

ATC

ENSEIGNEMENT
TOXICOLOGIE-TOXICOCHIMIE FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES EN
MILIEU DE TRAVAIL ET ENVIRONNEMENT

SESSION 2007

3 JOURS D'ACTUALISATION DES CONNAISSANCES EN CHIMIE-BIOLOGIE
EN RELATION AVEC LA TOXICOLOGIE

CHAPITRE 1

L'HOMME ET LE PRODUIT CHIMIQUE :
UNE LONGUE HISTOIRE, AU DEPART TRES CULTURELLE

POURQUOI ET QUAND, L'HOMME S'EST IL INTERESSE AUX PRODUITS CHIMIQUES ?

Il semble raisonnable d'imaginer que les premières **utilisations** des **Produits chimiques** par l'**Homme** se situent dans la **Préhistoire** au moment où l'**Homo sapiens** (apparu il y a plus de 100 000 ans en Afrique de l'Est) arrive en Europe (aux alentours de 40 000 avant J.C) et peu à peu développe dans les **grottes**, l'**art des peintures rupestres**, qui selon toute vraisemblance, sont les premières grandes expressions artistiques humaines recensées.

En **France**, l'**art rupestre** apparaît au **Paléolithique** (Grotte de Chauvet dans l'Ardèche, 32 000 av J.C), les plus belles œuvres étant peintes dans le **Périgord** (Lascaux) et dans le **Quercy** (Pech-Merle) par les **Hommes de Cro-Magnon**.



Les chevaux ponctués de la grotte du Pech-Merle (Lot, datation aux environs de 24 600 av JC)

Si la **Préhistoire** est une science en perpétuelle évolution, un certain consensus prévaut pour faire naître entre 200 000 et 100 000 ans av J.C, **l'Homo sapiens** (reconnu actuellement comme notre ancêtre direct) en **Afrique de l'Est** (Éthiopie, Kenya...) d'où il va migrer dans le reste du monde comme l'indique le schéma 1 (résumé à partir d'un article paru en mai-juin 2007 dans le numéro 30 de Science revue et intitulé «La Vérité sur les Premiers hommes ».)

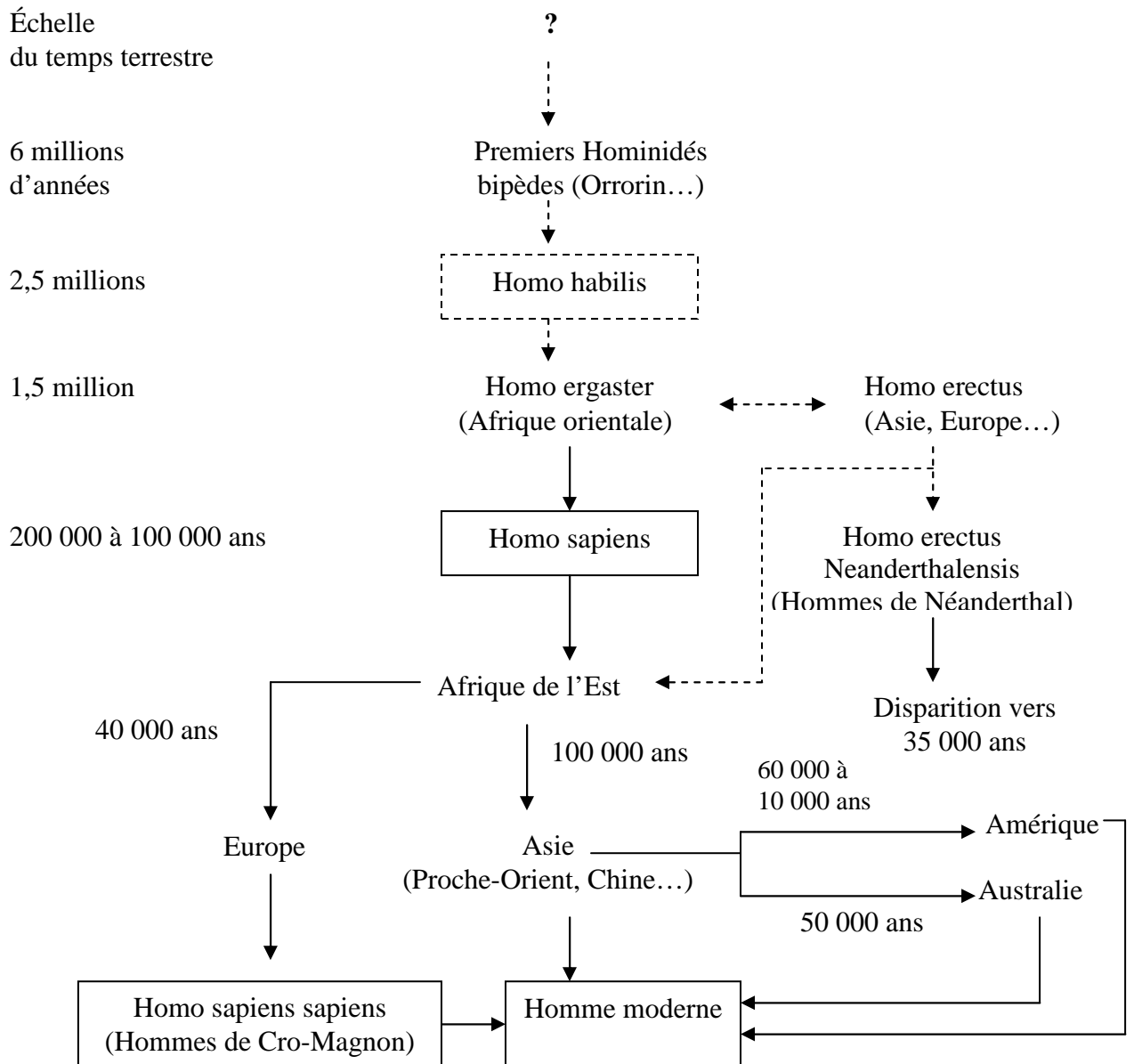


Schéma 1

ORIGINE POSSIBLE DE L'HOMME MODERNE

Dans les grottes des bords de la Dordogne et du Lot, l'**Homo sapiens sapiens** va utiliser, entre autre, comme **pigments** pour ses **gravures rupestres**, des **pigments naturels** qu'il va trouver le plus souvent dans le sol et qui sont donc des **produits minéraux**. Plus rarement il va dessiner avec du **charbon** (ce qui va permettre une datation assez précise soit par la méthode classique au carbone 14, soit en utilisant un accélérateur de particules à partir du Carbone, couplé à des spectromètres de masse), qui dans le temps résistera en général beaucoup moins bien.

Si l'on prend comme exemple les magnifiques **chevaux ponctués** de la **grotte du Pech-Merle** (Lot) et qui dans le laboratoire des sciences du climat et de l'environnement du CNRS de Gif sur Yvette, ont été datés aux environs de **24 600 ans** avant le présent.

Êtes-vous en mesure de répondre à la question : « **Quelle est la nature du pigment noir utilisé par l'Homme de Cro-Magnon pour réaliser la grotte du Pech-Merle** » ?

1.1 Quelles caractéristiques doit posséder ce pigment X pour être applicable comme pigment stable au cours du temps dans la grotte du Pech-Merle ?

Il faut que ce **pigment** que l'on va considérer de nature inconnue : le **Pigment X** puisse répondre à deux impératifs :

- A : le **pigment** doit pouvoir soit être suffisamment à l'**état divisé** (poudre) pour être soufflé à la bouche ou à l'aide de tubes creux, soit pouvoir être étalé sur les parois de la grotte (par exemple à l'aide d'un pinceau en crin de cheval).
- B : ce **pigment** doit être suffisamment **stable**, pour être conservé intact jusqu'à nos jours, sur les parois de la grotte (parois de nature calcaire, recouvertes souvent d'argile).

A

Pour être étalé sur les parois de la grotte, ce pigment, comme indiqué sur le schéma 2, doit posséder trois caractéristiques :

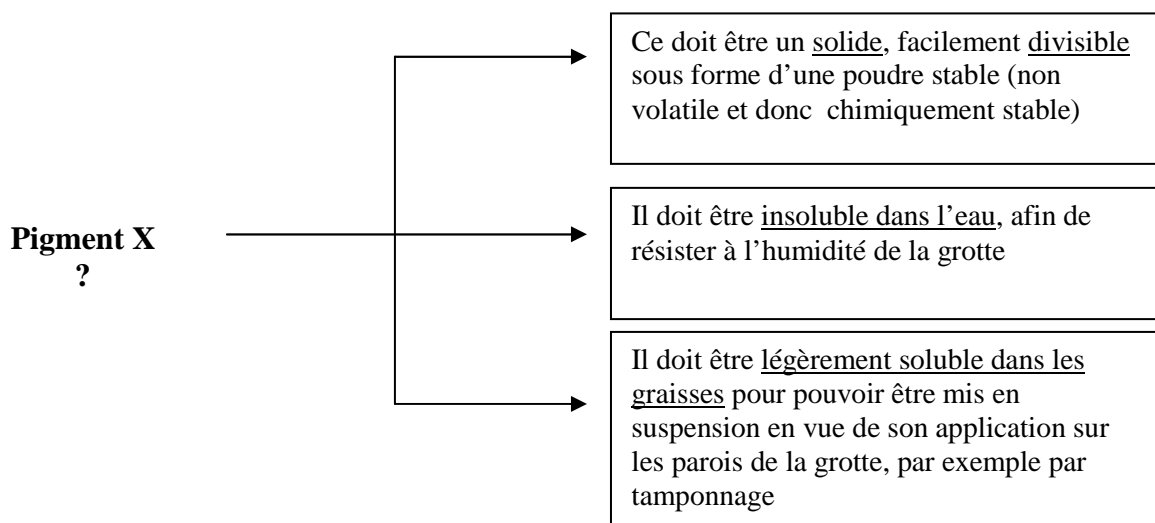


Schéma 2

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES QUE DOIT POSSÉDER LE PIGMENT X POUR QU'IL PUISSE ÊTRE APPLIQUÉ SUR LA PAROI DES GROTTES

Quels enseignements, peut-on tirer du choix de ce pigment X par les Hommes de Cro-Magnon ?

Comme l'indique le schéma 3, un **Produit chimique** va exister dans un **Etat physique** donné, ce qui va entraîner l'existence de **deux Propriétés physicochimiques** importantes : la **Volatilité** et la **Solubilité** :

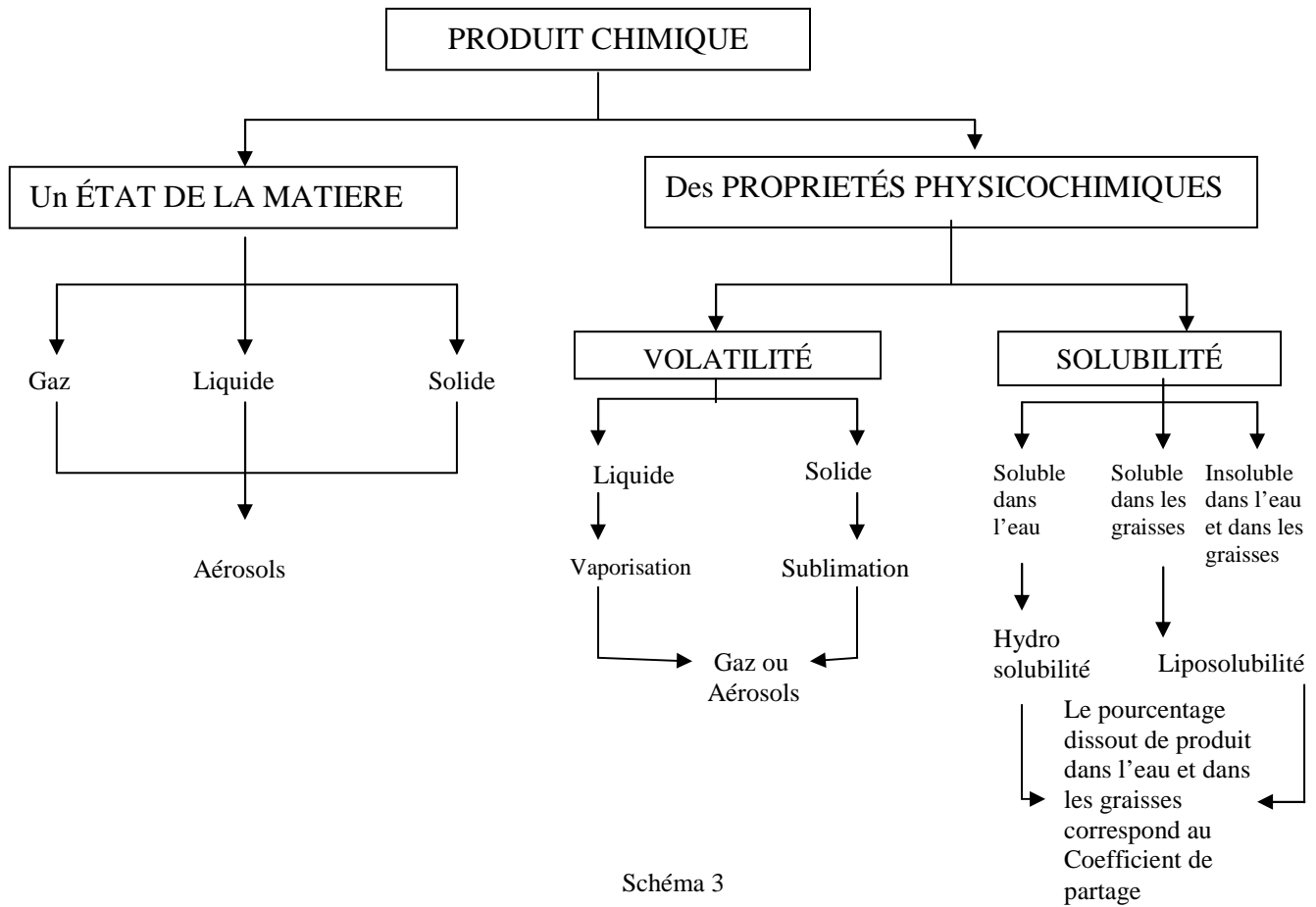


Schéma 3

CRITÈRES INITIAUX DE CARACTÉRISATION D'UN PRODUIT CHIMIQUE

Il faut remarquer que certains **Produits chimiques solides** peuvent passer à l'état de **vapeurs** : ce sont des **produits sublimables**. Ce ne doit pas être le cas du pigment X

B

Par ailleurs la **protection dans le temps des peintures rupestres** va nécessiter la prise en compte de **quatre nouveaux paramètres** qui, comme l'indique le schéma 4, seront de **nature, physique, chimique, et biologique** :

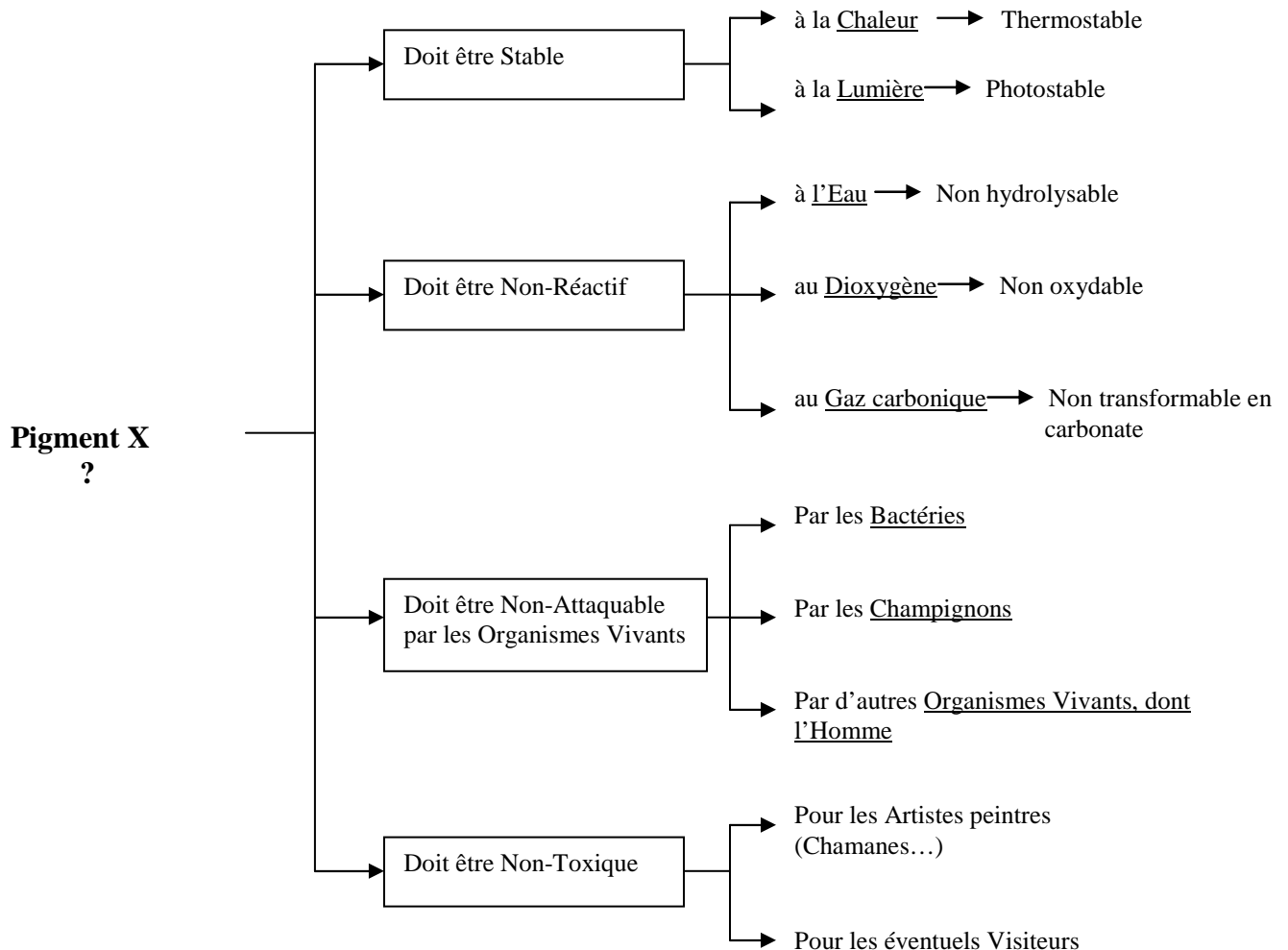


Schéma 4

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES QUE DOIT POSSÉDER LE PIGMENT X

Comme le résume le schéma 5, ce pigment noir qu'ici nous considérons comme étant de nature inconnue (Pigment X) a été sélectionné par les Homo sapiens sapiens de la région du Pech-Merle (Lot) car il avait des **caractéristiques** que lui seul possédait par rapport aux autres pigments noirs (charbon de bois...) qu'ils ont éventuellement utilisé.

Ainsi sa **conservation dans le temps** a été bien meilleure que celle de peintures faites au fusain (charbon de bois) que l'on rencontre par exemple dans les grottes de l'Ariège (Grotte de Niaux).

PIGMENT NOIR X

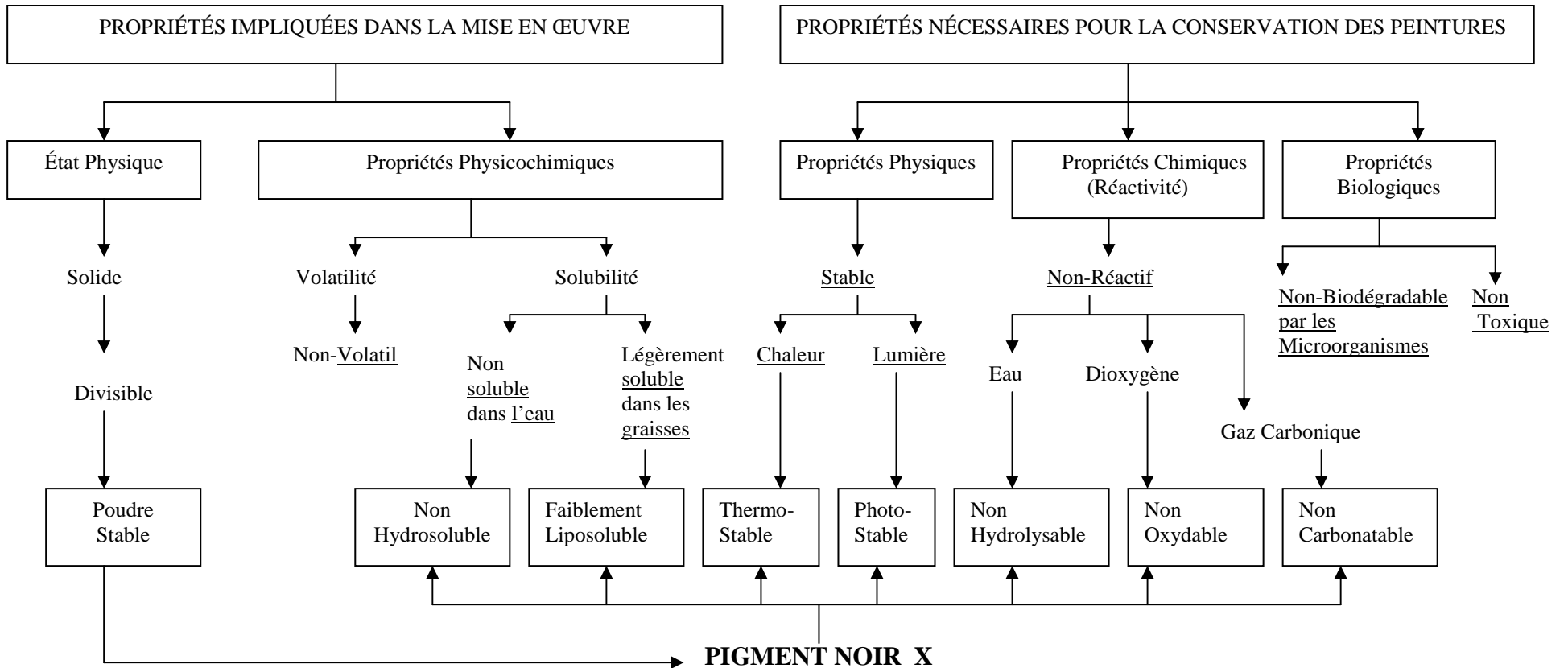


Schéma 5

CARACTERISTIQUES INDISPENSABLES POUR QUE LE PIGMENT NOIR X SOIT UTILISABLE DANS LA GROTTTE DU PECH-MERLE (LOT) COMME ELEMENT PICTURAL, ET PUISSE DEMEURER STABLE JUSQU'À NOS JOURS

L'examen de ce tableau montre que pour bien sélectionner un **Pigment** qui va répondre aux **caractéristiques indispensables d'un produit chimique** destiné à être appliqué comme peinture pariétale dans les cavernes occupées dans le Périgord et le Quercy par l'Homme de Cro-Magnon, et que l'on pourra continuer à admirer 25 000 ans après, doit, comme l'indique le schéma 6, posséder plusieurs **Propriétés** incontournables:

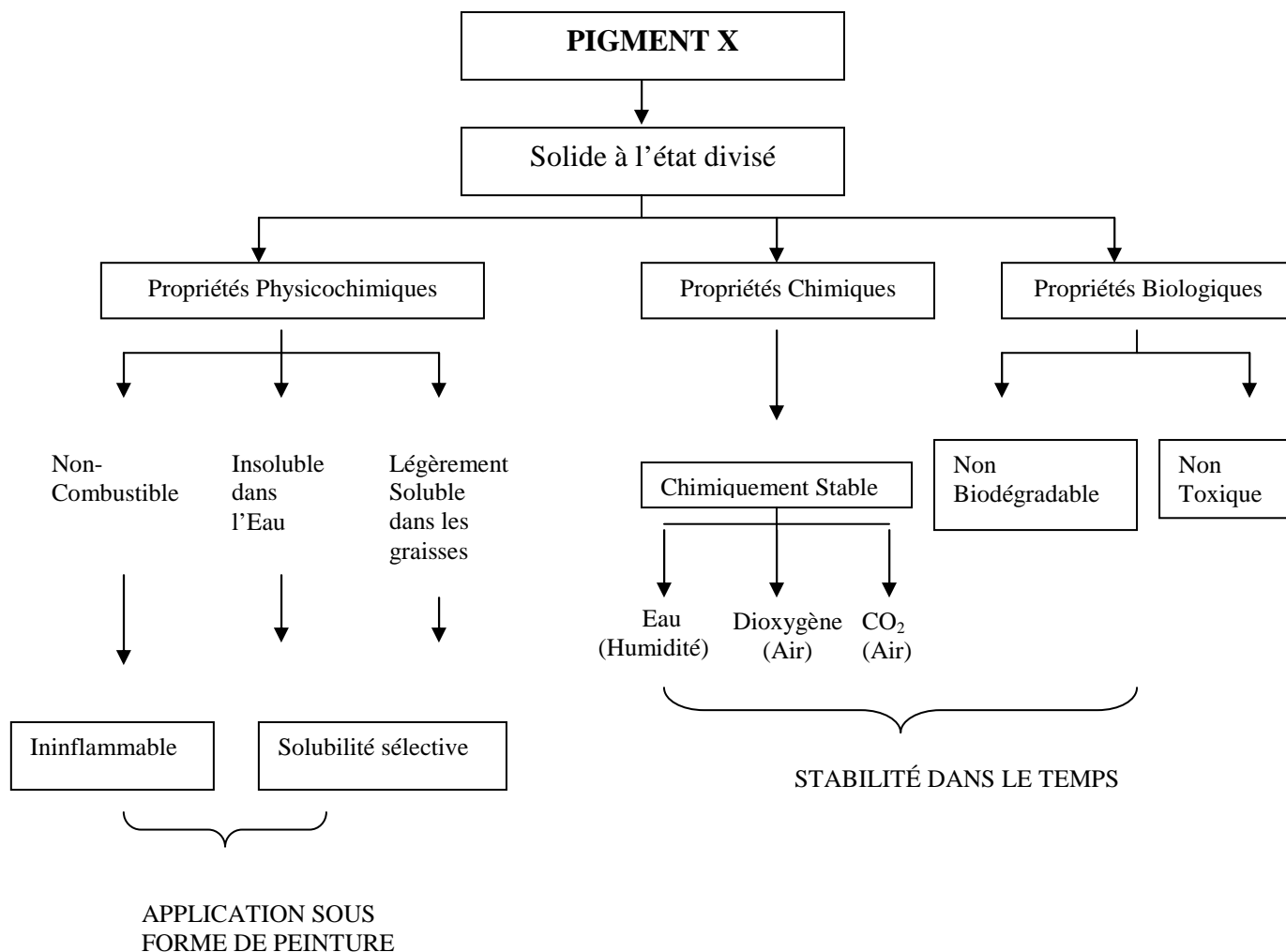


Schéma 6

LES TROIS PROPRIÉTÉS QUE DOIT POSSÉDER LE PIGMENT X POUR ÊTRE APPLICABLE SUR LA PAROI DE LA GROTTTE DU PECH-MERLE ET RÉSISTER AUX CONTRAINTES DU TEMPS

Toutes ces contraintes permettent elles de répondre aux questions suivantes :

Quel est donc ce pigment noir X ?
Quelle est sa nature chimique ?
La composition et la structure de ce pigment X permettent elles de déterminer les différentes propriétés recherchées ?

Si vous avez trouvé que le **Pigment noir** qui a servi à l'**Homme de Cro-Magnon** pour peindre les **chevaux ponctués** de la grotte du **Pech-Merle** était du **Dioxyde de manganèse**, il reste maintenant à expliciter cette proposition, bien entendu en vous basant sur des arguments scientifiques.

Premier questionnement : où l'Homme de Cro-Magnon a-t-il trouvé ce pigment noir ?

Différentes hypothèses ont été proposées :

- Peut être tout simplement à ses pieds, dans le sol de cette grotte du Pech-Merle. En effet, le sol de cette grotte est en partie formé d'un minéral complexe l'**Hollandite**, a base de **Dioxyde de manganèse** (MnO_2) et d'**Oxyde de baryum** (BaO) dont la formule brute correspond à $(Ba)_{1-2} Mn_8 O_{16} \times H_2O$.

Une partie de ce minerai devait être sous forme d'un sédiment finement divisé, facile à extraire et par la suite à manipuler.

- Par ailleurs, il est possible que l'Homme de Cro-Magnon, qui se déplaçait beaucoup pour trouver sa nourriture (cueillette, chasse ...) ait trouvé dans le sous-sol de cette région proche du **Massif Central** des filons de **Dioxyde de manganèse** pur que l'on retrouve en petites quantités dans les pigments de la grotte du Pech-Merle.

Second questionnement, comment l'Homme de Cro-Magnon a-t-il appliqué sur les parois de la grotte, le Dioxyde de manganèse ?

Parmi les différentes techniques utilisées (semble t'il ?) par l'Homme de Cro-Magnon pour réaliser les **Peintures rupestres** celle consistant à **mettre en suspension** dans une **graisse animale** la **poudre de Dioxyde de manganèse** ou d'un minerai en contenant (Hollandite) semble être la plus plausible, sans pour autant qu'on en ait la certitude.

Il faut maintenant nous interroger, à quoi chimiquement correspond le **Dioxyde de manganèse** ?

1.2 Quelle est la nature chimique du Dioxyde de manganèse ?

Le **Dioxyde de manganèse** dénommé autrefois **Bioxyde de manganèse** est un **composé chimique** comportant **deux éléments minéraux** : un **métal**, le **Manganèse** et un **non métal**, l'**Oxygène**.

C'est donc un **Composé chimique d'origine minérale**.

Le **Dioxyde de manganèse** existe sous forme d'un **minerai noir** présent dans le sous-sol de **régions volcaniques**, telles que le **Massif Central** en **France**. Historiquement, les premiers **Produits chimiques** utilisés par l'Homme ont été des **composés trouvés dans le sol**, considérés à l'époque comme un **monde inerte**, d'où la dénomination de **produits minéraux** qui leur fut attribuée.

Ultérieurement il a été considéré que les **produits issus du monde vivant** étaient de nature différente et ils furent ainsi classés comme étant des **produits organiques**.



Minerai de Dioxyde de manganèse

Le schéma 7 ci-après, décrit cette **classification** des **Produits chimiques**, que l'on peut qualifier d'**historique** et qui s'appuie sur leur **origine terrestre**.

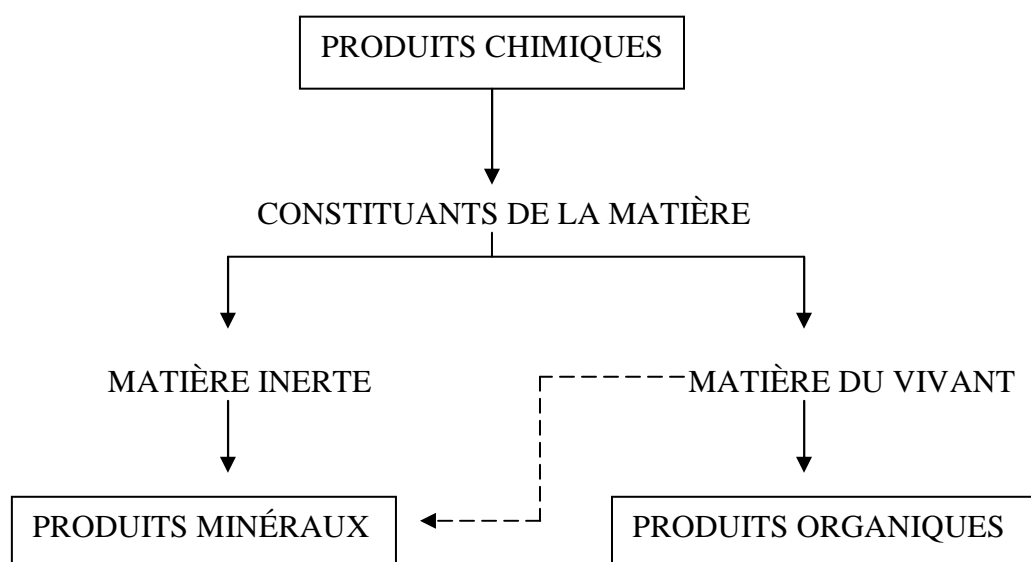


Schéma 7

CLASSIFICATION DES **PRODUITS CHIMIQUES** EN FONCTION DE LEUR ORIGINE

Mais le fait que les **organismes vivants** soient constitués en majorité par de l'**Eau** (H_2O) qui est un **Produit minéral** a , en **1919**, obligé l'**Union internationale de Chimie pure et appliquée** (UICPA) à redéfinir les **Produits organiques** comme étant des **Composés du Carbone**, dans lesquels le **Carbone** est **lié à lui-même** et ou est **lié à de l'Hydrogène**, constituant ainsi la base des **Composés hydrocarbonés**, aussi dénommés **Hydrocarbures** et qui vont constituer le **squelette** de ces composés chimiques.

Le schéma 8, ci-après correspond donc à une **classification plus scientifique** des **produits chimiques**, division que l'on conservera par la suite.

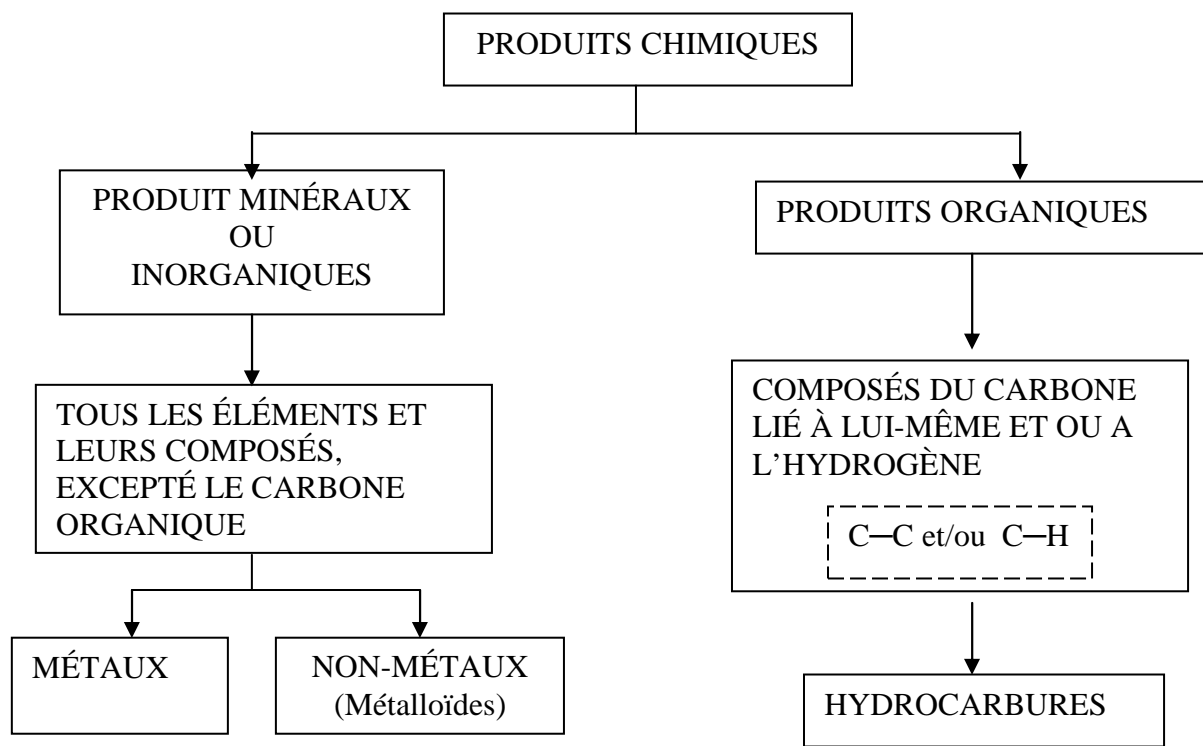
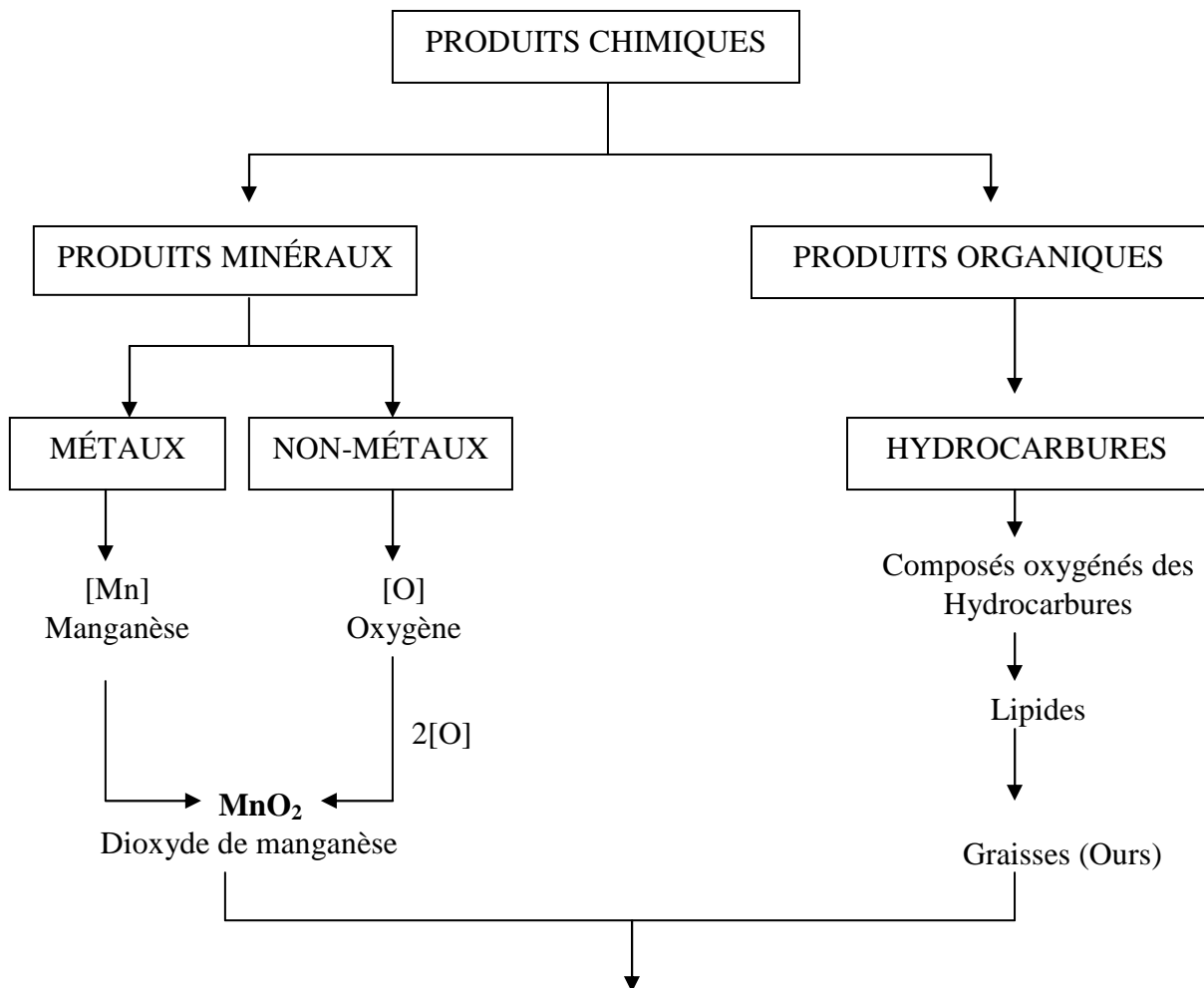


Schéma 8

CLASSIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN PRODUITS MINÉRAUX ET PRODUITS ORGANIQUES

A partir de cette **classification**, il est possible de situer le **Dioxyde de manganèse** parmi les **Produits minéraux**, tandis que les **Graisses** se retrouvent dans les **Produits organiques**, composés dont le **squelette** est donc uniquement constitué de **Carbone** et d'**Hydrogène**.

Le schéma 9 met en évidence que le **Dioxyde de manganèse** est formé de l'association d'un élément de la famille des **Métaux**, le **Manganèse** et d'un élément de la famille des **Non-métaux** (dénommés autrefois **Métalloïdes**), l'**Oxygène**, dont deux atomes sont liés au **Manganèse**.



Suspension de Dioxyde de manganèse dans la Graisse d'Ours, qui sert de liant.

Schéma 9

PLACE DU DIOXYDE DE MANGANÈSE ET DES GRAISSES PARMIS LES COMPOSÉS CHIMIQUES

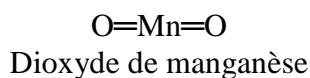
Si l'analyse chimique du Dioxyde de manganèse révèle sa composition (MnO_2), elle ne permet pas de déterminer sa Structure chimique dans l'espace.

1.3 Quelle est la Structure dans l'Espace du Dioxyde de manganèse ?

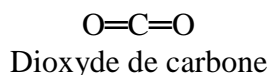
Le **Dioxyde de manganèse** étant un **solide cristallisé**, sa **Structure spatiale** peut être déterminée grâce à la **spectroscopie aux rayons X**.

Son **spectre radiocristallographique aux Rayons X** met en évidence que le **Manganèse** se lie avec l'**Oxygène** en mettant en commun deux **doublets électroniques** (c'est-à-dire **deux paires d'électrons**), ce qui se décrit par une **double liaison** (symbolisée par deux traits parallèles).

Comme l'atome de **Manganèse (Mn)** est lié à deux atomes d'**Oxygène (O)** la **structure développée du Dioxyde de manganèse (MnO₂)** sera la suivante :



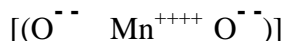
Un enchainement similaire va se retrouver dans le **Dioxyde de carbone (CO₂)** couramment dénommé **Gaz carbonique**.



Dans ce dernier cas, les deux atomes, **Carbone** et **Oxygène** sont des **Non-métaux**.

Dans le **Dioxyde de carbone**, le **Carbone** est comme le **Manganèse**, dans le **Dioxyde de manganèse**, sous forme tétravalente.

A partir de la **formule développée du Dioxyde de manganèse**, on peut déduire que le **Manganèse** est à l'état de **Cation tétravalent** : Mn⁺⁺⁺⁺ [ou Mn⁴⁺ ou Mn(IV)], que l'on peut symboliser par une structure totalement ionique :



En fait, l'analyse radiocristallographique aux rayons X met en évidence une **structure** totalement **covalente**, comme indiquée ci-dessus

1.4 Comment peut-on expliquer la Structure du Dioxyde de manganèse à partir de ses Éléments constitutifs ?

En **Chimie** les **Constituants de base les plus simples** sont les **Éléments chimiques**, qui correspondent à des **Entités neutres** : les **Atomes**.

Selon une convention internationale **chaque Éléments** est représenté par un **Symbole**.

Ainsi le **Manganèse** est symbolisé par **Mn**, l'**Oxygène** par **O**.

Parfois l'origine du symbole est plus complexe : ainsi l'**Antimoine**, aussi dénommé **Stibium**, est symbolisé par **Sb**.

Par **gain ou perte d'électrons** sur sa **Couche périphérique**, un **atome** qui est **neutre**, va former un **Ion** qui sera selon le cas, **chargé**, soit **positivement** ou **négativement**.

-La **perte d'Électrons** va correspondre à la formation d'**Entités chargées positivement** : les **Cations**

- le **gain d'électrons** sur la **couche périphérique** d'un **Atome** va conduire à des **Entités chargées négativement**, dénommées **Anions**.

L'**Anion**, **entité chargée négativement** peut se lier à un **Cation**, **entité chargée positivement**, ce qui va, par **neutralisation de charge**, former une **entité neutre stable** : la **Molécule**.

Une **Molécule** peut aussi se former par la **mise en commun** d'un **Électron célibataire** en provenance de chacun des deux atomes. Ces **atomes possédant un électron célibataire sur leur couche périphérique** sont des **Radicaux** (qualifiés souvent de **Radicaux libres**).

Ainsi l'Atome d'**Hydrogène** (H^\bullet) en se liant à lui-même ($H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H\bullet\bullet H$) forme une Molécule de **Dihydrogène** (H-H), dénommée plus couramment **Hydrogène**.

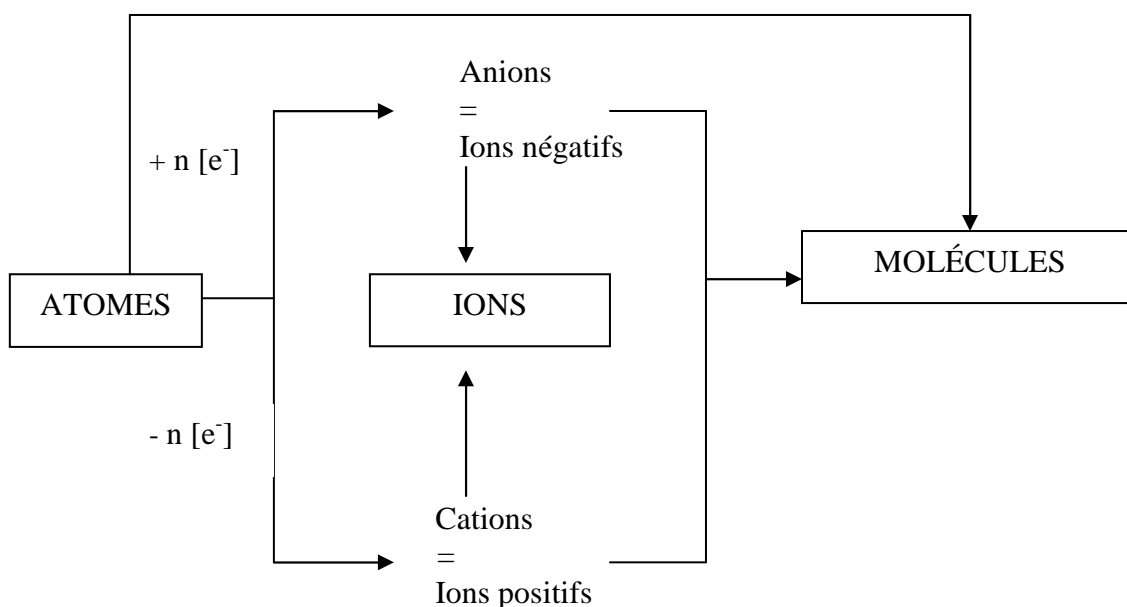


Schéma 10

FORMATION DES IONS ET DES MOLÉCULES À PARTIR DES ATOMES

En fait la **Structure d'une Molécule** (A-B), peut correspondre à **deux types de Liaisons**.

- soit la **Liaison entre les deux Atomes** (A et B) peut résulter de la **mise en commun d'un Électron célibataire**, provenant de chacun des **Atomes** (qui sont dans ce cas des **Radicaux**) formant ainsi une **Liaison covalente** comme le montre le schéma 11

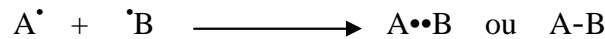


Schéma 11

FORMATION D'UNE MOLÉCULE À PARTIR DE DEUX ATOMES DE NATURE RADICALAIRE

A titre d'exemple un atome d'**Hydrogène** (H[•]) en s'associant avec un atome de **Chlore** (Cl[•]) forme une molécule d'**Acide chlorhydrique** (H-Cl) comme l'indique le schéma 12

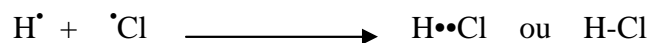


Schéma 12

FORMATION D'UNE MOLÉCULE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE A PARTIR D'UN ATOME D'HYDROGÈNE ET D'UN ATOME DE CHLORE

Dans cette structure, possédant une **liaison covalente** entre les deux atomes, l'**Acide chlorhydrique** existe sous forme de **gaz**.

- soit l'**un des deux atomes**, riche en électrons (sous forme d'**Anion**) transfère son doublet électronique à l'autre atome, qui lui a perdu un électron (ce qui correspond à un **Cation**) et ils vont former une **Molécule ionisée** comme le met en évidence le schéma 13

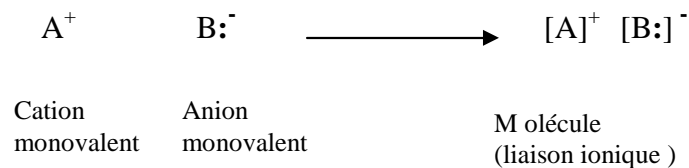
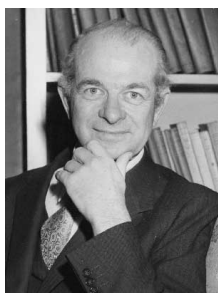


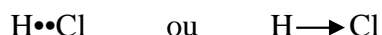
Schéma 13

FORMATION D'UNE MOLÉCULE À PARTIR D'UN CATION ET D'UN ANION



Linus **Pauling**, un grand chimiste américain (prix Nobel de Chimie, puis de la Paix) a, en 1932, défini l'**Électronégativité** comme étant la tendance d'un élément dont **un atome** est engagé dans une **liaison covalente** avec un **atome** d'un **autre élément**, à attirer les **électrons de la liaison** vers lui.

Ainsi dans la molécule d'**Acide chlorhydrique**, (H-Cl) l'atome de Chlore très électronégatif, aura tendance à attirer vers lui, les deux électrons de la **liaison covalente** Chlore-Hydrogène



Plus la **différence d'électronégativité** entre les **Atomes A** et **B** est grande, plus la **Liaison** aura un **Caractère ionique** important.

Par exemple un **Cation** (A^+) très avide d'électrons (dit **électropositif**) comme le **Sodium** (dénommé autrefois Natrium d'où son symbole Na), peut s'associer avec un **Anion** très **donneur d'électrons** (dit **électronégatif**), comme l'**Anion Chlorure** (Cl^-) et va former une **Molécule** de **Chlorure de sodium** (NaCl) dont la **Structure** est totalement **ionique**.

Comme l'indique le schéma 14, à partir de deux **atomes A** et **B**, on peut former soit une **Molécule à liaison covalente** soit une **Molécule totalement ionisée**.

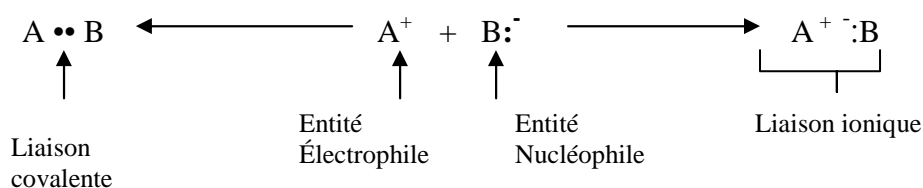
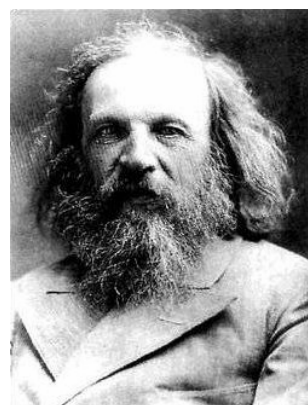


Schéma 14

FORMATION D'UNE MOLECULE A PARTIR DE DEUX ENTITÉ RÉACTIVES

D'une manière générale, le **Nombre de liaisons** qu'un élément peut former, se nomme la **Valence**.

Certains **Éléments** peuvent se lier avec un nombre variable de liaisons selon l'**État de valence** de l'élément, ce qui correspond à ses **possibilités de gagner ou de perdre** un ou **plusieurs électrons** sur sa **Couche périphérique**.



Une **règle** proposée par le savant russe **Mendelieff** (1871) dite **règle de l'octet** correspond à la tendance d'un atome à s'entourer sur sa **Couche la plus externe** (dite couche périphérique) ou **Couche de valence**, d'une **configuration stable** (celle d'un gaz rare) de **huit électrons** (sauf pour la première couche dite K, saturée à deux électrons).

Ainsi le **Manganèse** va pouvoir **perdre 1 à 7 électrons** et peut former différents **Cations**.

Les **Cations** simples les plus communs sont le **Cation divalent** (Mn^{2+}) qui a perdu **deux électrons** et le **Cation tétravalent** (Mn^{4+}) qui en a perdu **quatre**, comme le montre le schéma 15.

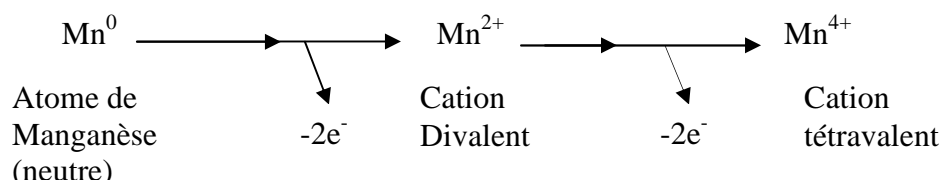
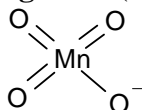


Schéma 15

LE MANGANESE ET SES PRINCIPALES ESPECES CHIMIQUES

La **perte de 7 électrons** correspond à un **cation plus complexe** (Mn^{7+}) que l'on retrouve dans un **Oxysel**, l'**Anion permanganate** (MnO_4^-).



L'**Oxygène** [O] qui est un **non métal** peut **accepter 2 électrons** et former un **Dianion oxygène**, comme l'indique le schéma 16.

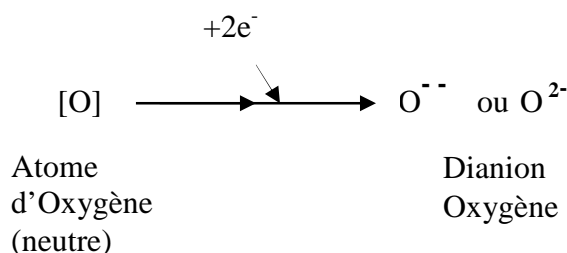


Schéma 16

FORMATION D'UN DIANION OXYGÈNE À PARTIR D'UN ATOME D'OXYGÈNE

1.5 La Structure du Dioxyde de manganèse peut-elle expliquer ses Propriétés ?

La **structure majoritairement covalente** par rapport à la **forme ionisée** ($\text{O}^{2-} \text{Mn}^{4+} \text{O}^{2-}$) du **Dioxyde de manganèse** ($\text{O}=\text{Mn}=\text{O}$) peut rendre compte d'une part de son **Insolubilité presque totale dans l'Eau** et d'autre part de sa **légère Liposolubilité**, ce qui a permis sa mise en suspension dans la **Graisse d'Ours** en vue de son application sur les parois des cavernes.

Cette peinture noire appliquée dans la **grotte du Pech-Merle**, constituée d'une part d'un **Produit d'origine minérale**, le **Dioxyde de manganèse** et d'autre part d'un **Produit organique** complexe à base de **Graisse d'ours** correspond donc à un **Mélange**.

Par définition un **Corps pur** est constitué d'**une seule espèce chimique** et présente des **caractéristiques physicochimiques et spectrales** bien définies. Les **Produits purs** possèdent un **numéro d'identification** dit **numéro CAS** (Chemical Abstract Service, USA) ce qui permet de les retrouver facilement par exemple grâce aux **Bases de données informatiques**, comme l'indique le schéma 18.

Par contre l'**Identification** des **Mélanges** (à la base des **Préparations**) est plus complexe et leurs **Caractéristiques physicochimiques** ainsi que leurs effets **toxiques** et **écotoxiques** varient avec leur composition.

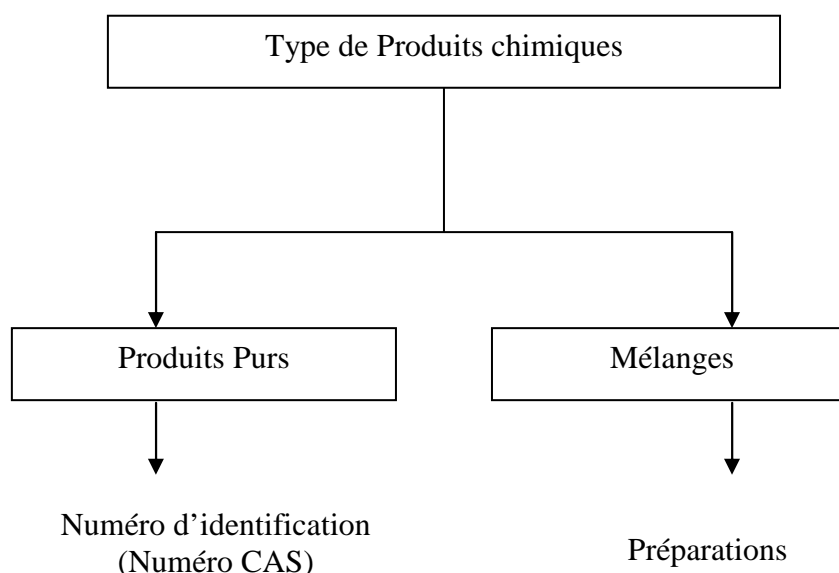


Schéma 18

PRODUITS CHIMIQUES PURS OU EN MÉLANGES

Les **Corps purs** possèdent des **propriétés chimiques** qui leur sont propres, mais qui peuvent être communes avec d'autres composés de la même famille.

Comme beaucoup d'**Oxydes métalliques**, le **Dioxyde de manganèse** aura tendance à agir comme un **oxydant**, mais son activité sera limitée par suite de sa **faible solubilité dans l'eau**. De même il ne réagira pas, dans les conditions normales ni avec le **Dioxygène** (O_2) ni avec l'**Anhydride carbonique** (CO_2), **deux gaz présents dans l'air des grottes**.

La **solubilité très faible dans l'Eau** du **Dioxyde de manganèse**, permet aussi d'expliquer pourquoi il n'est pas attaqué par les **Microorganismes** que sont les **Bactéries**, les **Champignons** microscopiques ou les **Lichens**.

En résumé, le schéma 19 ci-après regroupe les **Propriétés** importantes du **Dioxyde de manganèse** qui ont permis son **utilisation** comme **Pigment noir** pour les **Peintures rupestres** et qui par ailleurs lui ont assuré une excellente **conservation**.

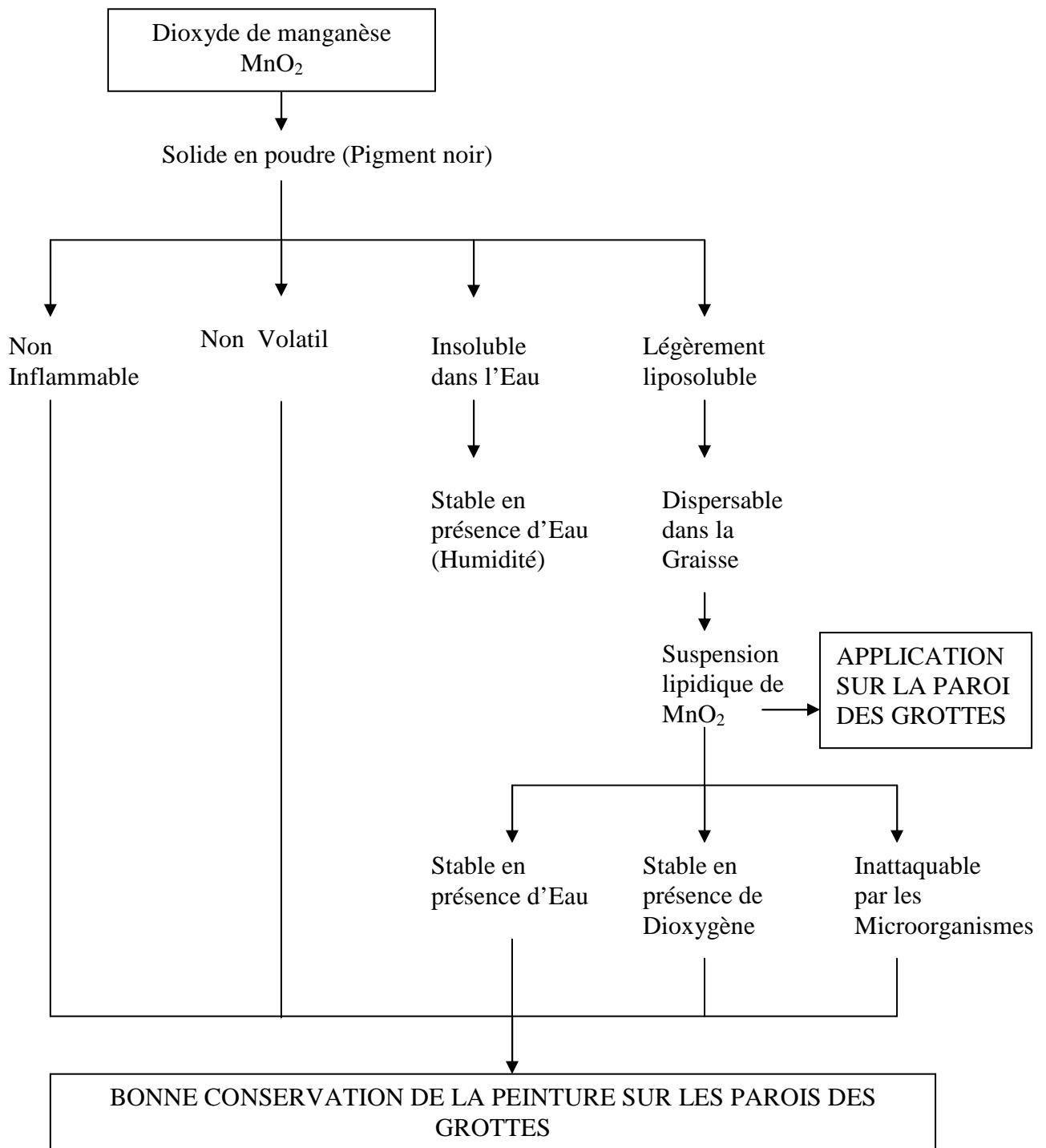


Schéma 19

PROPRIÉTÉS DU DIOXYDE DE MANGANÈSE, INDISPENSABLES POUR SON APPLICATION COMME PIGMENT DANS LES PEINTURES RUPESTRES

1.6 Que retenir de l'Histoire du « choix judicieux » de l'Homme de Cro-Magnon d'un Pigment noir utilisé dans les Peintures rupestres, œuvres magnifiques que l'on peut continuer à admirer de nos jours ?

Cette première approche de la Maîtrise par l'Homme préhistorique de Produits chimiques pour un usage culturel, nous a permis d'imaginer les Paramètres qu'il faudrait prendre en considération, si actuellement il fallait réaliser de telles œuvres.

D'une manière générale, la connaissance d'un Produit chimique donné, nécessite de prendre en compte trois Paramètres :

- tout d'abord, il faut connaître sa **Composition**, ce qui va permettre d'identifier ses **Éléments constitutifs** qui sont les **Atomes**, les **plus petites entités chimiques** et qui par nature sont **neutres**.
- Une seconde donnée, riche en informations précises, sera de déterminer la **Structure dans l'espace** du produit considéré, en particulier avec l'aide de **Techniques spectrales** (Rayons X...).
- A partir de ces deux premiers paramètres, qui permettent d'**identifier le Produit chimique**, il sera possible de lui **attribuer un nom** et de lui **proposer différentes propriétés**.

Le **Langage chimique** est particulièrement important et permet par exemple pour les **produits purs**, d'éviter les confusions de langage, un même nom pouvant, selon le pays désigné des produits différents.

Dans le cas des **mélanges** il est nécessaire de prendre en considération aussi bien le **produit majoritaire**, que ceux qui sont **minoritaires**, car parfois leur **impact sur la santé ou l'environnement** peut être non négligeable.

Après avoir déterminé la **Composition** puis la **Structure** d'un **Produit chimique**, donné un troisième paramètre doit intervenir qui correspond à ses différentes **Propriétés**, qui sont en général liées à son **État physique**.

Tout **Produit chimique** est dans un **État physique** donné, l'**État solide**, étant le **plus organisé**. Sous forme **solide**, un **Produit chimique** a la possibilité d'être dans un **État de division**, plus ou moins important. A l'état de **Particules** (regroupées dans les **Poudres**) un **Produit chimique** dans un **État divisé** peut avoir **diverses applications**, comme par exemple en tant que **pigments** dans les **peintures pariétales**.

Autre grande implication, c'est essentiellement sous forme de **particules plus ou moins fines** (poussières, aérosols divers, nanoparticules...) que vont **pénétrer dans l'Organisme** par la **Voie respiratoire** (voie nasale, alvéoles pulmonaires) les **Produits chimiques solides** à l'état **divisé**.

A l'**État liquide**, forme moins organisée que les solides, les **Produits chimiques** qui passent le plus facilement à l'**État gazeux** (vapeurs) c'est-à-dire les plus **volatils**, vont aussi pénétrer préférentiellement par la **Voie respiratoire**.

Enfin, les **gaz** et les **aérosols**, les **formes les moins structurées des Produits chimiques**, auront vocation à **pénétrer** facilement dans l'organisme par la **Voie respiratoire**.

Ainsi à l'intérieur des **grottes préhistoriques**, l'**atmosphère** pouvait renfermer comme **polluants**, le **Dioxyde de carbone** ($O=C=O$), gaz en général **peu toxique** pour l'Homme,

mais aussi du **Monoxyde de carbone** ($C\equiv O$), molécule inodore, **extrêmement toxique** et qui toujours se forme lors de la **combustion incomplète des produits carbonés...** donc certainement à partir des feux allumés dans les cavernes par les Hommes préhistoriques.

L'existence pour un **Produit chimique** d'un **État physique** donné, va entraîner des **Propriétés**, qui seront de **trois natures** : **physicochimiques**, **chimiques** et **biologiques** (schéma 5).

Parmi les **Propriétés physicochimiques** la **Volatilité** et la **Solubilité** vont avoir une très grande importance, tant pour l'**Utilisation** des **Produits chimiques** que pour leurs **Interactions** avec les **Organismes vivants**.

Ainsi la **Volatilité** va jouer un rôle essentiel dans le passage des **liquides** sous forme de **vapeurs** et dans la **Sublimation**, qui intervient avec quelques **Produits solides**, comme l'indique le schéma 3.

Cette **Volatilité** sera aussi le **facteur déterminant** dans la **Pénétration dans l'Organisme** des **Gaz**, des **Liquides volatils**, mais aussi des **Solides à l'état divisé** (particules...).

En ce qui concerne la **Solubilité**, ce sera un **Facteur déterminant** dans l'**utilisation des produits solides** (peintures...). C'est aussi elle qui va gouverner la **Répartition** (distribution) puis la **Localisation** (interactions avec les cibles biologiques, stockage...) et enfin l'**Élimination** (excrétion...) d'un produit chimique qui y aura pénétré et que l'organisme désire rejeter à l'extérieur.

De nombreux **Produits chimiques** surtout du monde minéral sont **solubles dans l'eau**, c'est-à-dire **hydrosolubles**.

D'autres seront **solubles dans les graisses** (qui sont des **composés organiques**) et sont dits **liposolubles**.

Mais en général de nombreux **Produits chimiques** (en particulier les composés organiques) vont répartir leur **solubilité entre l'eau et les graisses** et il sera possible de déterminer leur **Coefficient de partage** (exprimé en valeur logarithmique : **Log K_{ow}** , pour o=oil et w=water) comme indiqué sur schéma 3.

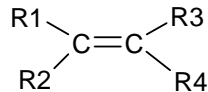
Enfin, certains **Produits chimiques** ne seront **ni soluble dans l'eau, ni soluble dans les graisses** : ces produits sont qualifiés d'**insolubles**.

Le propre de la **majorité des Produits chimiques** est d'être **chimiquement réactif**. De ce fait leurs **Propriétés chimiques** seront extrêmement importantes, tant dans les **Applications des Produits chimiques** que dans leurs **Effets sur les Organismes vivants** et sur les différents **Écosystèmes de l'Environnement**.

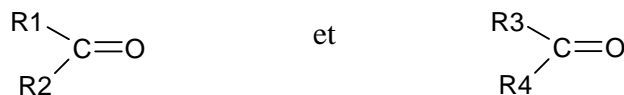
Pour certains produits, leur **non-réactivité**, en particulier avec les **Constituants chimiques des écosystèmes** comme l'**Eau** (H_2O) le **Dioxygène** (O_2) ou le **Gaz carbonique** (CO_2), leur permettra de mieux résister à la **Dégradation dans le temps** (corrosion...) comme l'indique le schéma 5.

L'**Interaction** des **Produits chimiques étrangers aux Organismes vivants**, dits **Composés chimiques exogènes** ou **Xénobiotiques** avec les **Constituants chimiques des Organismes vivants** obéit aux **mêmes types de réactions** que celles observées expérimentalement (par exemple en laboratoire) entre **Produits chimiques** classiques.

Ainsi l'**Ozone** (O₃) une **molécule minérale oxydante très réactive** coupe les **doubles liaisons éthyléniques des Produits organiques**, par exemple dans une **structure éthylénique** de type :



en formant **deux nouvelles** molécules présentant une **fonction carbonylée** (formée d'un atome de **Carbone** doublement lié à un atome d'**Oxygène**)



Cette **Scission oxydante** peut être appliquée à une molécule organique simple comme l'**Éthylène**, produit de base du **Polyéthylène**, une **matière plastique** courante (plastique alimentaire), ce qui aboutit à deux molécules de **Formaldéhyde**, comme indiqué sur le schéma 20.

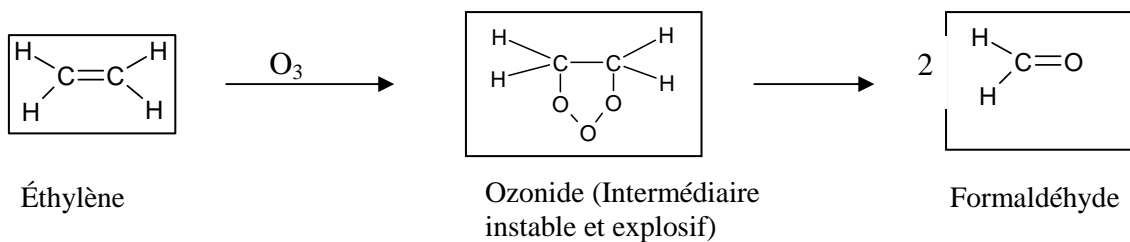
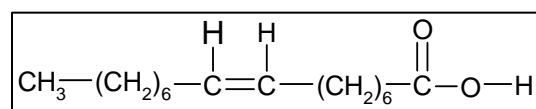


Schéma 20

SCISSON OXYDANTE DE L'ÉTHYLÈNE PAR L'OZONE

De même une **Molécule organique biologique** plus complexe comme un **Acide gras insaturé** tel que l'**Acide oléique**, que l'on va par exemple, rencontrer dans les **Graisses animales** (graisse d'ours....) ou les **Huiles végétales** (huile d'olive), sera coupé par l'**Ozone** au niveau de sa double liaison, détruisant ainsi la molécule de départ, ce qui entraîne par exemple sa **perte d'activité biologique**.



Ceci peut expliquer que l'**Ozone**, même à **très faible dose** est une **molécule extrêmement irritante** pour les **voies respiratoires**, par suite de la **Désorganisation des Membranes lipidiques** des **Cellules épithéliales bronchiques**, entraînant ensuite un **Processus inflammatoire**, qui va se **caractériser** par une **Irritation bronchique** (bronchite...).

Autre **molécule minérale oxydante** mais beaucoup moins puissante que l'**Ozone**, le **Dioxyde de manganèse** (MnO₂), utilisé comme cela vient d'être relaté sous forme de **pigment noir** dans certaines **Peintures rupestres** (grotte du Pech-Merle) se retrouve actuellement dans les, **piles sèches alcalines**, les **aciers spéciaux** et dans de **nombreuses autres applications industrielles**.

Dans la **métallurgie du Manganèse** l'**inhalation** prolongée de **Poussières de Dioxyde de manganèse** peut entraîner une **Irritation du tractus respiratoire** (pneumonie, bronchite...), mais aussi plus sélectivement une **Atteinte neurologique centrale** dont les **symptômes** (tremblement des membres...) ressemblent à ceux de la **Maladie de Parkinson**. Cette **perturbation** dans la **conduction nerveuse centrale** est certainement liée à l'**accumulation** du **Manganèse** dans les **Noyaux centraux du cerveau** (Corps strié ...) producteurs de la **Dopamine**, une des **molécules de la Communication neuronale** (neuromédiateur catécholaminergique).

Comme le suggère Robert **Lauwerys** (Toxicologie industrielle et Intoxications professionnelles 4^{ème} Edition, page 215, Masson, Paris 1999), les **manifestations neurologiques du Manganèse** pourraient survenir chez des sujets consommant régulièrement de l'**Eau** contaminée par de fortes teneurs en **Manganèse**.

A **faible dose**, le **Manganèse**, surtout apporté par l'**alimentation**, est un **Oligoélément indispensable à la vie**, entrant dans la **structure d'enzymes** (métalloprotéines) comme la **Superoxyde-dismutase à manganèse (SOD à Mn)**, très active par exemple au **niveau cérébral** pour lutter contre le **vieillesse cellulaire**, donc contre les **maladies neurodégénératives**.

Au contraire de **Métaux**, comme le **Mercure (Hg)**, le **Plomb (Pb)**, le **Cadmium (Cd)** mais aussi et c'est moins connu, le **Thallium (TI)**, le **Bismuth (Bi)** et même l'**Argent (Ag)**, qui ne sont que des **éléments uniquement toxiques** et qu'il faut regrouper comme étant des **Métaux traces toxiques** (incorrectement dénommés dans le langage courant, **Métaux lourds**), le **Manganèse** est **indispensable à la vie** et ceci à **faible dose (oligoélément essentiel)** mais devient **toxique** pour les **Organismes vivants** si on augmente trop sa **concentration**. De ce fait, ceci rend difficile la **quantification du réel impact sur la Santé**, d'**apports légèrement excessifs de Manganèse**.

Il est raisonnable de penser que l'artiste Homo sapiens sapiens (qui semble avoir été très souvent de sexe féminin) réalisant les admirables gravures dans la grotte du Pech-Merle n'était pas dans les **conditions** d'une **intoxication aiguë** (intoxication par une dose unique, pouvant entraîner rapidement la mort) liée au **Manganèse**. **A plus ou moins long terme**, l'impact a certainement eut peu d'influence sur la **durée de vie**, déjà limitée, de ces Hommes préhistoriques !

Comme le résume le schéma 21, une bonne connaissance d'un **Produit chimique**, nécessite de prendre en considération plusieurs **Paramètres**, tant **physiques**, que **chimiques** et **biologiques**.

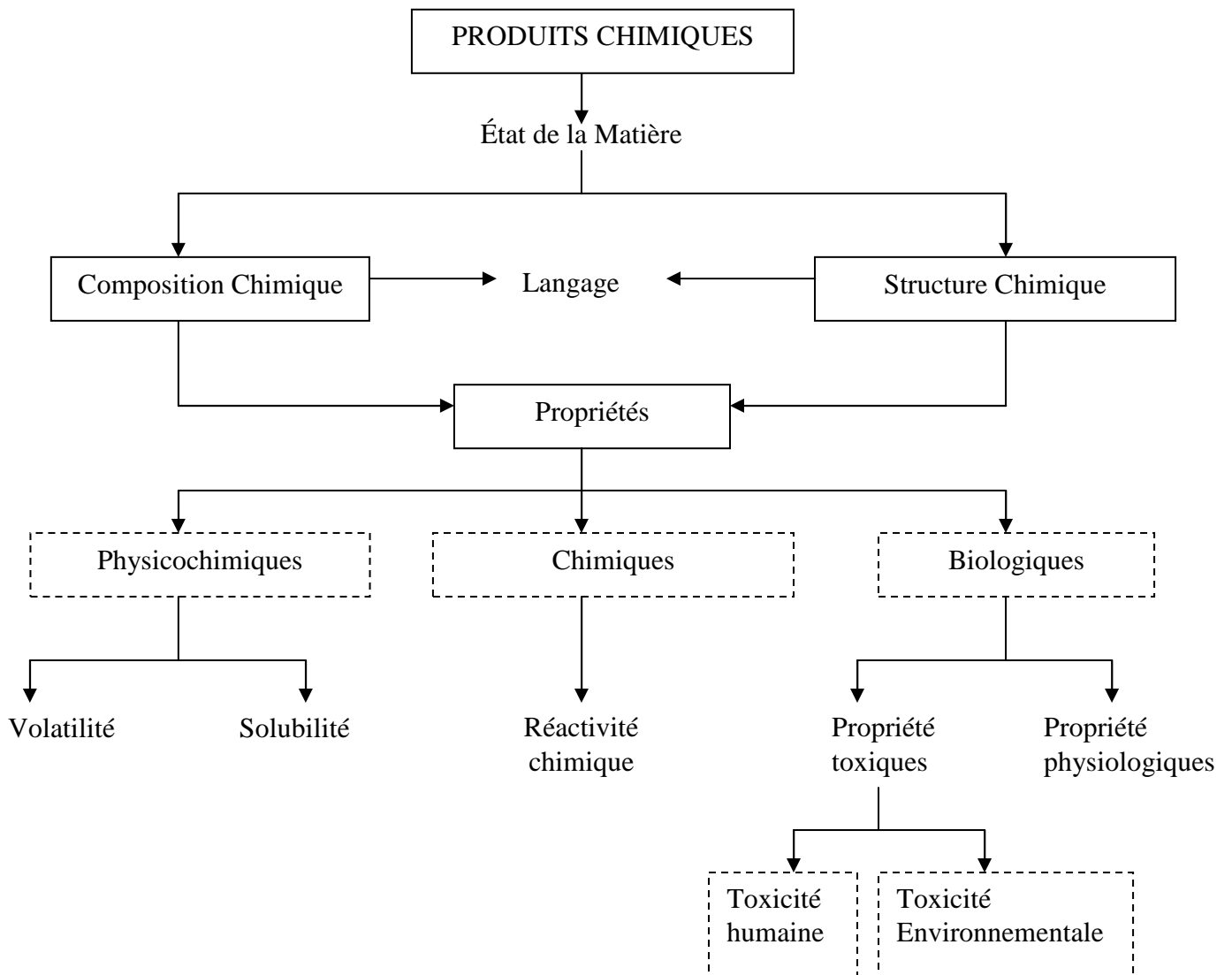


Schéma 20

PARAMÈTRES A PRENDRE EN CONSIDÉRATION POUR DÉFINIR UN PRODUIT CHIMIQUE

En conclusion de ce **premier chapitre** nous espérons vous avoir convaincu de l'**Utilité des Produits chimiques**, mais aussi de la **Prudence qu'il faut en permanence exercer** lors de leur **Utilisation**.

Il est classique d'affirmer que « La Chimie c'est la Vie ».

C'est en effet exact, car sans la **Chimie**, il n'y aurait pas de **Processus biologiques**, lesquels correspondent au **coté bénéfique pour la Vie** des **Produits chimiques**.

Mais attention, la **Chimie** peut aussi **dégrader**, voire **anéantir la Vie**.

C'est la **face néfaste** des **Produits chimiques**.

Ce rapport Bénéfice-Risque devra donc toujours guider une Approche raisonnable de l'apport des Produits chimiques, au bien être de notre Humanité.

L'**Homme** doit donc être suffisamment sage, pour que la **Chimie** reste son **Amie** et non son **Ennemie**.

C'est le **prix à payer** pour la **survie de l'Espèce humaine sur notre Terre...** Planète déjà si agressée par l'Homme.

**L'important c'est une Vie de Qualité sur Terre.
Préservons la, ne serait ce que pour notre Descendance.**

Paris, le 20 septembre 2007

André Picot
President de l'ATC

Les illustrations sont issues de wikipedia.org

<http://atctoxicologie.free.fr>

La suite de cet enseignement de Toxicochimie,
sera accessible dans la partie réservée aux membres de l'ATC