

COMMENT LA CHIMIE INNOVE-T-ELLE SANS CESSER DANS L'INDUSTRIE DU VERRE ?

Éric Bausson

Le verre : un matériau si ancien et tellement actuel !

Né du sable et du feu, le verre est un des matériaux les plus anciens utilisés par l'Homme. L'histoire de cette découverte, dont l'*Encyclopédie* de Diderot soulignait qu'elle était la plus merveilleuse et la plus utile depuis celle des métaux, nous fait voyager de Babylone à l'Égypte antique, de Murano à la France de Colbert qui, au milieu du XVII^e siècle, crée Saint-Gobain, et se poursuit encore aujourd'hui dans notre quotidien.

Il y a donc près de 5 000 ans, la découverte du verre aurait été faite par hasard sur la côte syro-palestinienne, sur les rives du fleuve Belus.

Dans son *Histoire naturelle*, Pline l'ancien raconte : « Des marins phéniciens firent un feu de camp près de Belus en Asie Mineure, et ne pouvant trouver des pierres pour établir leur foyer pour chauffer leurs marmites, ils utilisèrent des blocs de soude qu'ils transportaient dans leur navire. Avec la chaleur du feu, le sable et la soude se transformèrent en pâte de verre. »

L'histoire du verre s'est déclinée au fil des siècles et l'essor récent de la chimie et de la physique permirent de faire des avancées technologiques importantes. Celles-ci sont, par exemple, perceptibles dans nos habitats.

Dans ce dossier, après avoir présentée la fabrication du verre, nous aborderons sa coloration avant de clore sur quelques avancées technologiques le concernant.

Comment la chimie innove sans cesse dans l'industrie du verre ?

HISTOIRE NATURELLE
DE PLINE
TRADUITE EN FRANÇOIS,
AVEC LE TEXTE LATIN
rétabli d'après les meilleures leçons manuscrites;



Édition ancienne de l'*Histoire naturelle* de Pline
© Galica

PLAN ET RESSOURCES POUR TRAITER CETTE QUESTION DU GRAND ORAL

En suivant le questionnaire ci-après et en vous appuyant sur les ressources proposées lors du colloque [Chimie et Lumière](#) qui a eu lieu le 26/02/20, il est possible de répondre à cette problématique.

- De la légende à la réalité.
- Comment peut-on colorer du verre ?
- Quelques innovations dans l'industrie du verre.



Colloque Chimie et Lumière du mercredi 26 février 2020
© Fondation de la Maison de la Chimie



Four à verre © archives / France 3 Champagne-Ardenne

• De la légende à la réalité.

Revenons sur les écrits de Pline l'ancien (23-79 après J.-C.)...

Avec des tamaris ou tamarix (arbustes rustiques ci-dessous) et des plantes des bords du fleuve Belus brûlant entre des blocs de natron au-dessus du sable, nous pouvons constater que tous les éléments chimiques sont réunis pour la fabrication du verre :

- le natron¹, minéral contenant du carbonate de sodium décahydraté ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), est un élément fondant, permettant donc d'abaisser la température de fusion des composés chimiques présents;
- les plantes pour le sulfate de sodium (Na_2SO_4);
- les cendres de bois apportant, entre autres, de l'oxyde de calcium (CaO);
- le sable, composé majoritairement de silicate (SiO_2).



Tamaris d'été © Ooreka

Le lendemain, alors que le feu était éteint, les Phéniciens auraient remarqué sous leur chaudron, une matière semi-transparente... le verre serait né!

Mais cette légende est incohérente car il aurait fallu que la température de fusion soit proche de $1\,400\text{ °C}$, température beaucoup trop élevée pour un feu de camp en plein air!

Depuis quelques siècles, la fabrication du verre suit à peu près toujours le même protocole.

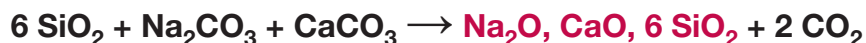
Voici résumé la formation du verre classique dénommé « verre sodo-calcique ».

Il est formé en faisant réagir à haute température (environ $1\,600\text{ °C}$) au moins trois composants distincts parmi lesquels :

- de la silice SiO_2 apportée par du sable;
- du carbonate de sodium Na_2CO_3 ;
- du carbonate de calcium (ou calcaire) CaCO_3 .

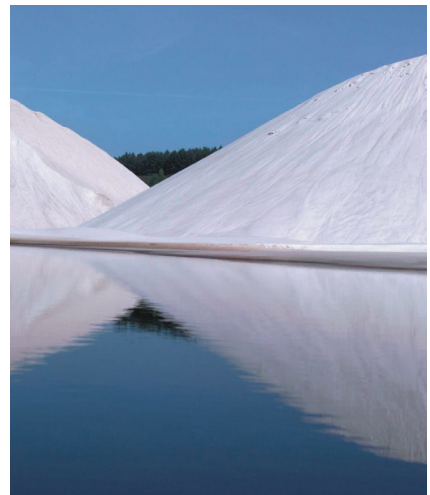
On forme alors un verre à l'état liquide composé de silice (SiO_2), d'oxyde de sodium (Na_2O) et d'oxyde de calcium (CaO). La décomposition des carbonates s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone CO_2 .

Voici l'équation chimique modélisant tout ceci :



On obtient un solide non cristallin, c'est-à-dire qu'il présente une structure partiellement désordonnée à l'échelle atomique.

1. Le natron (*natrium* en latin), riche en élément sodium, est à l'origine du symbole chimique « Na » du sodium.



Du sable au verre © Fédération de l'industrie du verre.

Le verre cristal ($\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{PbO}$) est un autre verre très connu. Il contient jusqu'à 30 % d'oxyde de plomb PbO dans le cristal de Baccarat® tandis que le « demi-cristal » n'en contient que 10 % (cristal d'Arques®).

Voici la composition des verres courants du marché avec le détail, en pourcentages massiques, de leurs principaux constituants :

Type de verre	Oxydes formateurs		Oxydes modificateurs							Autres constituants				
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	ZnO	PbO	BaO	ZrO_2	Li_2O	TiO_2	F_2
Sodo-calcique	71-74		11-15	0-2	0-3	8-11	0-2							
Cristal	58-62		2-6	8-12		0-4			24-30					
Boro-silicate	70-80	11-14	4-7	0,3-1,5		0-2	2-5							
Vitro-céramique	62-70		0-0,8		0-2		18-22	1-2		0-2	0-2	2,5-4	2-4	
Fluosilicate	67-74		14-19	0-2			6-8,5			0-3				4-6

Source : *L'actualité chimique* – Janvier 2013 – n° 370

Il y a donc une multitude de verres !

Les verres borosilicatés sont des verres peu sensibles à la dilatation et aux contraintes thermiques et vendus sous le nom commercial de Pyrex®. Ce sont des verres de choix pour la verrerie au laboratoire de chimie, et aussi en cuisine, pour les cuissons au four.

• Comment peut-on colorer du verre ?

La température d'obtention du verre étant très élevée, il est impossible d'utiliser des pigments organiques qui seraient alors détruits.



Vitrail de dalles en verres colorés © Carlo Roccella

Les verriers se sont donc tournés vers les chimistes, en utilisant des colorants ioniques issus des éléments de transition du tableau périodique de Mendeleïev.

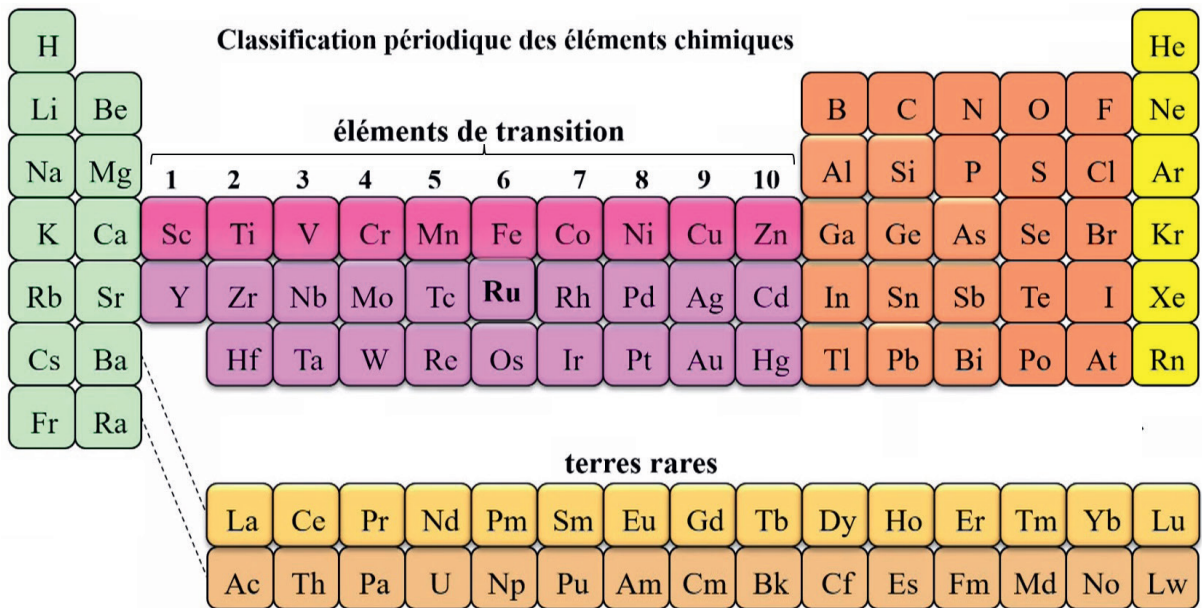


Tableau périodique des éléments.

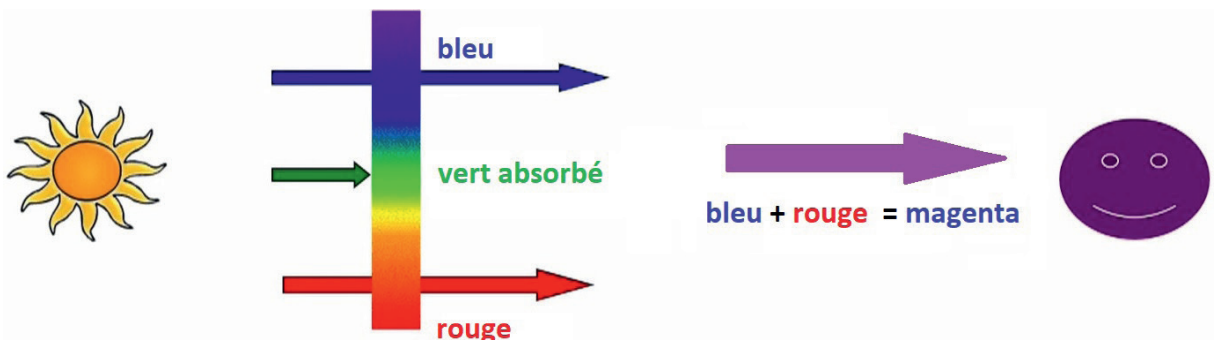
Suivant la présence d'un ou plusieurs éléments de transition, et leurs degrés d'oxydation, la couleur du verre diffère.

Voici quelques couleurs obtenues suivant l'ion d'un élément de transition présent dans le verre :

ion	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Mn ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
couleur du verre	Vert	Jaune	Pourpre	Vert-bleu	Jaune	Bleu	Brun	Incolore	Bleu

Dans le cas des **chocs inélastiques**, les échanges d'énergie sont régis par la **règle de Bohr**. Il doit y avoir égalité entre l'énergie $h\nu$ transportée par le rayonnement de fréquence ν et la valeur ΔE qui sépare deux niveaux d'énergie quantifiés du matériau : $\Delta E = h\nu$. Lorsque cette condition est remplie, l'absorption d'une partie du spectre lumineux peut se produire au niveau du verre.

Prenons le cas où le verre absorbe la lumière blanche dans le vert, alors il apparaît magenta.



La palette de couleurs est très grande en combinant des ions.

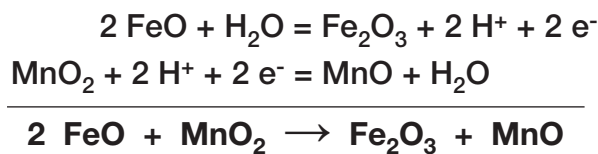
Il est également possible d'utiliser des complexes, comme ceux mettant en jeu les ions sulfures S²⁻ et les ions ferriques Fe³⁺ donnant une couleur jaune/ambre très utilisée par les verriers.

FOCUS sur le « savon des verriers »

Dans le sable, avec la silice SiO_2 , nous avons toujours des traces d'oxyde de fer II FeO , donnant une teinte verte au verre. Pour rendre le verre incolore, il faut donc l'oxyder en Fe III (Fe_2O_3), car l'oxyde ferrique est beaucoup moins colorant, en utilisant du dioxyde de manganèse MnO_2 , dénommé le « savon des verriers ».

L'oxyde de manganèse est utilisé également pour obtenir des couleurs pourpres, roses, améthyste. Le résultat est question de dosage, c'est pourquoi certains verres décolorés présentent parfois des reflets mauves ou rosâtres.

Voici les demi-équations électroniques et l'équation-bilan :



• Quelques innovations dans l'industrie du verre.

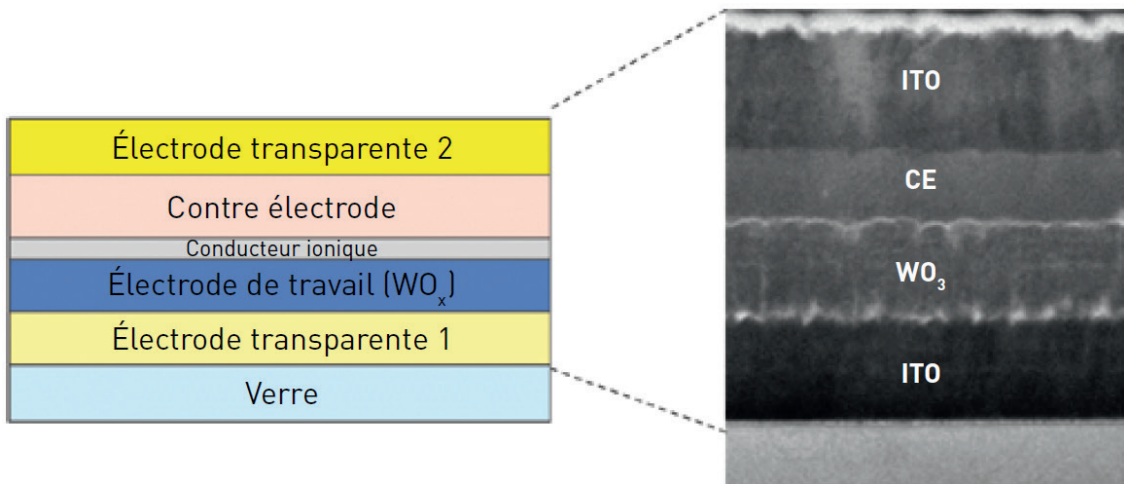
Comme nous venons de le voir, il est possible de donner une couleur aux verres en utilisant, entre autres, des colorants ioniques.

Mais il est aussi très intéressant d'absorber ou de réfléchir les rayons ultraviolets et/ou infrarouges.

Nous pouvons citer, par exemple, l'utilisation des ions Ce^{3+} et/ou Ce^{4+} de l'élément cérium, membre des terres rares, associés à du dioxyde de titane TiO_2 . Ce verre est teinté jaune clair – orangé et permet d'absorber les ultraviolets.

Attardons-nous sur la réflexion des infrarouges, responsables de la chaleur des bâtiments vitrés, car le verre classique les laisse passer. Les chimistes et physiciens se sont donc penchés sur cette question pour chercher un matériau innovant, un verre électrochrome capable d'être teinté à la demande en appliquant une tension électrique consommant peu d'énergie. Cela permet de réfléchir les infrarouges en saison chaude pour limiter ainsi la consommation d'énergie due aux climatiseurs.

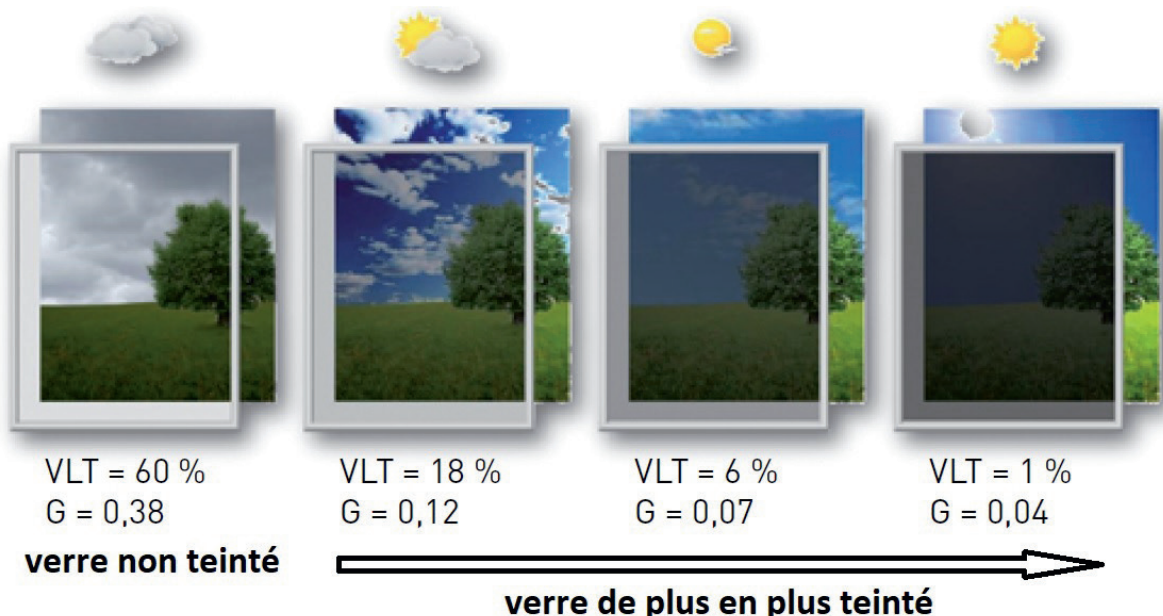
Ce verre teinté utilise l'oxydo-réduction avec des couches juxtaposées de composés chimiques ayant tous un rôle distinct. Voici le schéma en coupe sur une épaisseur totale proche d'un micromètre en face extérieure du verre, pour que la lumière puisse passer aisément à travers ces matériaux quand la teinte n'est pas activée.



- une électrode transparente 1, qui doit être capable de transporter le courant mais aussi permettre de laisser passer la lumière ;
- une électrode de travail qui se teinte lorsqu'elle est soumise à un potentiel électrique. Plusieurs matériaux possèdent cette propriété dont ceux de la famille des oxydes de tungstène (WO_x) du fait de leur durabilité et de leur réversibilité ;
- un conducteur ionique à base d'ions Li^+ qui ne laisse passer que les ions en bloquant le passage des électrons ;
- une contre électrode qui permet d'amplifier le changement de teinte de l'électrode de travail ;
- une électrode transparente 2 pour terminer le dispositif.

Quand on applique une différence de potentiels électriques de l'ordre de 2,5 V au niveau des électrodes transparentes, un courant électrique d'une centaine de milliampères circule. Le processus d'oxydo-réduction se produit à la fois sur l'électrode de travail en tungstène et sur la contre électrode. En effet sous l'effet du champ électrique, les ions lithium Li^+ migrent de la contre-électrode à l'électrode de travail, et il y a réduction de l'électrode de tungstène et oxydation de la contre électrode. Dans ce cas, le verre se teinte. Pour supprimer la teinte du verre, il faut donc décharger ce dispositif.

Voici l'évolution de la teinte de ce verre électrochrome (VLT : transmission de la lumière ; G : transmission des infrarouges) :



Conclusion

Les verriers sont à l'œuvre depuis des siècles, voire des millénaires, et les techniques ne cessent d'évoluer pour que ce matériau ait des propriétés intéressantes au niveau de la réflexion, de la transmission ou de l'absorption de la lumière. Le verre est omniprésent dans les bâtiments modernes et il permet d'assurer un éclairage naturel propice au bien-être des personnes, tout en pouvant les préserver si nécessaire de la chaleur due aux infrarouges comme nous venons de le voir avec le verre électrochrome. Ce dernier, avec d'autres types de verre (photochromes et thermochromes), est donc un des maillons essentiels de la lutte contre le réchauffement climatique car il permettrait de faire des économies d'énergie de l'ordre de 20 à 30 %. Tous ces matériaux sont très récents et la recherche est très active pour les perfectionner ou en trouver d'autres pour concevoir un habitat confortable et durable.

Sources utilisées pour ce dossier du Grand oral

Conférences du colloque [Chimie et Lumière](#) du 26/02/20 :

- [Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer le verre ?](#) – Jacques Livage
- [Vers des vitrages intelligents et connectés pour des bâtiments durables et confortables](#) – Stéphane Auvray
- [Laisser entrer la lumière](#) – Juliette Ruchmann

Pour aller plus loin :

Nous vous invitons à revivre en vidéo l'ensemble de ce colloque « [colloque Chimie et Lumière](#) ».

Il peut être source pour vous de questionnements propices à la préparation d'un sujet pour votre Grand oral.

Il est aussi possible de traiter un sujet sur les verres, en choisissant parmi une de ses très nombreuses applications. Une sélection ci-dessous parmi les ressources du site Mediachimie ouvre un grand champ d'exploration.

Dans le domaine de l'art :

- [Zoom sur les vitraux](#) – Jean-Pierre Foulon
- [L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité](#) – Jean-Claude Lehmann

À propos de la fibre optique : Une fibre optique est un assemblage concentrique de deux verres d'indice de réfraction différent. La zone centrale est appelée « cœur », tandis que la zone périphérique est appelée « gaine ». La lumière circule moins vite dans le cœur que dans la gaine.

- [Internet dans un grain de sable](#) – La chimie dans la vie quotidienne, collection Chimie et... Junior, EDP Sciences, Fondation de la Maison de la Chimie
- [Internet grâce à la chimie](#) – Anthony Pichard, Andrée Harari et Jean-Claude Bernier

Pour l'art de la cuisine, les verres pour boire et les bouteilles :

- La vidéo (du CNRS) [In vitrum veritas](#) qui présente une méthode de datation sans prélèvement pour lutter contre la fraude et la contrefaçon de bouteilles prestigieuses, à partir de l'analyse du verre de la bouteille.
- [Les objets du quotidien : dans la maison et la cuisine](#) – La chimie dans la vie quotidienne, collection Chimie et... Junior, EDP Sciences, Fondation de la Maison de la Chimie

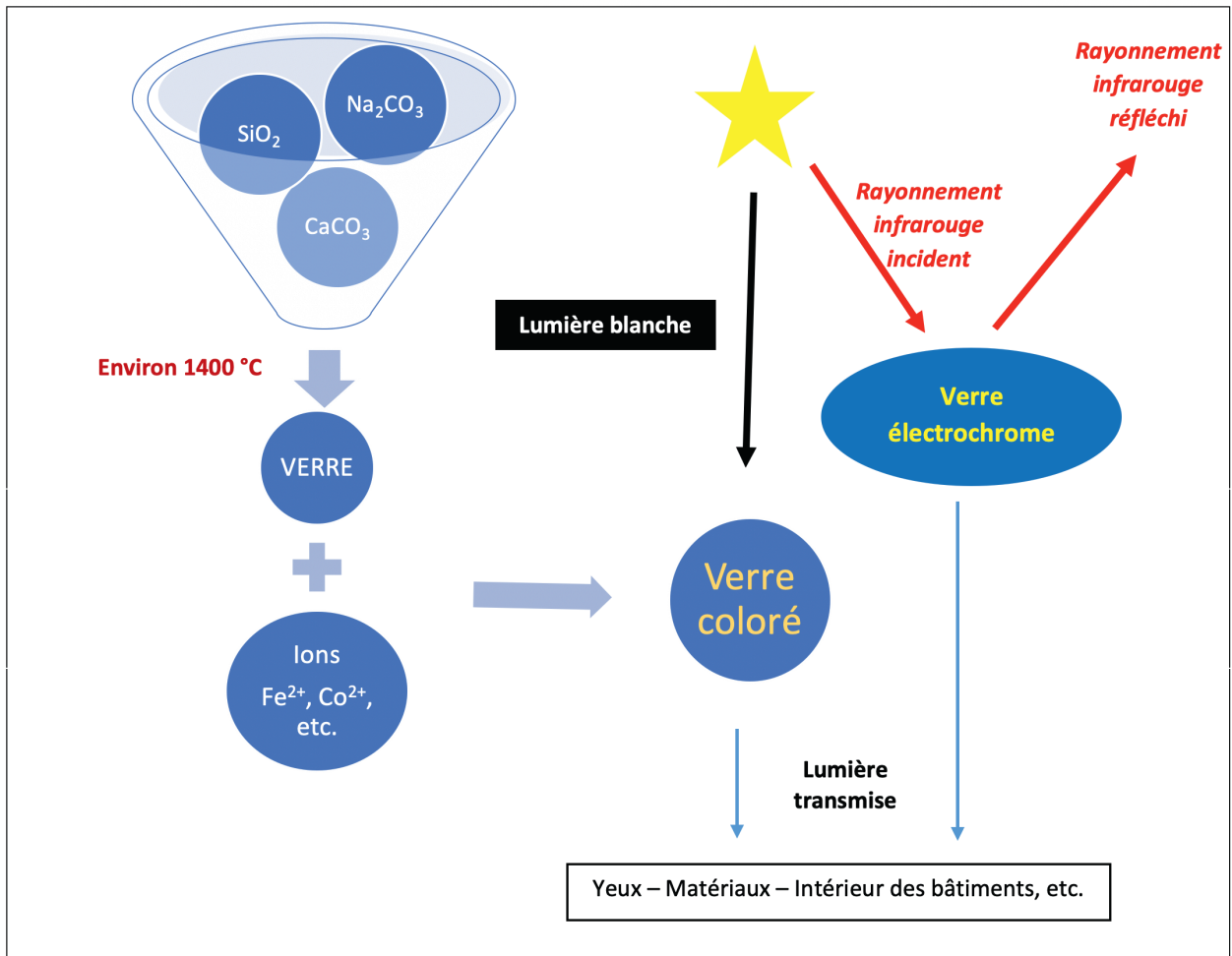
Un peu d'histoire :

- [Réaction en un clin d'œil : faire des vitrages avec du sable](#)
- De la Manufacture royale des glaces et miroirs, créée en 1665 par Colbert, ministre de Louis XIV, à la société actuelle connue sous le nom de Saint-Gobain : [SAINT-GOBAIN historique](#)

Pour se tester :

- [Quiz sur l'art du verrier](#)

EN RÉSUMÉ



LE PROJET PROFESSIONNEL

Le verre est utilisé dans de très nombreuses applications et industries, seul ou en association avec d'autres composés pour réaliser des matériaux spécifiques.

Pour les créer, il est fait appel à des [technicien\(nes\)](#) et [ingénieur\(e\)s](#) en [Chimie](#), en sciences des matériaux, en génie des matériaux inorganiques, en interface verre / polymères, en [recherche et développement](#) (R&D), en [procédés](#) et [production](#), en [Physico-chimie](#) et mesures physiques, en [Analyse](#), en Dépôts électrochimiques... Tous ces métiers sont consultables sur le site [Mediachimie](#). La société Saint-Gobain présente aussi ses différents métiers dans la R&D sous forme de fiches à consulter [ici](#).



Ingénieurs chargés de machines pour l'élaboration de matériaux inorganiques. © Anthony Picoré

Les entreprises du verre sont regroupées selon les trois principaux types de produits fabriqués (en dehors du verre de table, de la cristallerie et du verre technique) :

- le **verre plat** (réalisé majoritairement selon le procédé *float glass*) est ensuite traité pour obtenir des propriétés particulières : verre trempé pour l'aviation et les cellules photovoltaïques, verre feuilleté pour les pare-brise automobiles..., vitrages anti-effraction, vitrages isolants pour l'habitat, verre athermique teinté dans la masse pour réduire l'effet de serre (vitrages et toits ouvrants des automobiles), verres « intelligents » traités en surface (anti-reflets, isolation thermique, parebrises chauffants, chauffants à dégivrage rapide pour avions, verres auto-nettoyants, verre miroir...);
- le **verre creux** (bouteilles, flacons...);
- les **fibres de verre** (pour l'isolation thermique et phonique et pour renforcer les matériaux composites).

Les 4 premiers producteurs mondiaux de verre plat sont [AGC](#) (Asahi Glass Company, Japon), [Saint-Gobain](#) (France), [NSG](#) (Japon), et [Guardian](#) (États-Unis). Pour en savoir plus sur les diverses productions dans le monde et les utilisations, consulter la rubrique « verres » de [l'ELEMENTARIUM](#).

L'USTV (Union pour la Science et la Technologie Verrières) recense environ 30 laboratoires de recherches académiques et industriels en France ainsi que six laboratoires du CEA, qui travaillent conjointement pour comprendre et améliorer les propriétés du verre. [Le site de l'USTV](#) propose en ligne les présentations (téléchargeables) des différents colloques, ateliers et journées organisés par cette association. Les ressources sont riches et ouvrent sur de nombreux exemples en recherche, développement et réalisations industrielles.

L'industrie nucléaire s'intéresse tout particulièrement au verre pour le conditionnement des déchets nucléaires.



Procédé de vitrification des déchets pour l'industrie nucléaire © CEA

Des ressources sur ce sujet sont disponibles sur le site du CEA : [Le procédé de vitrification des déchets nucléaires](#), [Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée](#).

Le développement durable qui met fin aux emballages jetables génère une demande croissante dans les industries du verre et des céramiques.

La fabrication du verre étant très énergivore et émettrice de dioxyde de carbone, le recyclage est donc très important pour limiter ces effets et des recherches sont en route pour décarboner sa fabrication.

Pour en savoir plus : [Connaissez-vous le verre vert ?](#) Jean-Claude Bernier - Media-chimie, « [Décarbonation de l'industrie du verre : de la théorie à la pratique](#) » par Xavier Capilla de l'Institut du verre, [The future of glass in food and beverage packaging](#). [Le Verre : d'hier à demain](#) par Corinne Payen et l'atelier « [le recyclage du verre](#) » sur le site de l'USTV.

L'institut du verre, regroupant des syndicats professionnels de verriers, propose également sur le site [VERRES ONLINE, le portail français du verre](#), des ressources thématiques (par exemple sur la coloration des verres, l'environnement, les propriétés du verre...).

Une approche de « chimie douce », bio-inspirée comme la propose Jacques Livage (Membre de l'Académie des Sciences, Collège de France), permet de construire un réseau de silice par condensation de précurseurs moléculaires en solution, à basse température, à l'exemple des diatomées qui élaborent de fines architectures de verre à partir de la silice dissoute dans les océans. Une promesse pour le futur !

Pour en savoir plus : [Les matériaux bio-inspirés - De l'art du feu à la chimie douce](#).

Des formations en sciences des matériaux sont présentes dans certaines écoles d'ingénieurs avec des options telles que verre, ciments, céramiques industrielles (correspondant à des matériaux minéraux non métalliques) et verre ceram. Pour connaître ces formations, consultez les programmes de formation des écoles d'ingénieur de la [Fédération Gay-Lussac](#).

Citons par exemple l'ESCIL à Limoges, ENSCM à Montpellier, ECPM à Strasbourg. Il existe aussi des masters : matériaux-minéraux industriels et géomatériaux (kaolin, quartz, talc, feldspath...); matériaux cimentaires, céramiques; verres et vitrocéramiques (à Poitiers, Lyon, Paris...); verres nucléaires pour le confinement des déchets radioactifs, dans le [Master international of Nuclear Energy](#) à l'Université Paris-Saclay.

Par ailleurs des formations dans les savoir-faire du verre et du cristal menant au CAP et au BMA (brevet des métiers d'art) sont présents dans [plusieurs établissements](#) en France et répondent à la demande des prestigieuses cristalleries françaises telles que Baccarat, Saint-Louis, Lalique, Royale De Champagne, Daum...

Ressources proposées en collaboration avec les équipes métiers/orientation de la Maison de la Chimie : Françoise Brénon et Gérard Roussel.