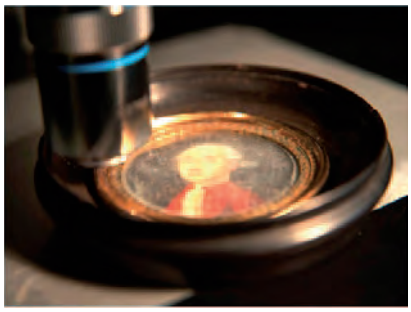
RECHERCHE

Tableau 1 – Exemples de pigments et chromophores marqueurs chronologiques

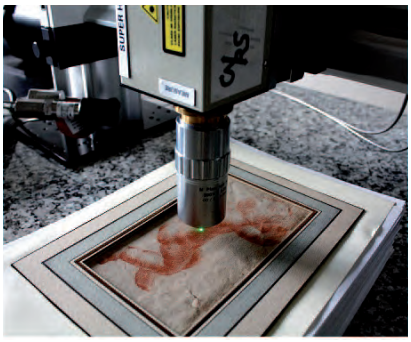
Couleur	Composition	Phase	À partir du siècle
Blanc	SnO_2	Cassitérite	VII^{e}
	$Ca_3(PO_4)_2$	Phosphate de calcium	X^{e} ?
	CaF_2	Fluorine	XVI^{e}
	$(Ca/Pb)_3(AsO_4)_2$	Arséniates	XVII^{e}
	TiO_2	Rutile	XVI^{e}
		Anatase (Europe)	XVIII^{e}
	ZrO_2	Zircone	XX^{e}
	$ZrSiO_4$	Zircon	XX^{e}
Bleu	Ion cobalt	Dissous	Antiquité
	Lapis-lazuli	Lazurite	Antiquité
	$CaCuSi_4O_{10}$	Bleu égyptien	Antiquité
	Al_2CoO_4	Spinelle	VIII^{e}
	Co_2SiO_4	Olivine	XVII^{e}
	Co_3O_4	Spinelle	XVIII^{e}
	$ZnCo_2O_4$	Spinelle	XIX^{e}
	Ultramarine	Sodalite	XIX^{e}
	$ZrSiO_4$:V	Zircon	XX^{e}
Jaune	PbO	Massicot	Antiquité
	$CaSb_2O_{6/7}$	Antimoniates	Antiquité
	As_2S_3, As_4S_4	Or pigment, réalgar	> V^{e}
	Nanoparticules Ag^{o}	Dispersées	XI^{e}
	$PbSnO_4$-$PbSb_2O_7$	Jaunes de Naples	XV^{e}
	$Pb/Ba/SrCrO_4$	Chromates	XVIII^{e}
	Ion UO_2, $PbUO_4$	Uranyl ion	XIX^{e}
	CdS	Greenockite	XIX^{e}
	$(Ti,Ni,Sb)O_4$	Rutile	XX^{e}
	$ZrSiO_4$:Pr	Zircon	XX^{e}

minerais de cobalt européens sont exportés en Asie, l'ocre Bengara (Bengale) au Japon, les verres romains se retrouvent du Nord au Sud de l'Afrique, en Extrême-Orient...

Les premières analyses d'œuvres d'art – et les plus faciles – sont donc celles des pigments de la matière picturale inorganique. La découverte de Pompéi joua un rôle catalyseur [22]. Les couches de protection organique (vernis, et autres) obscurcissent par leur dégradation les couleurs et peuvent compliquer l'identification des chromophores si une analyse sur section n'est pas possible. Cependant, comme les tableaux s'écaillent naturellement avec le temps, de nombreuses analyses ont été menées sur de tels prélèvements, en particulier recueillis lors de restauration. Les fresques, les enluminures



ⓐ analyse Raman d'une miniature sur ivoire au travers de son verre de protection



ⓑ le très gros grossissement de l'objectif utilisé pour l'analyse d'un dessin (x 2000) réduit le volume d'analyse à moins d'1 µm^3 et permet de recueillir le signal Raman des pigments en diminuant la contribution de la très forte fluorescence du substrat papier

Figure 5 – Illustration d'avantages spécifiques à l'analyse Raman

sont généralement exemptes de protection organique. Les techniques de diffraction RX, de réflectance UV-visible-IR et de diffusion Raman ont ainsi été utilisées sur prélèvements dès les années 1980. Le caractère bien cristallisé des pigments utilisés facilite leur détection. La figure **5** montre le grand avantage de la diffusion Raman qui permet une étude au travers des vitres de protection, sans démontage.

L'identification des phases permet d'expliciter **la dégradation des couleurs**. L'obscurcissement des vernis de tableau est connu depuis longtemps, et depuis des siècles les vernis sont périodiquement éliminés et refaits. Les problèmes peuvent être plus graves. Ainsi, sur le pastel de la figure **6**, le noircissement des carnations résulte de la réaction entre les différents composés utilisés par l'artiste ; ici du vermillon (HgS) a été mélangé avec du blanc de plomb (un hydroxycarbonate) qui réagit en donnant des sulfures et sulfates de plomb noirs [25]. Ces dégradations dues aux réactions entre composants, avec l'H_2S généré par les visiteurs, aux rayonnements UV, etc., ont été mises en évidence pour de nombreuses œuvres composées à l'aide des pigments inorganiques et organiques mis sur le marché à partir de la seconde moitié du XIX^{e} siècle (œuvres impressionnistes de V. van Gogh [article_59008], de Picasso). Ces courants artistiques recherchaient des couleurs nouvelles. La nécessité

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Figure 6 – Exemple de dégradation de certaines couleurs par réaction internes entre différentes composantes de la matière picturale de ce pastel (début XIX^{e} siècle) [25]

de breveter des producteurs incitant à explorer des variétés de colorants, et à proposer des mélanges sans recul important sur leur stabilité à long terme, a sans doute contribué à la réalisation de mélanges peu stables. L'utilisation de matériaux nouveaux pour les sculptures et interventions contemporaines, les arts décoratifs... donna naissance à une variété très large de phases de faible stabilité chimique, certaines pendant une période courte (la galalithe par exemple, un plastique préparé à partir de la caséine du lait, les acétates de cellulose, etc.).

Les matériaux classiques, les minéraux, peuvent aussi subir des dommages : ainsi, la couleur bleu profond du lapis-lazuli, une roche où les chromophores sont des ions polysulfures encapsulés dans les sites d'un minéral de type feldspath, peut s'affadir par perte en surface d'une partie des ions chromophores.

4. Marqueurs technologiques en Arts du Feu

4.1 Verres et céramiques

Le développement des Arts du Feu est indissociablement lié à celui de l'Humanité, que ce soit pour ses conditions de vie (nourriture, défense, remèdes), que ses expressions culturelles [19] [39] [40] [41] [42]. La production de céramique remonte à la transition paléolithique-néolithique (> 15 000 av. J.-C., en Europe, Afrique, Sibérie et Japon) et demande des températures de l'ordre de 600-650 °C pour obtenir, par frittage en phase liquide en atmosphère réductrice, des objets poreux mais robustes mécaniquement. Les premiers composites céramiques renforcés par des fibres longues d'amiante sont ainsi très anciens et furent parmi les premières céramiques analysés par A. Brongniart [19]. La statuaire modelée, cuite, est plus ancienne (~ 30 000 av. J.-C.). La préparation de pâte de verre et de terre cuite émaillée est beaucoup plus récente (Mésopotamie, ~ 3 000 av. J.-C.) car les températures requises sont plus hautes (800-1 000 °C) et un fort broyage des matières premières est indispensable. En Occident, la fabrication de verre, plus ou moins affiné, date de 1500-2000 av. J.-C. (Égypte, Phénicie, Mésopotamie) sous plusieurs couleurs (blanc, jaune, turquoise et bleu). La limitation des lieux de savoir fit que ces productions disparurent avec les aléas (guerres, interruption des échanges vers 1 200 av. J.-C.) puis réapparurent lentement. En Asie, dès les périodes Shang et Zhou (3 000-1 500 av. J.-C.), les potiers maîtrisaient des températures de cuisson allant de 950 à 1 250 °C [40] [42]. La période impériale romaine se caractérise par une industrialisation à l'échelle de l'aire méditerranéenne des productions de terres cuites (sigillata) et des objets en verre (flacons, coupes, tesselles de mosaïques...).

Les potiers Han de l'Est, ainsi que ceux des Sui (200 av. J.-C. – 700 ap. J.-C.) acquirent **la maîtrise des hautes températures** (> 1 250 °C) : les grès porcelaineux Yue sont cuits à près de 1 300 °C, et sous les Sui, puis les Tang, de blanches et délicates porcelaines sont produites en quantité. À la même période, les potiers abbassides découvrent que l'opacification à basse température d'un émail au plomb permet, en réalisant un fond blanc, de rivaliser avec la porcelaine en imitant les trois couleurs Tang (bleu-vert-jaune), puis de poser un décor complexe rivalisant avec le décor papier. Cette innovation gagne le Maghreb (Ifriquiya, VII^{e} siècle), l'Andalousie et les Baléares (VIII^{e} siècle), la Sicile (IX^{e} siècle), l'Italie (Majoliques, XIII^{e} siècle) et enfin la France (XV^{e} siècle). L'Empire byzantin semble rester imperméable à ces développements céramiques alors que la Sicile normande puis souabe est un creuset créatif (développement de l'usage du lapis-lazuli comme pigment des émaux).

Les producteurs d'objets en verre, y compris émaillés, acquièrent un **niveau technique remarquable** sous l'Empire romain avec les productions levantines [34] [38] [43] et se perfectionnèrent sous les dynasties fatimides (X-XII^{e} siècle, Égypte principalement) puis mamelouks (XV^{e}, Égypte et Syrie) [44]. À Iznik, les potiers ottomans (1450-1620) mirent au point une nouvelle alternative à la porcelaine, ils réalisèrent des émaux plombeux sur un engobe, constitué de grains anguleux de quartz réfléchissant la lumière, posé sur un tesson très siliceux, lui-même solidifié par une fritte au plomb. Ce nouveau procédé fut à l'origine d'un prodigieux développement d'une palette de couleur puissante (figure **4**) qui se poursuivit avec les productions de Kütahya [33]. À Florence, les ducs de Médicis pendant une courte période (1575-1587) produisirent les premières porcelaines européennes, technologiquement intermédiaires entre la porcelaine dure de Chine, au kaolin et les *fritware* d'Iznik, proches des porcelaines dites tendres (sans kaolin mais avec une fritte plombeuse) [33] [40] [45] [46]. Il faudra plus d'un siècle pour qu'à Meissen, E. Tschirnhaus et J. F. Böttger mettent au point d'abord des proto-porcelaines rouges, puis de la blanche porcelaine au kaolin, très mullitique, d'abord cuite par des « miroirs ardents » (four solaire), puis en four à des températures pouvant atteindre 1 500 °C [17]. À la même période, à Rouen puis en région parisienne, apparurent les manufactures de porcelaines tendres [45] [46]. La faïence cuite à plus basse température et au tesson poreux offrit une démocratisation de la vaisselle de porcelaine et par l'inventivité de son décor rivalisa avec la porcelaine [20] [21]. Le XIX^{e} siècle fut particulièrement inventif en essais techniques pour obtenir une grande palette de

© Editions T.I.

RECHERCHE

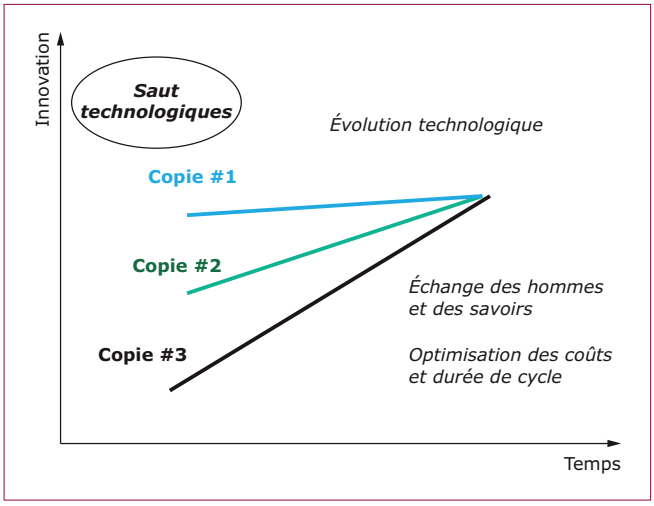


Figure 7 – Schéma du rapprochement des technologies par processus d'imitation et de l'échange des hommes et des savoir-faire

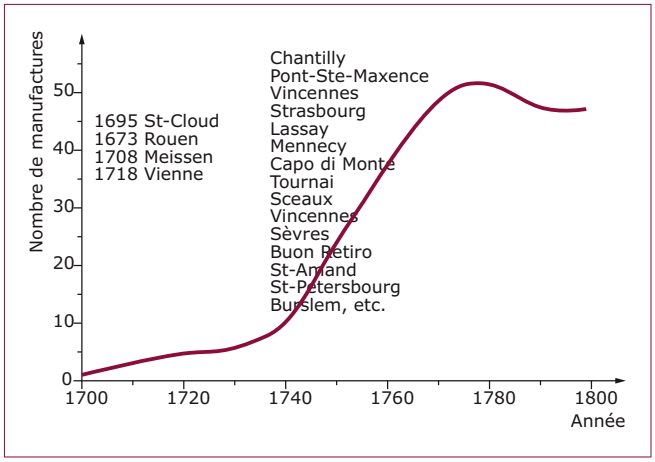


Figure 8 – Évolution du nombre de manufactures de porcelaines, dure et tendre, au XVIII^{e} siècle en Europe

couleurs (utilisation de l'uranium, du nickel, du platine, des terres rares, des arséniates, etc.) [47] [48]. Chacune de ces innovations est un marqueur chronologique qui peut être décelé par l'analyse.

Les deux principales difficultés en technologies verrière et céramique sont la maîtrise de la cuisson (conception des fours et conduite de la cuisson) et la disponibilité de poudres fines ; en effet, la température de frittage est d'autant plus basse que les particules sont fines. Le broyage demande beaucoup d'énergie et donc les poudres naturellement fines (sables, limons, lœss, argiles), ou pouvant être obtenues fines par simple traitement thermique (calcaire, coquilles, silex...) sont activement recherchées.

Ce bref survol de l'histoire des Arts du Feu illustre la variété des marqueurs techno-chronologiques qui peuvent rester inscrits dans la composition et les micro- et nanostructures d'un objet. Les différences sont maximales pour les objets réalisés avec une technique innovante (figure **7**). Les compétiteurs, ayant vu ou reçu la description de ces nouveaux objets, utilisent des matières premières et des technologies différentes (par exemple bleu-et-blanc chinois de porcelaine, et leurs imitations en *fritware* à Iznik ou de faïence à Delft) pour réaliser des objets similaires. Bien sûr, avec le temps, les hommes et les savoir-faire voyagent et les contraintes économiques rapprochent les technologies (figure **7**). Ainsi, comme le montre la courbe du nombre de manufactures de porcelaines en Europe depuis la fin du XVII^{e} siècle (figure **8**), après une période de latence caractérisée par un faible nombre d'innovateurs aux technologies très diversifiées, la dissémination des hommes et de leurs secrets de fabrique permit une explosion du nombre de lieux de production, puis une concentration des producteurs du fait de la concurrence. Nombre de ces productions peuvent être ainsi différenciées par une analyse attentive des objets produits.

4.2 Émaux

Bien que les émaux soient des verres silicatés comme pour le corps des objets en verre, leur technologie est beaucoup plus complexe car ils doivent satisfaire plusieurs critères souvent contradictoires ; en premier la couleur et la brillance, comme pour le verre massif. En plus, ils doivent posséder une mouillabilité et une viscosité adaptées au support et à sa géométrie, réagir suffisamment avec le support pour un bon accrochage sans générer de bulles ou de cristallisation incontrôlée et surtout être en accord de dilatation avec ce support [36]. En couche mince, pour ne pas écailler (saut d'éclat), ni tressailler (fissuration en étoile), l'émail se doit d'être en légère compression. Plusieurs émaux doivent être posés les uns sur les autres pour réaliser des décors complexes. En conséquence, l'éventail des compositions des émaux est d'une ampleur sans commune mesure avec celles des verres massiques servant à la réalisation d'objets, voire même de vitraux. La faible épaisseur des émaux nécessite, pour leur conférer une couleur puissante, des incorporations de quantités de pigments beaucoup plus élevées que dans un corps de verre où une coloration par couleurs « transparentes » (la dissolution est obtenue par une faible quantité d'ions chromophores restants en solution [29]) est suffisante. On comprend pourquoi la technologie sophistiquée de l'émaillage fait des émaux de bon marqueurs technologiques et chronologiques.

4.3 Vitraux

Les premiers vitrages datent de l'époque romaine, se perfectionnent aux époques byzantines (VI^{e} siècle : Ravenne, Sainte-Sophie), mais c'est seulement au VII^{e} siècle, et surtout pendant la période romane, que se développent les compositions imagées faites de morceaux de verre, colorés et épais (plusieurs millimètres), sertis de baguettes en plomb dans une armature (barlotières) de fer. Le dessin obtenu initialement par la découpe et le réseau de plomb évolue avec l'augmentation de la taille des morceaux de verre et l'invention de la grisaille, une sorte d'émaillage permettant d'échapper aux contraintes de la découpe pour le dessin et ainsi de gagner en luminosité. Les difficultés politiques d'approvisionnement en fondants sodiques (évaporites des lacs salés ou cendres de plantes côtières du Proche-Orient) conduisent à l'utilisation de sources locales, potassiques, de cendres de plantes (fougères) ou de bois [49]. L'évolution esthétique induite résulte donc en premier des évolutions technologiques (dimension, palette de couleur, grisailles).

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

4.4 Métallurgie, patines et dorures

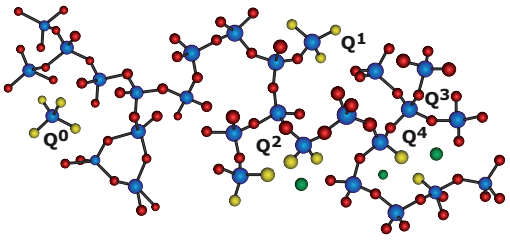
Nous ne traiterons pas des alliages métalliques proprement dits, car la plupart des méthodes mobiles ne sont pas très pertinentes pour l'analyse fine des métaux puisqu'elles utilisent les liaisons chimiques non métalliques comme sondes, via leur dipôle instantané (spectroscopie IR) ou leur variation de polarisabilité électronique (spectroscopie Raman). Par contre, toutes les méthodes considérées sont efficaces pour l'étude des surfaces métalliques, les patines [50] [51], intentionnellement développée par des traitements thermo-chimiques complexes pour des raisons esthétiques ou couches formées naturellement (corrosion passive ou active/dégradation). Dans les deux cas, les phases formées dépendent de la composition de l'alliage.

5. Spectroscopie Raman : outils et critères d'analyse

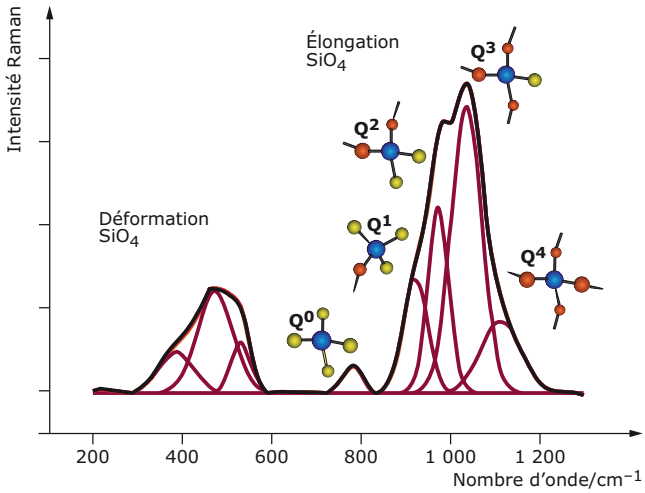
Les méthodes d'analyse élémentaire conduisent à des listes de composition dont le traitement des données est classique : comparaison des éléments majeurs, recherche de corrélations pour les éléments mineurs et en traces pour pister les circulations et les sources de matières premières. Cette approche est très efficace pour les minéraux rares : les exemples typiques sont les minerais de cobalt dont les éléments associés (Mn, Fe, Ni, As...) marquent des sites spécifiques [52] [53], l'or [54], les émeraudes et les grenats, où les éléments traces – et la nature et le faciès des phases secondaires, des inclusions – peuvent signer les sites. Ces procédés sont beaucoup moins pertinents pour les roches/minéraux remaniés par la circulation des eaux (sables, argiles). Un travail approfondi sur la géologie/minéralogie des matières premières et sur les phases secondaires pouvant servir de marqueur est requis.

Les méthodes physico-chimiques donnant des spectres, où l'information combine composition et données structurales, sont à la fois plus complexes à traiter mais beaucoup plus riches en information. Une approche de chimie analytique n'est plus suffisante, et les considérations de physique et de chimie du solide sont indispensables pour extraire les informations sur les technologies de production : l'accès à des informations sur les températures des processus et leur durée devient possible. Le broyage et la cuisson étant les points technologiques critiques, la taille des grains/particules est très informative et les petites tailles induisent des propriétés spécifiques, comme le déplacement de la couleur.

■ La figure **9*a*** présente le schéma de la structure d'un verre silicaté : l'état de polymérisation est maximal si la configuration Q_4 des tétraèdres SiO_4 est majoritaire (tous les atomes d'oxygène sont liés à un atome de silicium) et minimal si Q_0 est un tétraèdre isolé. Les figures **9*b*** et **10*a*** proposent les spectres Raman correspondants [28]. La comparaison des spectres obtenus pour un même verre avec différents instruments (fixe, haute résolution ; portable : basse résolution, figure **10*a***) montre la perte d'information résultant du gain en portabilité ! Les spectres de pigments, phases cristallines donnant généralement des pics fins, sont facilement détectables et peu dégradés (figure **10*b***). Les spectres larges des phases amorphes sont plus difficilement obtenus. L'utilisation des paramètres d'intensités relatives permet de s'affranchir en partie des faiblesses des instruments mobiles. La figure **11** illustre les possibilités d'identifier l'organisation structurale et ainsi la composition en éléments majeurs. La mise au point de procédures optimisées par comparaison entre données recueillies avec différents types d'instruments maximise l'efficacité des mesures hors du laboratoire.



ⓐ **schéma du réseau polymérique, désordonné mettant en évidence les différents types (*Qn*, *n* nombre d'atomes oxygènes connectés) de tétraèdres SiO_4, unité cristallochimique et spectroscopique du verre**

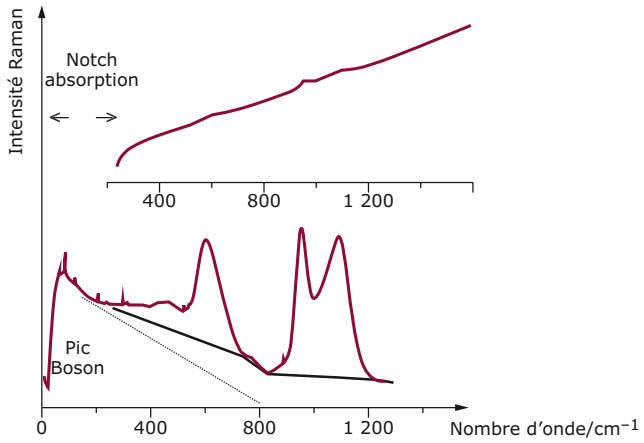


ⓑ **présentation des composantes vibrationnelles des modes de déformation (massif vers 500 cm^{-1}) et d'élongation (massif vers 1 000 cm^{-1}) des tétraèdres Qn du spectre Raman (ligne de base/pic Boson soustrait) d'un réseau silicaté**

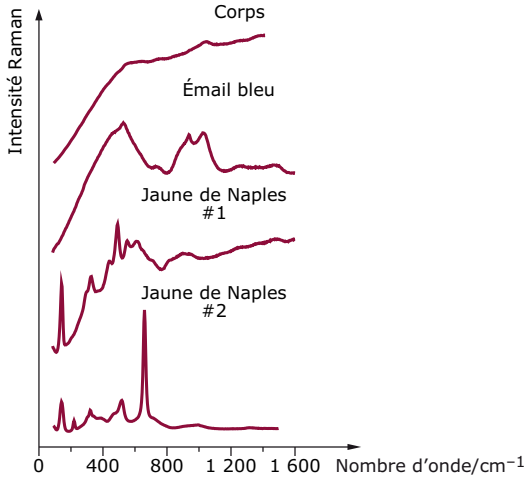
Figure 9 – Analyse localisée des différents types de tétraèdres SiO_4 d'un verre silicaté

© Editions T.I.

RECHERCHE



ⓐ **comparaison entre les spectres d'un même échantillon de verre recueilli avec un instrument transportable à filtre notch et avec un instrument fixe à haute résolution. Le domaine des bas nombre d'onde (appelé Pic Boson), caractéristique de l'ordre à courte et moyenne distance du réseau polymérique, ne peut être mesuré avec un instrument portable ; il faut soustraire les contributions instrumentales de l'organisation à courte et moyenne distance pour comparer.**



ⓑ **comparaison entre les spectres Raman obtenus avec un spectromètre mobile (laser vert) du verre incolore (corps), d'un émail coloré en bleu par du cobalt couleur transparente, et de deux émaux jaunes colorés l'un par du pigment Jaune de Naples pur, l'autre par l'addition d'un second pigment (antimoniate).**

Figure 10 – Empreinte digitale d'un verre

La figure **12** donne une illustration des informations pouvant être obtenues sur la technologie d'une période. Ainsi, la constance des paramètres de composition et de structure des objets romains en verre (figure **12*b***, sup) résulte de la production quasi industrielle en de rares lieux de gros lingots de verres exportés vers les sites dispersés de mise en forme. La grande variabilité des signatures Raman des vitraux d'une aire en France relativement réduite (figure **12*b***, inf) résulte du caractère artisanal de production au Moyen Âge, un atelier utilisant des matières premières locales est mis en place pour chaque construction d'église/cathédrale. À partir des données spectroscopiques combinées si besoin avec les analyses élémentaires, il est possible d'obtenir à l'aide des techniques chimiométriques d'analyse de données (figure **12*a***) une bonne connaissance des technologies de production, similarités et évolutions et ainsi des échanges technologiques entre lieux ou périodes. La figure **13** montre comment à partir de paramètres directement accessibles par une simple observation visuelle du spectre Raman recueilli avec un dispositif portable – les barycentres des massifs des modes d'élongation et de déformation de l'unité vibrationnelle SiO_4^{-}, il est possible d'identifier la nature d'un verre massif ou de la matrice d'un émail. Les figures **13** et **14** illustrent l'utilisation de cette approche avec l'étude de l'évolution technologique des émaux (sur cuivre et ses alliages) de Limoges et des émaux cloisonnés chinois, du XV^{e} au XIX^{e} siècle. Certaines phases secondaires des matières premières principales (oxydes de titane : rutile, anatase ou brookite, zircons, grenats, amphiboles... suffisamment spécifiques d'une géologie locale et assez stables pour ne pas être transformés ou dissous lors des cuissons) sont des marqueurs d'origine détectables par diffraction des rayons X (pour de faibles quantités) ou par microspectrométrie/cartographie Raman (pour de très faibles quantités).

6. Identification des productions, faux et restaurations : quelques exemples

6.1 Blancs et bleus

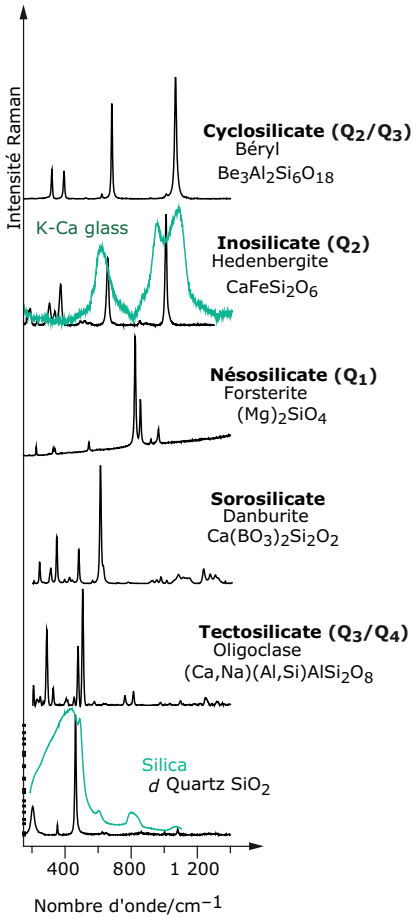
Nous prendrons quelques exemples pour illustrer l'identification de technologies spécifiques (emplois variés du lapis-lazuli, jusqu'à il y a peu considéré comme trop rare pour être utilisé comme pigment des verres et céramiques, multiplicité de la palette d'opacifiants : oxyde d'étain (figure **15**), microbulles (figure **16**), arséniates, zircons...), discrimination entre objets/parties originales et faux/restaurations. À l'exception des porcelaines préparées à partir de kaolins très purs, le corps des céramiques est plus ou moins coloré en jaune ou rouge par les traces d'oxydes de fer, en gris lors des cuissons très réductrices, ce qui rend difficile de poser un bon décor.

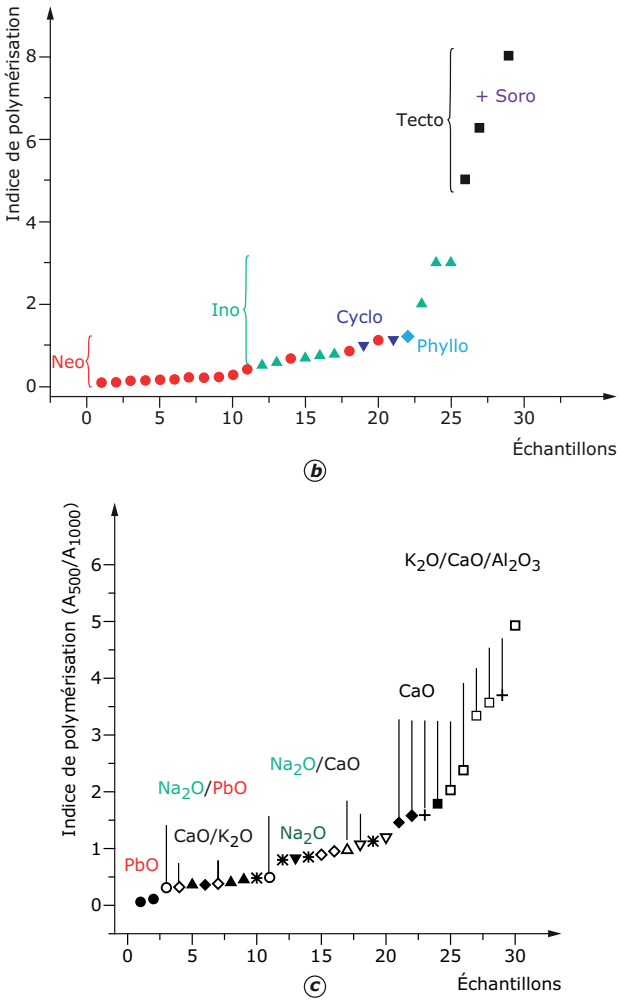
La première solution est de recouvrir le tesson par un engobe blanc (argile kaolinitique, grains de quartz, lait d'oxyde d'étain) ou coloré (engobe rouge ou noir des sigillées). Une autre solution est la dispersion d'un opacifiant : microbulles des émaux de céladon (Vietnam (figure **19**), Chine) ou des premières porcelaines de J.F. Böttger, microprécipités de phosphate de calcium des émaux des porcelaines de Médicis et de nombreux émaux d'objets en verre mamelouks, d'antimoniates de calcium, de fluorite dans les émaux cloisonnés chinois, de wollastonite dans les émaux de porcelaines tendre, de cassitérite (oxyde d'étain) dans les productions islamiques, d'arséniates de plomb/calcium dans les verres *lattimo* vénitiens et dans les émaux du XIX^{e} siècle, de zircon ou de zircone dans la seconde moitié du XX^{e} siècle. Une combinaison de certaines des solutions ci-dessus

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**





ⓐ **spectres Raman des différents types de silicates cristallins (noir)/amorphes (bleu) (niveau de polymérisation entre parenthèses) ; la non-cristallinité conduit à un élargissement des modes de vibration (spectres en bleu).**

Indice de polymérisation déduit du rapport des aires des massifs de déformation et d'élongation SiO_4 pour les silicates cristallins ⓑ et amorphes ⓒ ; les fondants sont indiqués. L'indice de polymérisation varie continuellement pour les verres en fonction du fondant (Pb, K, Na, Ca) par marches pour les structures cristallines [56].

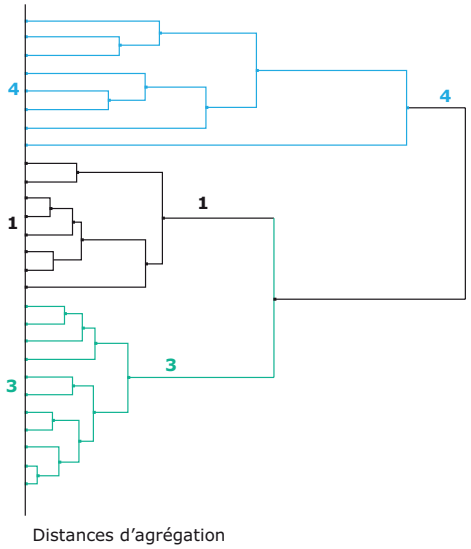
Figure 11 – Signatures spectrales des silicates

peut marquer une production particulière (manufactures de porcelaines tendres, françaises par exemple) [45].

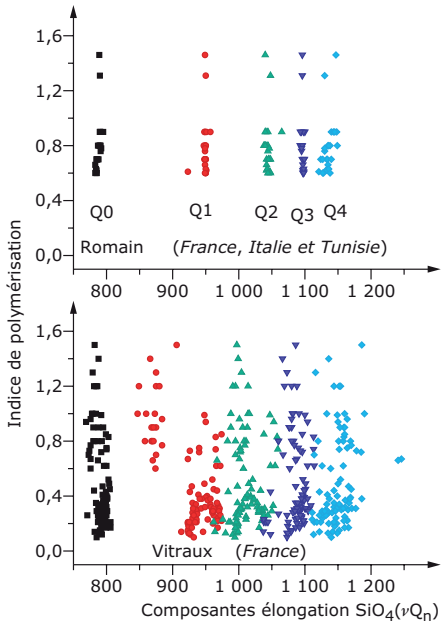
La couleur bleue est obtenue soit par les ions Co^{2+} dissous en faible quantité (quelques pour cent en masse) dans la matrice vitreuse, soit à saturation sous forme cristalline dispersée (pigment préparé au préalable et ajouté, ou précipité formé pendant le cycle de cuisson), spinelle $CoAl_2O_4$ ou olivine Co_2SiO_4, respectivement dans les compositions très alumineuses (couvertes de porcelaine dure) ou très siliceuse (émaux de porcelaine tendre), soit par dispersion de grains de lapis-lazuli (verres romains, verres mamelouks, certaines majoliques, lajvardina) [37] [38] [55] [56]. Une couleur pâle bleue est aussi obtenue par de faibles quantités d'ions Fe^{2+} et Ti^{3+} (certaines couvertes de porcelaines chinoises cuites en atmosphère très réductrice). Les ions Cu^{2+} donnent aussi une couleur bleue turquoise en matrice vitreuse alcaline (le bleu des émaux de Samarkand) qui vire au vert en matrice plombeuse (figure **17**). Le bleu égyptien (3 000 av. J.-C.) est un silicate de cobalt ($CaCuSi_4O_{10}$) dont l'équivalent au baryum a été développé beaucoup plus tard en Chine (Han, 200 av. J.-C.). Une variante de composition ($CaBaCuSi_2O_6$) donne la couleur violette. Au XIX^{e} siècle de nouveaux pigments bleus, aux stabilités thermiques et chimiques variables, ont été développés : cæruleum (Co_2SnO_4), $ZnCo_2O_4$, arséniate $CoAsO_4$; au XX^{e} siècle, les zircons bleus ($ZrSiO_4$ dopé au vanadium), $BaMnO_4$, etc.

Avant le développement au XX^{e} siècle des méthodes de purificationn, les pigments étaient préparés avec des minerais, par exemple à base de cobalt pour le bleu, mais pouvant

© Editions T.I.

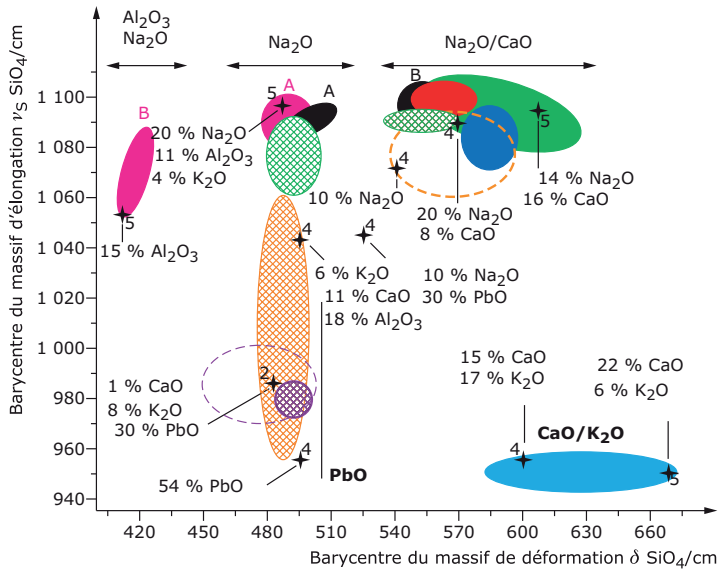


ⓐ **exemple de classification par la méthode des clusters dans un espace de paramètres extraits des spectres Raman de vitraux : 3-verre potassique original (Moyen Âge), 1-verre sodique (restauration du XIXe siècle), 4-verre de type 3 très corrodé**



ⓑ **distribution des valeurs de l'indice de polymérisation et des barycentres des composants Qn pour des échantillons de verre romains (sites méditerranéens) et de vitraux d'églises gothiques (Nord et Est de la France)**

Figure 12 – Outils de classification



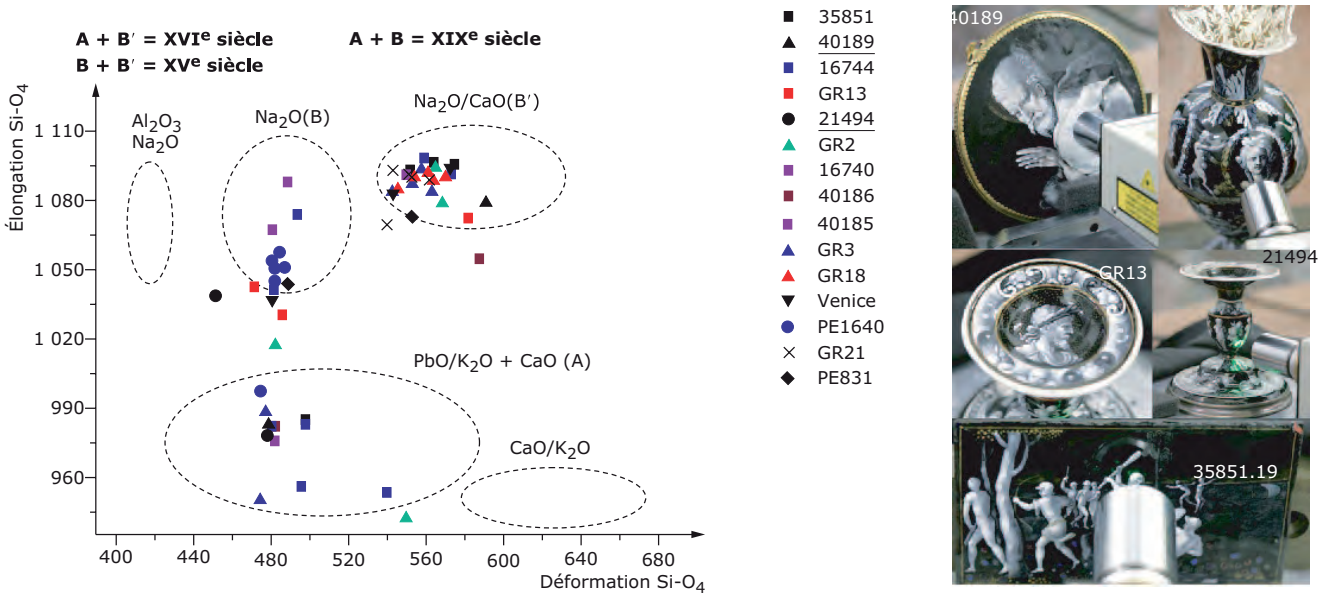
Chaque zone colorée correspond à une technologie verres potassiques, verres sodiques riches ou non en chaux, verres alumineux, verres au plomb... Des compositions représentatives sont indiquées (étoiles) ainsi que les principaux fondants ajoutés.

Figure 13 – Diagramme permettant une identification rapide et visuelle de la nature d'un verre à partir des spectres Raman obtenus avec des instruments mobiles

© Editions T.I.

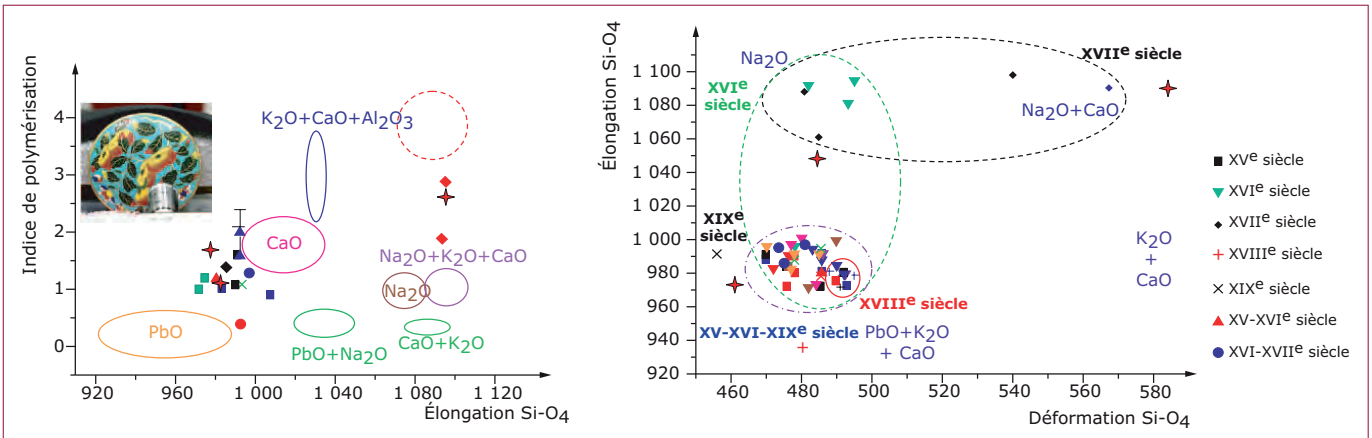
Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**



Un recours progressif à des compositions de plus en plus riches en plomb est observable, demandant de moins en moins de virtuosité technique. Les couleurs et les pigments sont des critères complémentaires d'identification. Les objets pris en exemple appartiennent au Musée des arts décoratifs, Paris.

Figure 14 – Différentiation des technologies d'émaillage d'émaux de Limoges par la signature Raman de la matrice vitreuse [47]



Le diagramme indice de polymérisation-maximum du massif des modes d'élongation Si-O donne le type de compositions (alcalino-plombeuse). Le diagramme nombre d'onde d'élongation déformation Si-O précise les évolutions avec une mutation technologique au XVII^{e} siècle, sans doute sous l'influence des contacts renforcés avec l'Occident.

Figure 15 – Exemple d'étude de l'évolution technologique des émaux cloisonnés chinois [47]

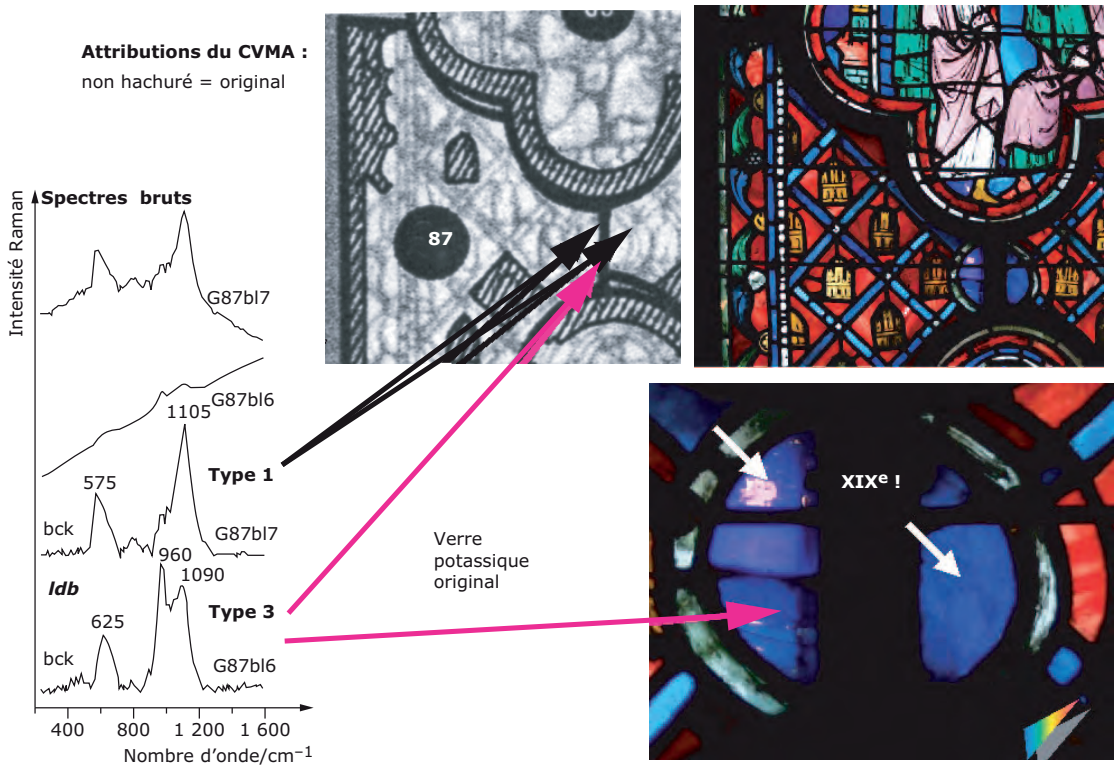
contenir en quantité importante, voire majoritaire d'autres éléments : manganèse, fer, chrome. Ainsi, longtemps les décors bleus des porcelaines vietnamiennes et de certaines provinces chinoises utilisèrent un minerai très riche en manganèse et en fer. Cependant, les conditions très réductrices de la cuisson des porcelaines maintiennent les ions Mn et Fe à leur plus bas état d'oxydation (II), pour lequel ils sont incolores. Des traces de nickel, arsenic ou autres éléments permettent d'attribuer l'origine du cobalt aux monts Métalliques, en Saxe ou en Iran [52] [53]. Les répartitions des isotopes du plomb sont aussi utilisées comme marqueurs des sites d'extraction.

6.2 Jaunes et verts

La couleur jaune est obtenue par les ions Fe^{3+} dispersés dans des verres calciques mais ce sont principalement des

© Editions T.I.

RECHERCHE



Le dessin en noir et blanc est la conclusion des historiens du Corpus Vitraerum Medii Aevi (CVMA) obtenue sur critères d'observation visuelle, les parties hachurées sont considérées comme non originales ; les verres médiévaux sont potassiques (type 3, cendres végétales comme source de fondant) tandis que les verres des restaurations du XIX^{e} siècle sont sodiques (type 1) ; les signatures Raman distinguent sans ambiguïté ces deux verres. L'intensité brute du signal donne une datation relative de verres ayant subi les mêmes conditions, le signal d'un verre ancien est beaucoup plus faible du fait de la dégradation de la qualité optique de la surface du verre avec le temps : formation de porosité et de microfissures du fait de la lixiviation de surface [28].

Figure 16 – Exemple d'identification non destructive sur site du verre constitutif de vitraux (Sainte-Chapelle, XIII^{e} siècle, Ile de la Cité, Paris)

microprécipités d'antimoniates ou de solution solide pyrochlore $PbSnO_4$-$PbSb_2O_7$ avec ajouts mineurs de Fe, Zn ou Si (jaune de Naples) qui conduisent à l'obtention de beaux jaunes. L'éventail de la non-stœchiométrie et des substitutions possibles conduit à des variations de la signature Raman spécifiques de différentes productions.

La coloration verte des verres n'a longtemps été possible que par la combinaison des colorations bleue et jaune, à l'exception du vert égyptien (forme amorphe plus siliceuse du bleu égyptien) et des émaux riches en plomb colorés aux ions Cu^{2+} des poteries romaines byzantines, islamiques et asiatiques. La dispersion de grains de jaune de Naples dans un verre coloré en bleu par des ions cobalt est ainsi la technique principale des décors du XVIII^{e} siècle avant l'apparition dans la seconde moitié du siècle de l'usage des verts de chrome à Meissen. Au XIX^{e} siècle, les verts de chrome remplace totalement les anciennes techniques.

L'observation d'une solution anachronique signe une restauration, un embellissement – par exemple certaines figurines ou groupes réalisés en porcelaine blanche (« biscuit »), avec ou sans couverte, sont ensuite repris avec des émaux de *petit Feu* modernes – ou une combinaison inhabituelle questionne l'originalité ou l'intégrité d'une œuvre. Par exemple, l'utilisation de CdS pour une inscription en lustre sur un objet en verre de style fatimide atteste du caractère faux de celle-ci (figure **18**).

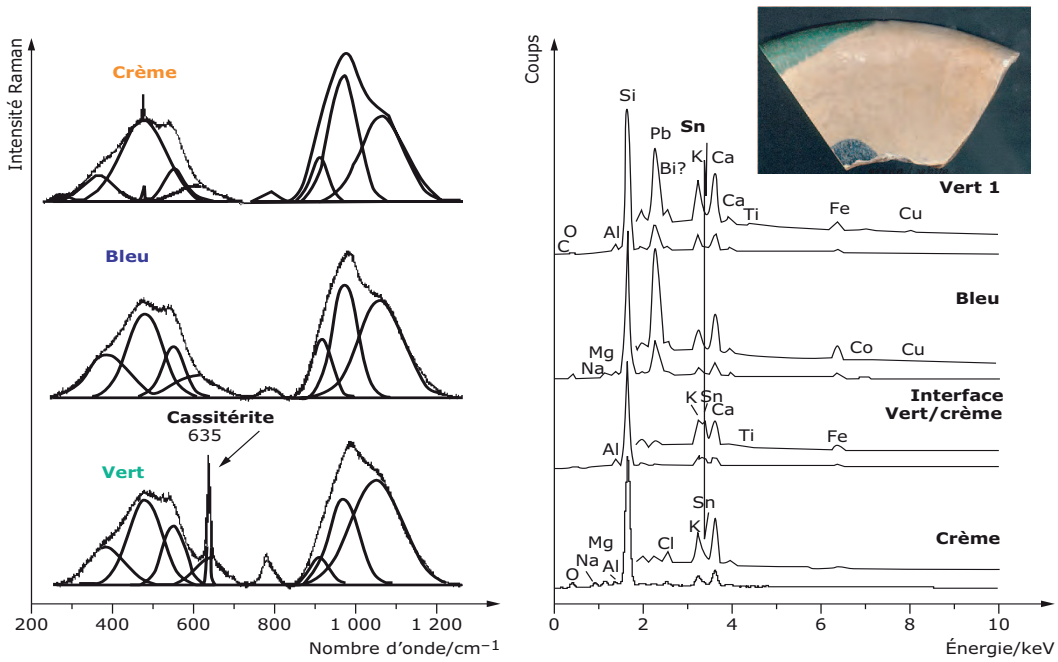
6.3 Objets en verre

La disponibilité des matières premières, sables et silex (silices plus ou moins pures) et fondants (sources de sodium et/ou potassium minérales ou végétales) et la technologie de production de la masse vitreuse (affinage) déterminent l'état final : composition et traces, nanostructure. Ainsi, certains éléments mineurs (phosphore, magnésium) ou traces (strontium, baryum, uranium, thorium...) sont de très bons marqueurs de sources végétales (par exemple le phosphore signature des cendres végétales de plantes forestières comme les fougères, de certaines céréales, du chêne...) ou côtières (salicornes...), ou de sites géologiques (évaporites de lacs salés du Proche-Orient, mines de sel gemme...). La substitution quasi-totale ou partielle du sodium par le potassium modifie fortement la nanostructure du verre et ainsi la signature Raman (figures **13**, **19**). La variabilité de compositions de certaines anciennes matières premières était compensée par une modification des proportions, voire du traitement thermique afin de garder constante les propriétés d'usage, typiquement la

© Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

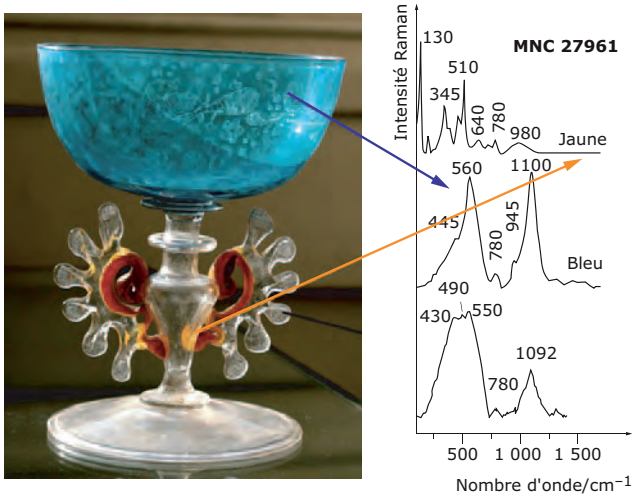
Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**



L'émail crème est alcalin (potassique) tandis que les taches bleues et vertes sont au plomb ; l'oxyde d'étain ne précipite en cassitérite (SnO_2), opacifiant, qu'à la rencontre des deux types d'émaux alcalin et plombeux. Les potiers abbassides mirent à profit cette précipitation pour créer un fond blanc – d'où découlera la faïence – qui leur permettra de rivaliser avec la porcelaine pour la réalisation de décors sophistiqués. Seule la spectroscopie Raman identifie la cassitérite (la phase précipitée cristalline SnO_2) tandis que les analyses élémentaires (EDX) ne peuvent différencier si l'élément Sn est dissous (crème, vert) ou pricipité (interface vert/crème).

Figure 17 – Spectres Raman et EDX des émaux d'un des premiers 3-couleurs abbasside (Bassorah)

ⓐ l'identification Raman de CdS dans l'inscription arabe indique une contrefaçon du XIXe siècle ou même postérieure

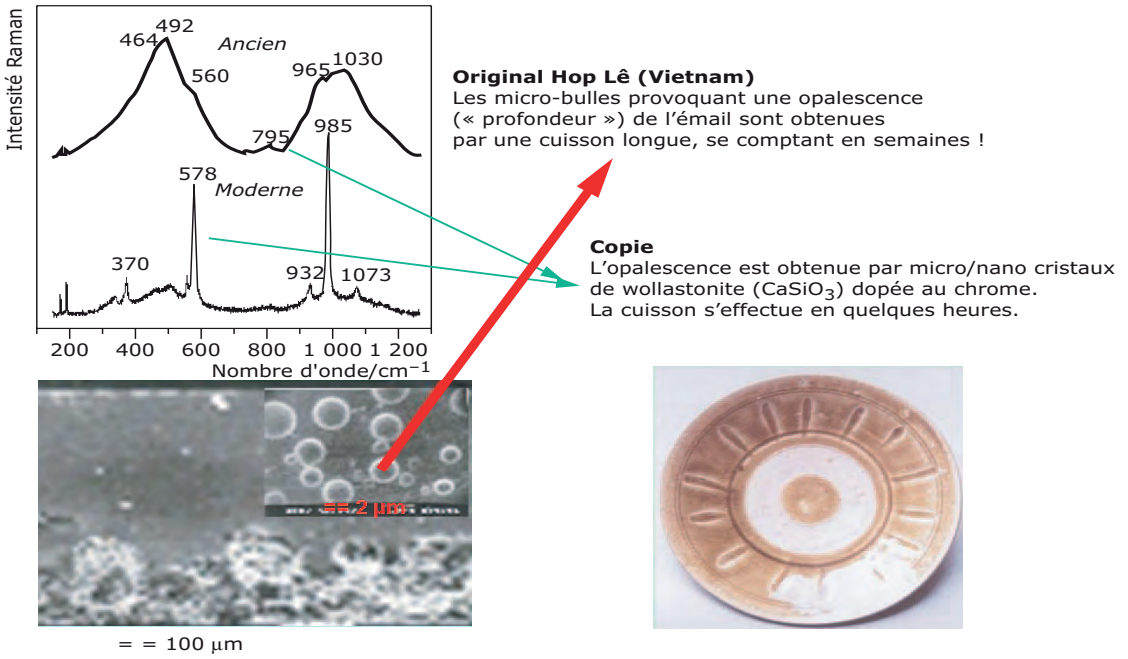


ⓑ la signature Raman de la partie supérieure bleu clair, très intense, correspond à un verre sodique moderne, tandis que celle du pied et le pigment jaune de Naples dans une matrice au plomb sont en accord avec une production « Façon de Venise » hollandaise (XVI-XVIIe siècle) ; la coloration rouge est obtenue avec des nanoparticules d'or (« pourpre de Cassius / Kunckel »)

Figure 18 – Exemple d'identification d'embellissements

© Editions T.I.

RECHERCHE



Le velouté de l'émail des céladons vietnamiens (XIII-XVI^{e} siècle) résulte de la dispersion de microbulles à la limite de la résolution de l'œil obtenue par une cuisson très lente gardant une forte viscosité à l'émail, empêchant la coalescence des microbulles. Dans les faux, l'opalescence est atteinte par des microprécipités de wollastonite dopée au chrome pour obtenir la coloration vert-jaune imitant le jade.

Figure 19 – Exemple d'identification de faux céladon

viscosité, directement liée à la nanostructure (degré de polymérisation, figure **12*b***), et mesurable par spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman sera alors insensible à ces variations corrigées par le verrier, tandis qu'elles brouilleront les conclusions d'une analyse purement élémentaire.

7. Conservation et perspectives

Les soucis de conservation sont souvent la principale motivation d'analyse des objets et œuvres d'art. Cela permet d'expliciter des problèmes comme la destruction d'objets en verre attaqués par les produits relargués par les armoires en bois, les affadissements, les noircissements et modifications de couleurs d'objets exposés, etc. L'identification des colles et agents colorants utilisés dans des restaurations non documentées et très illusionnistes des périodes antérieures au XXI^{e} siècle [58] est utile pour déterminer la procédure la plus appropriée pour dé-restaurer et re-restaurer l'objet dans le respect des normes sanitaires régissant les produits toxiques et des règles éthiques de conservation en vigueur. La démarche artistique contemporaine, privilégiant peu le caractère durable des objets et l'absence d'un long apprentissage des savoirs techniques, conduisent les artistes à utiliser des matériaux à faible durée de vie et donc à s'exposer à de graves problèmes de conservation (nettoyage et restauration). Le contrôle, voire l'arrêt des processus de dégradation, demande une connaissance, non seulement de la composition des matériaux utilisés, mais aussi de leurs technologies de mise en forme. En effet, les microstructures et nanostructures des matériaux modernes (plastiques et polymères par exemple) sont très variables et influent grandement sur le comportement mécanique, la tenue aux variations d'humidité, à la lumière, etc. Il est certain que le recours aux instruments d'analyse portable se généralisera pour un diagnostic rapide, sur site, à la lumière des connaissances acquises dans les études de laboratoire avec des instruments plus variés et plus performants.

Remerciements

L'auteur remercie ses nombreux étudiants et collaborateurs, ainsi que les institutions muséales et collectionneurs, français et étrangers, pour leur collaboration dans les différentes campagnes de mesures et les accès à des œuvres d'exception. Les différents fabricants sont remerciés pour les mises à disposition grâcieuse d'instruments.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - // pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

© Editions T.I.

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables

par **Philippe COLOMBAN**
Directeur de Recherche CNRS
Directeur adjoint du LADIR, UMR7075 CNRS-Université Pierre et Marie Curie

Sources bibliographiques

[1] BERTHELOT (M.). – *Introduction à la chimie des Anciens.* Steinheil, Paris (1889).

[2] ROSMORDUC (J.). – *Une histoire de la physique et de la chimie.* Éditions du Seuil, Points-Sciences, Paris (1985).

[3] BENSAUDE-VINCENT (B.) et STENGERS (I.). – *Histoire de la chimie.* La Découverte, Paris (1992).

[4] DJEBBAR (A.). – *Une histoire de la science arabe – Entretien avec ROSMORDUC (J.).* Éditions du Seuil, Points-Sciences, Paris (2001).

[5] RASHED (R.) (Éd.). – *Histoire des sciences arabes.* Technologie, alchimie et sciences, Éditions du Seuil, vol. 3, Paris (1997).

[6] THÉOPHILE 11-12th centuries. – *Schedula diversarum artium.* Traduction by DODWELL (C.R.), Theophilus : the various arts, London (1961).

[7] CANNELA (A.-F.). – *Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen Âge, Le quatrième livre du « Trésorier de Philosophie naturelle des pierres précieuses » de Jean d'Outremeuse.* Bibliothèque de la Faculté de Philosophie et Lettres de l'Université de Liège, Fascicule CCLXXXVIII, Librairie Droz SA, Genève (2006).
MERRIFIELD (M.P.). – *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting* (1849). Reprint, New York (1967).

[8] ANONYMOUS. – *El Lapidario del Rey Alphonso X.* Translation in Spanish by King Alfonso in the year 1279, see *in* HEATON (N.), J. British Society of Master Glass-Painters, *48*, p. 9 (1947).

[9] COLOMBAN (Ph.). – *Secrets retrouvés du lustre abbasside.* La Revue de la Céramique et du Verre, *139*, p. 13 (2004)
http://www.ladir.cnrs.fr/pages/colomban/Lustreceramique.pdf

[10] PICOLPASSO (C.). – *Li Tre Libri dell'Arte del Vasaio.* 1557, first translated and edited by POPELIN (C.), Les trois Livres de l'Art du Potier, Paris (1881). See also The Three Book of the Potter's Art, La Revue de La Céramique et du Verre, Fac-Similé Édition (2007).

[11] BAUER (G.) alias AGRICOLA. – *De Re Metallica.* Froben, Basel, 1556, translated by KLOPP (G.), Éditeur-Imprimeur, Thionville (1987).

[12] FERCHAULT DE RÉAUMUR (R.A.). – *Observations sur la matière qui colore des perles fausses et sur quelques autres matières animales d'une semblable couleur, à l'occasion de quoi on essaie d'expliquer la formation des écailles de poissons.* Mémoires Académie des Sciences, Paris (1716). *Idée générale des différentes manières dont on peut faire la porcelaine et quelles sont les véritables matières de celle de la Chine*, ibidem (1727). *Second mémoire sur la porcelaine ou suite des principes qui doivent conduire dans la composition des porcelaines de différents genres et qui établissent les caractères des matières fondantes qu'on ne peut choisir pour tenir lieu de celle qu'on emploie à la Chine*, ibidem (1729). *Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine*, ibidem (1739).

[13] MACQUER (M.). – *Elemens de Chymie-Pratique.* HERISSANT (J.-T.), vol. 2, Paris (1751). Dictionnaire de Chymie, vol. 2, Didot, Paris (1766, 1777).

[14] BUFFON (GEORGES LECLERC COMTE DE). – *Histoire naturelle des minéraux.* 7 vol., Imprimerie Royale, Paris (1787).

[15] LEWIS (W.). – *Glass and enamel by preparations of gold, commercium philosophico-technicum ; or the philosophical commerce of arts : designed as an attempt to improve arts, trades, and manufactures.* London, p. 170 (1763).

[16] DILLMANN (Ph.), PÉREZ (L.) et VERNA (C.) Éds. – *L'acier en Europe avant Bessmer.* CNRS, Université Toulouse, Le Mirail, Série Histoire et Techniques, Méridiennes, Toulouse (2011).

[17] SONNEMANN (R.) et WÄCHTLER (E.). – *La découverte de la porcelaine européenne en Saxe.* Meissen, BÖTTGER (J.F.) (1709-1736), Pygmalion, WATELET (G.), Paris (1984).

[18] BRONGNIART (A.). – *Mémoire sur la peinture sur verre.* Imprimerie Sellingue, Paris (1829). MEZZADRI (B.) – Revue de la Céramique et du Verre, *26*, p. 5-10 (1986). BONTEMPS (G.). – *Guide du Verrier – Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux.* Librairie du Dictionnaire des Arts Manufacturés, Paris (1868).

[19] BRONGNIART (A.). – *Traité des arts céramiques ou des poteries considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie.* 3rd Edition, with notes and additions by SALVETAT (A.), ASSELIN (P.), Libraire, Faculté de Médecine, 2 vol., Paris (1077). BASTENAIRE-DAUDENART (F.). – *L'Art de fabriquer la faïence.* La Librairie Scientifique et Industrielle, De Mahler et Cie, Paris (1827).

[20] SALVETAT (L.A.). – *Leçons de céramiques professées à l'École centrale des arts et manufactures.* Malet-Bachelier, Paris (1857).

[21] JACQUEMART (A.). – *Histoire de la céramique.* Librairie Hachette et Cie, Paris (1875). DECK (Th.). – *La Faïence.* Maison Quantin, Paris (1887).

[22] DAVY (H.). – *Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients.* Phil. Trans. Roy. Soc., *105*, p. 97 (1815).

[23] ECCLES (H.A.) et RACKHAM (B.) (1992). – *Introduction and scope, Infrared and Raman spectroscopy in forensic science.* British Museum Report, cited by CHALMERS (J.M.), EDWARDS (H.G.M.), HARGREAVES (M.H.) (Eds), Wiley, Chichester, ch. 1, p. 5 (2012).

[24] COLOMBAN (Ph.). – *The on-site/remote Raman analysis with portable instruments – A review of drawbacks and success in Cultural Heritage studies and other associated fields.* J. Raman Spectrosc. (2012)
http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4042

[25] MANCINI (D.), TOURNIÉ (A.), CAGGIANI (M.-C.) et COLOMBAN (Ph.). – *Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected miniature portraits.* J. Raman Spectrosc., *43*, p. 294 (2012).

[26] COLOMBAN (Ph.) et SCHREIBER (H.). – *Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass.* J. Raman Spectrosc., *36*, p. 884 (2005).

[27] COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.) et RICCIARDI (P.). – *Raman spectroscopy of copper nanoparticles-containing glass matrix : the ancient red stained-glass windows.* J. Raman Spectrosc., *40*, p. 1949 (2009).

[28] COLOMBAN (Ph.) et TOURNIÉ (A.). – *On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle.* J. Cultural Heritage, *8*, p. 242, Paris (2007).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

POUR EN SAVOIR PLUS

[29] COLOMBAN (Ph.), SAGON (G.) et FAUREL (X.). – *Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their colored glazes and paintings.* J. Raman Spectrosc., *32*, p. 351 (2001).

[30] COLOMBAN (Ph.). – *The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass : solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure.* J. Nano Research, *8*, p. 109 (2009).

[31] TILLEY (R.). – *Colour and the optical properties of materials.* Wiley and Sons, Chichester (2000).

[32] BERRIE (B.H.) et MATTHEW (L.C.). – *Material innovation and artistic invention : new materials and new colors in Renaissance Venetian paintings, in scientific examination of art – modern techniques in conservation and analysis.* The National Academies Press., Washington DC, p. 12-26 (2005).

[33] COLOMBAN(Ph.), MILANDE (V.) et LE BIHAN (L.). – *On-site Raman analysis of iznik pottery glazes and pigments.* J. Raman Spectrosc., *35*, p. 527 (2004). COLOMBAN (Ph.). – *Raman µ-spectrometry, a unique tool for on-site analysis and identification of ancient ceramics and glasses.* MRS Fall Meet. Proc. Symposium OO, vol. 852, p. 265 (2005). Ibidem. *Recent case studies in the Raman analysis of ancient ceramics : glaze opacification in abbasid pottery, medici and 18th century french porcelains, Iznik and Kütahya ottoman fritwares and unexpected Lapis Lazuli pigment in lajvardina wares*, ibidem, p. 153 (2005).

[34] COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.) et RICCIARDI (P.). – *Non-destructive on-site identification of ancient glasses : genuine artefacts, embellished pieces or forgeries ?* J. Raman Spectrosc., *40*, p. 604 (2009).

[35] CLARK (R.J.H.). – *Pigment identification by spectroscopic means : an arts/science interface.* Comptes rendus Chimie, *5*, p. 7 (2002). BELL (I.M.), CLARK (R.J.H.) et GIBBS (P.J.). – *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD).* Spectrochim. Acta Part A : Molec. and Biomol. Spectrosc., *53*, p. 2159-2179 (1997). BURGIO (L.) et CLARK (R.J.H.). – *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation,* Spectrochim. Acta Part A : Mol. and Biomol. Spectrosc., *57*, p. 1491-1521 (2001).

[36] MUNIER (P.). – *Technologie des faïences.* Gauthiers-Villars, Paris (1957). JOUENNE (C.-A.). – *Céramique générale : notions de physico-chimie.* Gauthiers-Villars (1960).

[37] COLOMBAN (Ph.). – *Les routes du Lapis Lazuli.* Taoci, *4*, SFECO-Findakly, Suizy (2005).

[38] COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.), CAGGIANI (M.-C.) et PARIS (C.). – *Pigments and enamelling/gilding technology of mamluk mosque lamps and bottle.* J. Raman Spectroscopy, in press (2012).

[39] VANDIVER (P.B.), SOFFER (O.), KLIMA (B.) et SVOBODA (J.). – *The Origins of ceramic technology at Dolni Vestonice, Czechslovakia.* Science *246-4933*, p. 1002-1008 (1989).

[40] KINGERY (W.D.) (Ed.). – *Ancient technology to modern Science.* Ed., Ceramic and Civilization vol. I, The Am. Ceram. Soc., Columbus (1984). JIAZHI (L.). – *The evolution of Chinese pottery and porcelain technology.* Ibidem, p. 135-162. KINGERY (W.D.) (Ed.). – *Technology and Style.* Ceramic and Civilization, vol. II, The Am. Ceram. Soc., Columbus (1986). KINGERY (W.D.) (Ed.). – *High Technology Ceramics–Past, Present, and Future. The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology.* Ceramic and Civilization, vol. III, The Am. Ceram. Soc., Westerville (1986). McGOVERN (P.E.), NOTIS (M.D.), KINGERY (W.D.) (Eds). –*Cross-craft and Cross-Cultural Interactions in Ceramics.* Ceramic and Civilization, vol. IV, The Am. Ceram. Soc., Westerville (1989). McCRAY (P.) (Ed.). – *Prehistory and history of glassmaking technology.* Ceramics and Civilization Series, vol. VIII, The American Ceramic Society, Westerville (1998).

[41] COOPER (E.). – *Ten thousand years of pottery.* British Museum Press, London (2000).

[42] FUKANG (Z.). – *The origin and development of traditional Chinese glazes and decorative ceramic colors. In* KINGERY (W.D.) (Ed.). – *Ancient Technology to Modern Science.* Ed., Ceramic and Civilization, vol. I, The Am. Ceram. Soc., Columbus (1984). WOOD (N.). – *Chinese Glazes : Their origins, Chemistry and Recreation.* A & C Black (Publishers), Ltd, London (1999).

[43] RICCIARDI (P.)., COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.), MACCHIAROLA (M.) et AYED (N.). – *A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy.* J. Archaeological Science, *36*, p. 2551 (2009). PRINSLOO (L.C.), TOURNIÉ (A.) et COLOMBAN (Ph.). – *A Raman spectroscopic study of the glass trade beads excavated at Mapungubwe hill and K2, two important archaeological sites in southern Africa, raises questions about the last occupation date of the hill.* J. Archaeological Sci., *38*, p. 3264, (2011). PRINSLOO (L.C.), TOURNIÉ (A.) et COLOMBAN (Ph.). – *Raman classification of the glass beads excavated on Mapungubwe hill and K2, two archaeological sites in South Africa.* J. Raman Spectrosc., *44*, in press (2012).

[44] WARD (R.) Éd. – *Gilded and enamelled glass from the middle east.* British Museum Press, London (1998). FREESTONE (I.C.) et STAPLETON (C.P.). – *Composition and technology of Islamic enamelled glass of the 13-14th centuries (ch 24). In* Gilded and enamelled glass from the middle east, edited by WARD (R.), British Museum Press, London (1998).

[45] COLOMBAN (Ph.), ROBERT (I.), ROCHE (C.), SAGON (G.) et MILANDE (V.). – *Identification des porcelaine « tendres » du XVIIIe siècle par spectroscopie Raman : Saint-Cloud, Chantilly, Mennecy et Vincennes/Sèvres.* Revue d'Archéometrie, *27*, p. 153 (2004).

[46] COLOMBAN (Ph.) et TREPPOZ (F.). – *Identification and differentiation of ancient and modern european porcelains by Raman macro- and microspectroscopy.* J. Raman Spectrosc., *32*, p. 93 (2001).

[47] KIRMIZI (B.), COLOMBAN (PH.). et BLANC (M.). – *On-site analysis of Limoges enamels from 16th to 19th century.* J. Raman Spectrosc., *41*, p. 1240 (2010). KIRMIZI (B.), COLOMBAN (Ph.) et QUETTE (B.). – *On-site analysis of Chinese Cloisonné enamels from 15th to 19th century.* J. Raman Spectrosc., *41*, p. 780 (2010). BLANC (M.). – *Émaux peints de Limoges, XVe-XVIIIe siècles – La collection du Musée des Arts décoratifs.* Les arts décoratifs, Paris (2010).

[48] BERTRAN (H.). – *Nouveau manuel complet de la peinture sur verre, sur porcelaine et sur émail.* Encyclopédie-Roret, MULO (L.) Éd., Paris (1913).

[49] COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.), DE MONTMOLLIN (D.) (FRÈRE) et KRAINHOEFNER (L.) (FRÈRE). – *Vegetable ash as raw material in the production of glasses and enamels, for example the contemporary vegetable ashes from Burgundy.* France, HAL archives (2010) http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/28/30/PDF/Ash_in_pottery_and_glass.pdf

[50] COLOMBAN (Ph.). – INTECH open, Potential and drawbacks of Raman (Micro)Spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion (2008) http://cdn.intechopen.com/pdfs/13371/InTechPotential_and_drawbacks_of_raman_micro_spectrometry_for_the_understanding_of_iron_and_steel_corrosion.pdf

[51] COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.), MAUCUER (M.) et MEYNARD (Ph.). – *On-site Raman and XRF analysis of Japanese/Chinese Bronze/Brass Patina – The search of specific Raman signatures.* J. Raman Spectrosc., *43*, 799 (2012).

[52] GRATUZE (B.), SOULIER (I.), BARRANDON (J.N.) et FOY (D.). – *De l'origine du cobalt dans les verres.* Rev. d'Archéom., *16*, p. 97 (1992). GRATUZE (B.), SOULIER (I.), BLET (M.), VALLAURI (L.). – *De l'origine du cobalt : du verre à la céramique.* Rev. d'Archéom., *20*, p. 77 (1996).

[53] LIEM (N.Q.), COLOMBAN (Ph.), SAGON (G.), TINH (H.X.) et HOANH (T.B.). – *Microstructure, composition and processing of the 15th century Vietnamese porcelains and celadons.* J. Cultural Heritage, *4*, p. 187 (2003).

[54] COLOMBAN (Ph.), CALLIGARO (T.), VIBERT-GUIGUE (C.), LIEM (N.Q.) et EDWARDS (H.G.M.). – *Accrochage des dorures sur les céramiques et tesselles anciennes.* Rev. d'Archéométrie-Archeosciences, *29*, p. 7 (2006).

[55] GREIFF (S.) et SCHUSTER (J.). – *Technological study of enamelling on Roman glass : the nature of opacifying, decolourizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland).* J. Cultural Heritage, *9*, Suppl. e27 (2008).

[56] SOUSTIEL (J.). – *La céramique islamique– le guide du connaisseur.* Office du Livre (1985).

[57] COLOMBAN (Ph.). – *On-site Raman identification and dating of ancient glasses : procedures and tools.* J. Cultural Heritage, *9*, Suppl. e55, (2008). COLOMBAN (Ph.), TOURNIÉ (A.) et BELLOT-GURLET (L.). – *Raman identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewelley : a tentative differentiation guide.* J. Raman Spectrosc., *37*, p. 841-852 (2006). COLOMBAN (Ph.) et PRINSLOO (L.). – *Optical Spectroscopy of Silicates and Glasses. In* Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. YARWOOD (J.), DOUTHWAITE (R.) et DUCKETT (S.B.) Eds, RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, p. 128-149 (2009).

[58] ASQUIER (M.), COLOMBAN (Ph.) et MILANDE (V.). – *Raman and Infrared analysis of glues used for pottery conservation treatments.* J. Raman Spectrosc. *40*, 1641 (2009).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

Ce document a été délivré pour le compte de 7200034092 - //pierre THOUVEREZ // 217.109.84.129

Plus de contenu, d'actualités et d'informations sur **www.techniques-ingenieur.fr**

À lire également dans nos bases

ANONYME. – *La micro-analyse X au secours des œuvres de Van Gogh.* [article_59008] (2011).

AUCOUTURIER (M.). – *Patinages et patines.* [M 1 570] (2007).

AUZEL (F.). – *Propriétés optiques des terres rares.* [E 1980] (1998).

AVERBUCH (P.). – *Structure électronique des solides.* [A 1 335] (1996).

BERNACHE-ASSOLLANT (D.) et BONNET (J.-P.). – *Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide.* [AF 6 620] (2005).

BERNACHE-ASSOLLANT (D.) et BONNET (J.-P.). – *Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide.* [AF 6 621] (2005).

BESSE (P.) et BACCINI (A.). – *Analyse des données ou statistique exploratoire multidimensionnelle.* [AF 620] (2011).

BOULON (G.). – *Luminescence cristalline appliquée aux sources laser.* [AF 3 276] (2006).

BROLL (N.). – *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X.* [P 1 080] (1996).

COLOMBAN (Ph.). – *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes.* [RE 5] (2002).

DALIBART (M.) et SERVANT (L.). – *Spectroscopie dans l'infrarouge.* [P 2 845] (2000).

DELHAYE (M.), BARBILLAT (J.), FILLAUX (F.), DHAMELINCOURT (P.), BOUGEARD (D.) et BUNTINX (G.). – *Spectrométrie Raman.* [P 2 865] (1999).

DESPUJOLS (J.). – *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X.* [P 2 695] (2000).

DONARD (O.), THOMAS (O.) et QUEVAUVILLER (P.). – *Traçabilité des analyses chimiques environnementales.* [P 3 810] (2004).

DOUCET (J.) et BARUCHEL (J.). – *Rayonnement synchrotron et applications.* [P 2 700] (2011).

GARDETTE (J.-L.). – *Caractérisation des polymères par spectroscopie optique.* [AM 3 271] (1998).

HOENIG (M.) et THOMAS (P.). – *Préparation d'échantillons de l'environnement pour l'analyse minérale.* [P 4 150] (2002).

JOUFFREY (B.) et KARLIK (M.). – *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – Analyse chimique locale.* [M 4 136] (2008).

LAZARE (S.) et MOTTAY (E.). – *Spectrométries laser en analyse et caractérisation.* [P 2 685] (2007).

LE DOUSSAL (H.). – *Céramiques de bâtiments – Carreaux et produits sanitaires.* [C 940] (1997).

LEHMANN (J.-C.). – *Formulation du verre et produits verriers.* [J 2 296] (2010).

MARTÍNEZ (E.), FARRÉ (M.) et BARCELÓ (D.). – *Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement.* [P 3 820] (2008).

MERMET (J.M.). – *Détecteurs de photons en spectrométrie atomique.* [P 2 895] (2011).

MORETTO (Ph.) et BECK (L.). – *Emission X induite par particules chargées (PIXE) : théorie.* [P 2 557] (2003).

PAUCOT (H.) et POTIN-GAUTIER (M.). – *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse.* [P 2 720] (2010).

PHALIPPOU (J.). – *Verres – Aspects théoriques.* [AF 3 600] (2001).

REGERT (M.), REICHE (I.) et GUERRA (M.-F.). – *Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel – Partie 1.* [P 3 780] (2006).

REGERT (M.), REICHE (I.) et GUERRA (M.-F.). – *Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel – Partie 2.* [P 3 781] (2006).

REVEL (G.). – *Analyse par activation.* [P 2 565] (1999).

REVEL (G.) et BERGER (P.). – *Microsonde nucléaire – Principe et appareillage.* [P 2 563] (2005).

REVEL (G.) et BERGER (P.). – *Microsonde nucléaire – Applications.* [P 2 564] (2005).

ROTH (E.). – *L'analyse chimique et la caractérisation. Évolution de ces disciplines – Organisation et contenu du traité.* [P 50] (1981).

ROTH (E.). – *Méthodes nucléaires d'analyse – Notions de radioprotection.* [P 2 545] (1998).

RUSTE (J.). – *Micro-analyse X par sonde électronique – Principe et instrumentation.* [P 885] (2009).

TCHELNOKOV (A.) et LOURTIOZ (J.-M.). – *Nanophotonique et micro-nanotechnologies.* [NM 2 010] (2006).

WANIN (M.). – *Évaluation non destructive de la qualité des matériaux – Partie 1.* [M 4 130] (2001).

ZIGHED (D.A.) et RAKOTOMALALA (R.). – *Extraction de connaissances à partir de données (ECD).* [H 3 744] (2002).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Editions T.I.

QUAND LES ROBOTS SE METTENT À LA PEINTURE

Ce robot est capable d'analyser son travail et d'en améliorer l'aspect en toute autonomie.

Il s'appelle E-David, est artiste peintre et n'est pas humain ! Mis au point par des chercheurs de l'Université de Constance (Allemagne), ce robot connait un destin inattendu. Alors qu'il devait travailler dans une chaîne d'assemblages automobiles et réaliser des soudures, des scientifiques ont reconnu en lui un talent artistique. Ils ont donc décidé de l'encourager dans cette voie.

Désormais doté de capteurs, d'une caméra et d'un ordinateur, E-David est capable de réaliser une toile de façon autonome. Rien à voir avec une simple reproduction, il s'agit là d'œuvres originales. Grâce à ses équipements, ce petit robot peut analyser sa réalisation au fur et à mesure, et décider seul des gestes à accomplir pour avancer sa toile. Sa réflexion repose sur un algorithme : en temps réel, ce peintre artificiel photographie l'image de son travail et calcule à quel endroit de l'image il doit désormais ajouter tel ou tel coup de pinceau avec quelle couleur. Les chercheurs allemands parlent d'optimisation visuelle. Avec cinq pinceaux de tailles différentes et une palette de 24 couleurs, E-David peut ainsi terminer son tableau seul.

Dans un communiqué, les créateurs de E-David expliquent que pour eux, « […] la peinture, au moins la partie technique de la peinture, peut être considérée comme un processus d'optimisation où la couleur est distribuée manuellement sur une toile jusqu'à ce que le peintre soit capable de reconnaître le contenu ».

A voir l'artiste en plein travail, force est de reconnaitre un certain talent. Qui sait, E-David deviendra peut-être bientôt célèbre et ses toiles vaudront des milliers d'euros !