



Revue / Account

Un siècle de Hautes Pressions : Développements technologiques et scientifiques

Gérard Demazeau

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, Site de l'ENSCP, 87 Avenue du D^r A. Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France

Reçu le 5 juin 2008; accepté après révision le 4 août 2008

Disponible sur internet le 17 novembre 2008

Cet article est dédié au D^r Michel Contré, ancien directeur du Laboratoire des Hautes Pressions, Département de Métallurgie-Physique, CEA-DAM Bruyères-Le-Chatel – l'un des initiateurs du développement des Hautes Pressions en France – décédé le 01/01/2008.

Résumé

La mise en œuvre du paramètre Pression est relativement récente par rapport à celle de la température (fin du XIX^{ième} siècle). Ainsi depuis un siècle, grâce au développement technologique permettant la réalisation d'équipements capables de générer des pressions de plus en plus élevées d'une part des progrès industriels ont pu être réalisés [synthèse de l'ammoniac, du méthanol, de l'urée, procédé d'élaboration du diamant, élaboration de monocristaux de matériaux fonctionnels ($\text{SiO}_2\text{-}\alpha$, GaN, ZnO...)] et d'autre part nombreux domaines de recherche ont été confortés. Citons tout particulièrement: (i) les Géosciences avec les performances de la cellule à enclumes de diamant associée au chauffage laser, (ii) la Chimie des Matériaux avec les équipements de synthèse en phase solide (belt, multi-enclumes...) et la synthèse de nouvelles phases (matériaux à base d'éléments légers, oxydes renfermant des éléments de transition à un degré d'oxydation inusuel, nouveaux nitrures ou nouvelles structures denses de nitrures connus...), (iii) les Biosciences avec l'accès à des volumes importants ($V \leq 500$ l) pour le domaine de pressions moyennes ($P < 500$ MPa) ouvrant la voie à des développements industriels dans le secteur de l'agro-alimentaire et des biotechnologies.

Le caractère transdisciplinaire des Hautes Pressions se renforce depuis ces dernières années. Il faut souligner combien les retombées des recherches menées dans un domaine scientifique donné peuvent ouvrir de nouvelles voies d'investigation dans un autre domaine. Citons par exemple comment la mise en évidence en Géosciences d'une structure post-perovskite pour MgSiO_3 plus dense que la perovskite – peut permettre d'ouvrir la voie à de nouvelles phases en Chimie des Matériaux. Le développement de procédés de synthèse sous pression en phase liquide dans des conditions de pression et de température relativement douces a permis en particulier d'ouvrir la voie à la synthèse de nanosystèmes hybrides (entre précurseurs inorganiques et organiques) ou de bionanosystèmes (entre molécules biologiques et précurseurs inorganiques), d'élaborer des matériaux métastables et de mettre au point des procédés originaux (recyclage de déchets, mobilisation du CO_2 , conversion de la biomasse...). En outre, de nouvelles directions de recherche ont été induites en biologie sous hautes pressions initiant notamment le développement de procédés industriels dans l'industrie agro-alimentaire.

Adresse e-mail: demazeau@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Le domaine des Hautes Pressions outre son caractère transdisciplinaire apparaît donc comme un secteur dynamique où recherches fondamentales et recherches ciblées vers des applications et développements industriels se mêlent et s'autofécondent.

Pour citer cet article : G. Demazeau, C. R. Chimie 12 (2009).

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

A century of high pressure: technological and scientific developments. This paper is devoted to the development of high pressures during approximately one century and the main scientific domains concerned by such a development.

Roughly three main periods have been considered: (i) the early period at the beginning of XXth century (1900 → 1970), the second period (1970 → 2005) taking into account some important technical developments (the high pressure vessels with a large volume, the diamond anvil cell associated with the laser heating...), and a prospective concerning, on the basis of recent results, the possible developments during the next 10 years.

The early period was mainly characterized by some industrial problems: the improvement of the mechanical properties of alloys and consequently the requirement for performant cutting and machining tools (leading to the diamond synthesis), the synthesis of ammonia (initiated both by the development of explosives and the requirement of fertilisers), the preservation of foods (correlated to a new organization of the Society), the elaboration of single crystals characterized by specific physical properties with functional properties for the development of some industrial sectors (telecommunications, computer science...).

The more recent period (1970–2005) has been characterized by the development of new performant tools able to improve the development of scientific domains (diamond-anvil-cell and Geosciences, Belt-type, multi-anvils and toroid equipments and the Chemistry of Materials, high pressure vessels and Food-Science...).

During these last years roughly three main tendencies have been observed: (i) the investigation of researches at extreme (P, T) conditions, (ii) the improvement of researches involving mild (P, T) conditions mainly in liquid phase (hydrothermal and solvothermal synthesis), (iii) the development of high pressures in Biology and Biotechnology.

During the next years the extension of high pressure level and also the development of the next scientific domains would improve research involving different planets. In parallel the development of chemical reactions in mild P, T conditions in a liquid phase would allow to prepare new hybrid nano-systems at the interface between inorganic and organic chemistry, inorganic and biological chemistry or new supramolecular systems. The applications of high pressures in Biotechnology – due in particular to the low energy conveyed by pressure – would lead to new research domains or industrial processes involving either the inactivation of pathogen microorganisms with the development of new vaccines or the domain of the proteins... **To cite this article:** G. Demazeau, C. R. Chimie 12 (2009).

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Technologie des Hautes Pressions ; Synthèses sous Hautes Pressions ; Applications des Hautes Pressions ; Développements potentiels des Hautes Pressions

Keywords: High pressure technology; High pressure synthesis; High pressure applications; High pressure developments

1. Introduction

Le développement du paramètre thermodynamique pression, tant dans le domaine de la recherche fondamentale que dans celui des recherches ciblées vers des applications est relativement récent par comparaison avec celui du paramètre température. Ce retard caractérisant l'émergence de la Pression est due tant à la définition tardive de ce paramètre qu'à la réalisation des équipements nécessaires à sa maîtrise.

Le terme de Pression a été utilisé pour la première fois par PASCAL dans le *Traité de l'équilibre des liqueurs* (1654) (publié en 1663) [1]. C'est principalement dans la seconde moitié du XIX^{ième} siècle que

le paramètre pression va devenir plus familier avec les travaux de AMAGAT (1841–1915), CAILLETET (1832–1913) sur la compressibilité des gaz en particulier, travaux permettant d'atteindre dès 1879 une pression de l'ordre de 430 bar [1]. Ceux-ci ont permis ainsi d'ouvrir la voie aux recherches multidisciplinaires du XX^{ième} siècle.

Le paramètre PRESSION joue un rôle essentiel, tant au niveau de la structure de la planète Terre que dans l'Univers. Si la vie humaine est conditionnée à la surface de la Terre par une pression de l'ordre de 1 bar (10^5 Pa) (*le Pascal, unité de pression définie comme le rapport d'une force de 1 Newton par mètre-carré n'apparaît pas du fait de sa faible valeur approprié à*

l'évaluation de hautes pressions). Le paramètre pression, s'il ne varie peu à la surface de la Terre, présente en revanche des valeurs importantes tant au fond des fosses abyssales (1100 bar ou 110 MPa) et peut même atteindre 3,7 millions de bar (370 GPa) au centre de la Terre. Dans l'Univers on peut considérer que 90% des matériaux sont soumis à une pression supérieure à 100 kilobar (10 GPa) [2].

2. Les premiers développements des Hautes Pressions

Plusieurs problèmes, principalement de nature industrielle, ont initié le développement des Hautes Pressions à la fin du XIX^{ième} siècle et durant la première moitié du XX^{ième} siècle.

- La recherche d'aciers performants permettant de mieux contrôler le fonctionnement et d'améliorer les performances des canons d'artillerie¹ était un objectif primordial dans le contexte de la compétition militaire entre la France et l'Allemagne.
- Cet objectif induisait un besoin d'outils performants pour la coupe et l'usinage [3], des alliages performants, d'où la recherche de matériaux très durs comme le diamant.
- Le développement de l'agriculture intensive liée à l'accroissement de la population impliquait la fabrication d'engrais azotés à l'échelle industrielle. Ce besoin impliquait la maîtrise de la synthèse de l'ammoniac [4], cet objectif étant également lié à la fabrication d'explosifs.
- La préservation des aliments demeurait un problème majeur dans la mesure où leur transport sur des distances plus longues impliquait un accroissement de la D.L.C. (développement des grandes agglomérations) [5].
- La maîtrise de l'élaboration de monocristaux caractérisés par des propriétés physiques spécifiques, afin que le développement de dispositifs industriels ne soit pas dépendante des monocristaux naturels, est apparue un enjeu important [6].

L'ensemble de ces besoins, liés à des problèmes industriel et à la transformation de la Société, a joué un rôle essentiel dans le développement initial des Hautes Pressions.

2.1. La pression et l'élaboration du diamant

La recherche d'un procédé de synthèse du diamant impliquant de Hautes Pressions découlait des travaux de LAVOISIER (1792) et TENNANT (1797) [7] montrant que le diamant était constitué de carbone d'une part et était une variété plus dense que le graphite d'autre part. De nombreux chimistes se sont alors impliqués dans la quête de sa synthèse en utilisant la pression: HANNAY (1880), MOISSAN (1894, 1896), PARSONS (1888), BRIDGMAN (1947) [8] mais sans succès, la transformation directe du graphite en diamant nécessitant des pressions et des températures très élevées ($P \approx 12$ GPa (120 kbar), $T \approx 2000$ °C) non accessibles aux équipements alors disponibles [9]. Il faut souligner cependant que dès 1939 LEIPUNSKII soulignait que le diamant était une variété structurale du carbone métastable à des pressions inférieures à 1,4 GPa et proposait l'utilisation d'un flux (le fer notamment) afin de dissoudre partiellement le graphite et de faciliter sa conversion en diamant [10]. La mise au point de nouveaux équipements tant par ASEA (Suède) [11] que par G.E. (USA) (dispositif de type « belt » permettant d'atteindre 100 GPa et 1700 °C notamment [12]) ont permis les premières synthèses du diamant par conversion assistée par flux métallique du graphite [13,14]. Ce résultat fut rapidement suivi de la mise en évidence sous hautes pressions de la variété de type blende de BN (WENTORF – 1961) [15]. Ces deux matériaux, présentant des valeurs importantes de dureté, ont ouvert la voie à une nouvelle génération d'outils de coupe et d'usinage selon la nature des alliages (ferreux ou non ferreux) [16].

2.2. La pression et la synthèse de NH₃

Dès la fin du XIX^{ième} siècle W. CROOKE annonçait une crise importante du développement des engrais [17]. Les travaux de HABER basés sur l'étude des équilibres chimiques (LE CHATELIER) ont conduit dès le début du XX^{ième} siècle à la synthèse de NH₃ à partir de N₂ et H₂ en utilisant le paramètre pression, des catalyseurs et la température [18], ces travaux étant intimement liés à la réalisation d'équipements de compression de gaz [19].

Ces premiers développements ont été prolongés par la synthèse sous pression d'autres composés importants du point de vue industriel tels que le méthanol à partir de la réduction de CO₂ par l'hydrogène (20–30 MPa, 390–425 °C) (BASF. 1923) ou l'urée (réaction de NH₃ et de CO₂) (13–30 MPa, 180–200 °C) [20].

¹ Available from: <http://site.voila.fr/collectionarme/histanto.htm>.

L'industrie chimique a pris une ampleur considérable avec la mise en œuvre de la pression tant pour des raisons thermodynamiques ($\Delta V < 0$) avec les procédés d'hydrogénation et de polymérisation que d'accessibilité à des matières premières importantes (oléfines légères et hydrocarbures volatils) [21–23].

2.3. La pression et la conservation des aliments

Dans le secteur de l'agro-alimentaire le rôle des Hautes Pressions sur l'inactivation de bactéries (*Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*) a été mis en évidence par ROGER dès 1895 [24] mais il a fallu les travaux de B. HITE (1899) pour proposer la préservation du lait [25], des fruits et des légumes [26]. Entre 1930 et 1950 James BASSET puis Jacques BASSET, au travers du développement d'équipements spécifiques capables de générer de très hautes pressions (2500 MPa soit 25 000 bar) au sein de divers milieux, ont largement contribué aux études du comportement des micro-organismes sous hautes pressions [27–29].

2.4. La pression et l'élaboration de monocristaux

L'eau et les solutions aqueuses, en tant que fluide cristallin, jouent un rôle important dans la cristalllogénèse à la surface de la terre [30]. C'est notamment le cas du quartz- α caractérisé par des propriétés piézoélectriques utilisées dans de nombreux dispositifs nécessitant une fréquence constante (télécommunications, mesure du temps...) [31].

L'une des applications des hautes pressions fut, dès la fin du XIX^{ème} siècle, de développer un procédé de cristalllogénèse du quartz- α . Les premiers travaux ont été menés par SCHAFFHÄULT (1845) et de SENARMONT (1851) mais c'est SPEZIA, qui de 1898 à 1908, a obtenu les premiers monocristaux de petite taille [32]. Si la découverte de l'effet piézoélectrique est due aux frères CURIE en 1880, c'est à LANGEVIN en 1917 que l'on doit la première application du quartz : la génération et la détection d'ondes sonores dans l'eau, application conduisant à la détection des sous-marins durant la 1^{ière} guerre mondiale [33].

Du fait de la raréfaction des monocristaux de quartz naturels de haute qualité d'une part et le développement de dispositifs de type résonateurs, la seconde guerre mondiale a conduit à mener des recherches intensives sur la cristalllogénèse du quartz- α tant en Grande Bretagne (W.A. and Nora WOOSTER) [34] qu'en Allemagne (NACKEN) [35]. Ces travaux ont

mené durant les deux décennies 1950–1970 à l'industrialisation du procédé hydrothermal (température de croissance < 400 °C, $\Delta T \approx 5$ –10 °C, Pression ≈ 100 –150 MPa, solvant : solution 1 M de NaOH ou de Na_2CO_3 , corps mère : du quartz polycristallin), tant aux USA (Société SAWYER, BELL-Lab.), qu'en RUSSIE (VNISSIMS) et au Japon (KUNITOMI, TAKI at Yamanashi University) [33].

3. La période récente (1970–2005)

Durant la période récente 1970–2005, le développement des recherches impliquant de hautes pressions se sont appuyées sur des avancées technologiques :

- La maîtrise de Hautes pressions (liquide notamment) dans des volumes plus importants,
- les améliorations apportées au système de type « belt »,
- la réalisation d'équipements permettant de développer des pressions plus élevées ($P > 10$ GPa) avec une répartition plus homogène dans des volumes plus importants : les systèmes multi-enclumes,
- la mise au point de dispositifs associant des pressions extrêmes et la caractérisation « in situ » des matériaux (par diffraction des rayons X notamment),
- le développement de nouveaux équipements susceptibles de générer de hautes pressions au sein de milieux de synthèse particuliers,
- La maîtrise et le développement des pressions dynamiques.

Ces progrès technologiques ont principalement soutenu le développement de nouvelles thématiques scientifiques.

3.1. La maîtrise des Hautes Pressions en phase liquide

L'accès à des pressions de plus en plus élevées au sein d'enceintes réactionnelles a largement bénéficié à plusieurs thématiques scientifiques notamment la Chimie moléculaire (l'application du paramètre pression permettant de faciliter ou d'accélérer certaines réactions en chimie organique) [36–38]. La polymérisation de molécules hydrocarbonées insaturées comme l'éthylène a conduit à la mise au point de nouveaux procédés « hautes pressions » [39,40].

La mise en oeuvre d'équipements de grands volumes (10 à 150 litres) pour des pressions de valeurs

moyennes (200 à 500 MPa) a ouvert la voie au développement de procédés hautes pressions dans l'agro-alimentaire, l'objectif principal étant d'une part d'inactiver les micro-organismes pathogènes tout en sauvegardant les propriétés organo-leptiques des produits traités [41,42]. Ces travaux développés au Japon durant les années 80 ont conduit à la mise sur le marché de nouvelles gammes de produits dès le début des années 90 (jus de fruit, confiture...).

Depuis une dizaine d'années de nouveaux équipements permettant des volumes importants (500 litres à 400 MPa) [43] ou l'association hautes pressions et de basses températures ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) [44] ont ouvert la voie au développement soit de nouveaux procédés industriels [45,46], soit de domaines de recherche originaux [47,48].

3.2. L'évolution du système de type « belt » et les multi-enclumes

Plusieurs types de modifications ont été apportés au système de type « belt » :

- (i) soit des améliorations destinées à une meilleure répartition des contraintes mécaniques au niveau des enclumes carbure de tungstène. Le « belt de type X » mis au point par M. CONTRÉ est un exemple de cette démarche [49] (Fig. 1),
 - (ii) soit des changements au niveau du profil des joints assurant l'étanchéité de la chambre de compression, le système appelé « toroïd » permet ainsi d'atteindre un volume plus important de la cellule « haute pression » [50].
- La recherche d'une meilleure répartition de la pression au sein de la cellule de synthèse a conduit à proposer des équipements « multi-axiaux ». Parmi ceux-ci on peut citer la presse tétraédrique (HALL 1963, 1964) ZEITLIN (1961), la presse cubique [51,52] et plus récemment le module de Walker [53].

Les appareillages hautes pressions permettant la diffraction des rayons X en milieu transmetteur solide pouvaient être classés en 3 catégories.

- des équipements à chambre de type « piston-cylindre » (JAMIESON 1961, JAMIESON et LAWSON 1962), [54,55]
- l'enclume de Bridgman –dispositif de JAMIESON et LAWSON (1962 b) [54], l'enclume de DRICKAMER et al. (1964) [54]. et l'enclume diamant du NBS (WEIR et al. 1962) [56],

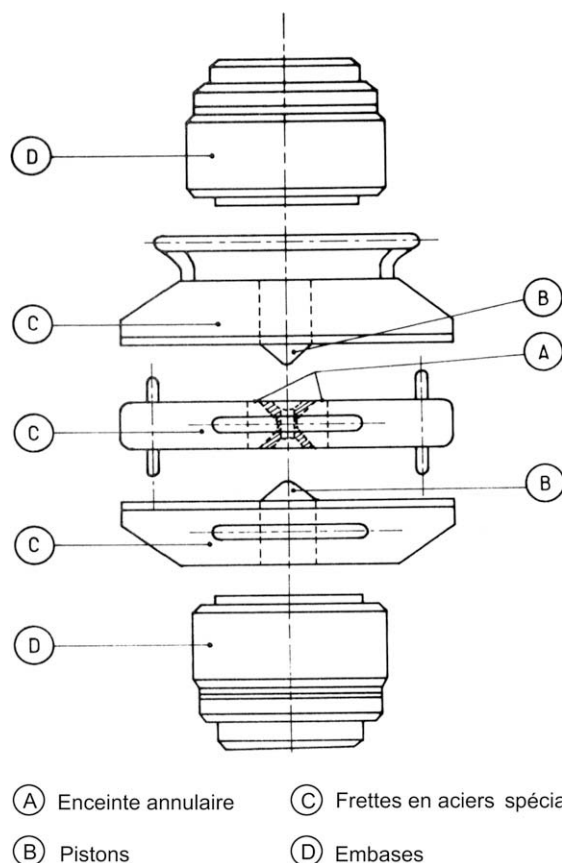


Fig. 1. Appareil générateur de hautes pressions en phase solide : le belt X de M. CONTRÉ [49].

- les multi-enclumes de structure tétraédrique citées précédemment [57].

Avec l'objectif d'obtenir une pression plus homogène dans une gamme de l'ordre de 10 GPa (100 kbar) et de pouvoir utiliser conjointement la température, M. CONTRÉ a dès 1963 proposé et réalisé un nouvel équipement : la presse hexaédrique [58], (Fig. 2). Cet équipement a permis notamment de résoudre la structure cristalline du Bismuth (BiV) à 9 GPa (90 kbar) (SHAUFELBERGER, MERX, CONTRÉ 1973) [59].

3.3. La cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant, proposée dès les années 50, est devenue opérationnelle durant les années 70 avec la mise au point de joints appropriés et la mesure de la pression à l'aide de l'échelle basée sur la fluorescence du rubis [60,61].



Fig. 2. Presse hexaédrique conçue et réalisée par M. CONTRÉ [58].

Un tel équipement, étant donné la faible dimension des enclumes de diamant, ne peut comprimer qu'un très faible volume donc une quantité de matière réduite (du nanogramme au microgramme) mais les propriétés mécaniques du diamant (le matériau le plus performant à ce jour) permettent une large extension du domaine de pression ($P \approx 370$ GPa) recouvrant celle régnant au centre de la terre [2,62,63].

Le développement du chauffage laser dans les années 90 a ouvert la voie à l'utilisation conjointe de valeurs extrêmes de la pression ($P \approx 370$ GPa) et de la température ($P \geq 3000$ K) [63,64].

Le développement des cellules à enclumes de diamant ont permis des avancées scientifiques importantes dans plusieurs directions de recherche :

- l'étude des transformations structurales notamment celles dans des conditions expérimentales proches de celles existant au sein de la terre [65,66],
- la mise en évidence de phénomènes structuraux et chimiques gouvernant le comportement du manteau profond de la terre [67],
- l'amorphisation sous hautes pressions [68,69],
- l'évaluation de la variation des propriétés physiques des matériaux en fonction de la pression [70,71]. Il faut citer dans ce domaine de recherche les travaux concernant les transformations de l'hydrogène sous hyper-pressions [72–76], l'état métallique ayant été proposé au travers de divers calculs « ab-initio » [77–80],

→ la synthèse de nouveaux composés moléculaires [81,82] ou de matériaux dans des conditions extrêmes [83–88].

L'accès à des volumes plus importants – notamment au niveau des caractérisations structurales par diffraction de neutrons a conduit à la réalisation de la presse appelée « Paris-Edimbourg » sous l'impulsion notamment de J.M. BESSON [89].

La recherche de nouveaux matériaux a mené *au développement d'équipements permettant de maîtriser de nouveaux milieux réactifs sous hautes pressions* : milieux oxydants [90,91], fluoration sous pression [92], milieux nitrurants [93], milieux favorisant la sulfuration [94].

La mise en œuvre de hautes pressions d'oxygène a notamment conduit à la stabilisation de degrés d'oxydation inusuels des éléments de transitions M^{n+} (Fe^{4+} , Fe^{5+} , Co^{3+} , Co^{4+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} ...) au sein de diverses matrices oxygénées [95]. L'accroissement de la valence de la liaison $M^{n+}O$ avec l'augmentation du degré d'oxydation formel « $n+$ » a permis d'étudier les divers phénomènes électroniques induits (transition métal → isolant, dismutation, transition de spin...) [96]. Il faut également citer la préparation sous pression oxydante du dioxyde de chrome ferromagnétique CrO_2 développé comme pigment pour l'enregistrement magnétique [97].

Il faut souligner que la découverte d'oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température [98], caractérisés d'une part par une structure bidimensionnelle et d'autre part par la présence au sein du réseau d'une valence mixte Cu^{2+}/Cu^{3+} , a conduit à de nouvelles directions de recherche impliquant l'apport de très hautes pressions et de très basses températures à la supraconductivité [99,100].

3.4. Le développement des pressions dynamiques

Les pressions dynamiques ont permis d'accéder au laboratoire à des valeurs extrêmes de pressions (10^3 GPa) et de températures (10^5 K). Ces travaux ont conduit à l'étude de la matière dans des conditions sévères ouvrant la voie à de nouveaux états (métallisation de l'hydrogène fluide) et à une meilleure approche de la connaissance de la matière dans le système solaire (planètes géantes) ou extra-solaire [101–104].

4. Les nouvelles tendances des recherches sous hautes pressions

Globalement trois grandes tendances peuvent être observées :

- la mise en œuvre de pressions extrêmes,
- le développement de conditions de pression et de températures relativement douces en milieu liquide,
- la connaissance du comportement de la matière vivante et de ses constituants vis-à-vis de la pression.

4.1. Le développement des recherches à des pressions extrêmes vise plusieurs objectifs

- Une meilleure approche de la structure et du comportement de la terre. L'association du rayonnement synchrotron et de la cellule à enclumes de diamant (DAC) a largement contribué à une meilleure connaissance de la matière en conditions extrêmes au travers du développement de techniques physiques de caractérisation « in situ » : diffraction, spectroscopie... [39,105].

L'un des exemples significatifs est, afin d'expliquer le comportement particulier du manteau profond (2740 km) (« couche D' ») [106], la découverte le principal constituant MgSiO_3 d'une structure plus dense que celle de la perovskite (ABO_3), structure appelée post-perovskite [107,108]. Dans la mesure où CaIrO_3 présente la même structure dans des conditions de pressions plus modérées (1.5 GPa) [109], cette forme structurale peut être attendue pour d'autres compositions. C'est ce qui vient d'être très récemment mis en évidence pour le nouveau matériau CaPtO_3 [110]. Cette nouvelle structure bidimensionnelle suscite un grand intérêt et illustre l'impact des recherches en Géophysique sur la Chimie des Matériaux.

- La synthèse de matériaux dans des conditions extrêmes (très hautes pressions et très hautes températures) peut permettre d'atteindre des valeurs extrêmes de la liaison chimique et d'induire des propriétés physiques spécifiques. Les synthèses des nitrures de métaux nobles (Pt, Os, Ir) [111–113], ou de carbonitrides tel que C_3N_4 [114], en sont des illustrations.

Dans ce cadre de « pressions extrêmes » on peut inclure le développement de très hautes pressions dynamiques tant dans le domaine de la Chimie [115] que celui de la Physique des Solides [116].

4.2. Le développement de recherches impliquant des conditions douces de pression et de température au sein de milieux liquides

L'apport des réactions en phase liquide sous hautes pressions (conditions subcritiques ou supercritiques) à

l'accroissement de la réactivité chimique a conduit depuis ces dernières années soit à un renouveau des réactions hydrothermales (utilisation de solutions aqueuses comme solvant) [117], soit au développement des procédés solvothermaux (mise en œuvre de solvants non-aqueux) [118].

Les objectifs de ces nouvelles orientations de recherche sont multiples :

- la stabilisation de nouveaux matériaux métastables lorsque leur synthèse est gouvernée par la cinétique [119],
- la synthèse de composés organiques au travers du recyclage du dioxyde de carbone [120,121], la conversion de la biomasse [122] ou la destruction de déchets contaminants [123],
- l'élaboration de monocristaux de matériaux fonctionnels pour diverses applications notamment en électronique et opto-électronique (GaN [124,125], ZnO [126,127]),
- la mise au point de nouveaux procédés d'élaboration de matériaux fonctionnels dans des conditions plus douces. C'est notamment le cas du diamant [128–130] ou du nitrure de bore cubique [131–133].
- la préparation de nano-cristallites de taille et morphologie contrôlées pour divers développements en nanosciences [134],
- l'élaboration de matériaux hybrides (entre composés organiques et inorganiques [135] voire entre nanoparticules inorganiques et molécules biologiques [136,137]).

4.3. Le développement de la pression en Biologie et Biotechnologies

L'approfondissement des recherches relatives à l'action des hautes pressions : (i) sur les constituants de la matière vivante [138,139], (ii) sur les organismes vivants [140–142] et (iii) sur les micro-organismes pathogènes [139,143] permet d'entrevoir à court et moyen termes de nouvelles applications en médecine et pharmacie [144–146].

En particulier on peut citer deux secteurs spécifiques.

- Le comportement des protéines sous hautes pressions [147,148] notamment la stabilisation d'états intermédiaires lors du processus de dénaturation [138] ouvre la voie à une meilleure connaissance des phénomènes d'agrégation ou de dépôt de plaques amyloïdes responsables de

maladies dégénératives (alzheimer, parkinson, E.S.B...) [149,150].

- L'action des hautes pressions sur les micro-organismes pathogènes — notamment les virus — peut conduire à des applications importantes :
 - le développement de vaccins, le pouvoir infectieux de certains virus étant considérablement réduit tout en maintenant les propriétés immunogènes [151–153],
 - la mise au point de vecteurs de type virus délivrant des gènes [154].

5. Conclusions

La pression — en tant que paramètre thermodynamique — a été par rapport à la température récemment développée du fait de la nécessité de mettre au point les équipements nécessaires à son confinement.

Les principales caractéristiques de ce paramètre : (i) faible énergie développée dans les milieux peu compressibles (liquide, solide) [155], (ii) valeur négative du ΔV entre les produits et les réactifs et (iii) l'accroissement de la réactivité chimique ont conduit à généraliser son utilisation dans de nombreux domaines (Physique, Chimie des Matériaux, Science des Matériaux, Chimie moléculaire, Biosciences...) et même à développer des systèmes hybrides (inorganique/organique ou inorganique/biologique) conjuguant les fonctionnalités des constituants.

D'un côté, du fait des faibles énergies mises en jeu lors de la compression des phases liquides, les procédés solvothermaux dans le domaine sub-critique ou proche de la transition vers l'état critique (c'est-à-dire à faible ou moyenne température) connaîtront probablement des développements industriels importants impliquant notamment les nanosciences, les biosciences et le recyclage des matériaux.

De l'autre côté l'accès à des pressions et des températures très élevées conduira à des développements importants en recherche fondamentale impliquant le comportement de la matière dans les conditions extrêmes.

Ainsi la maîtrise du paramètre Pression apparaît comme un enjeu important pour le développement tant de nouveaux domaines de recherche que de procédés industriels économes en énergie.

Références

- [1] P. Richet, in : J.C. Chervin, J. Peyronneau (Eds.), « Une Courte Histoire de la Pression » dans « La Pression : un Outil Pour les Sciences » Editions du CNRS (2003), p. 7.
- [2] A. Jayaraman, « Pour la Science », vol. 80 (Juin 1984) 35.

- [3] J. Konstanty, *Mater. Sci. Forum* 534–536 (2007) 1121.
- [4] A.S. Travis, *High Pressure Industrial Chemistry: The First Steps, 1909–1913 and the Impact*, in : A.S. Travis (Ed.), *Determinants in the Evolution of the European Chemical Industry 1900–1939*, Kluwer Academic Publishers, 1998, p. 3.
- [5] G.F. Gutierrez-Lopez, G.V. Barbosa-Canovas, J. Welti-Chanes, E. Parada-Arias (Eds.), *Food Engineering: Integrated Approaches*, Food Engineering Series, Springer, 2008.
- [6] D.T. Wickman, D. Richard, *The Chemistry and Geochemistry of solutions at High Temperature and Pressure*, Physics and Chemistry of the Earth, vol. 13–14 (1981).
- [7] P. Bernier, S. Lefrant, *Le Carbone dans tous ses états Chapitre 13 « Diamant et Matériaux Dérivés »*, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [8] K. Nassau, J. Nassau, *J. Cryst. Growth* 46 (2) (1979) 157.
- [9] F.P. Bundy, *J. Phys. Chem.* 38 (3) (1963) 631.
- [10] O.I. Leipunskii, *Usp. Khim.* 8 (10) (1939) 1519.
- [11] B. Von Platen, in : R.H. Wentorf (Ed.), *Modern Very High Pressures Techniques*, Butterworths, 1962, p. 118.
- [12] H.T. Hall, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (4) (1958) 267.
- [13] A. Olander, H. Liander, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 1437.
- [14] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf Jr., *Nature* 176 (1955) 51.
- [15] R.H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.* 34 (3) (1961) 809.
- [16] S. Yazu, T. Nakai, in : Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman (Eds.), *Applications of Diamond Films and Related Materials Materials Science Monographs*, vol. 73, Elsevier, 1993, p. 37.
- [17] C. Hamlin, *Between Knowledge and Action – Themes in the History of Environmental Chemistry*, in : H. Seymour, H. Mauskopf (Eds.), *Chemical Sciences in the Modern World*, Philadelphia University Pennsylvania Press, 1993, p. 308.
- [18] A.S. Travis, *Chem. Ind.* 2 (1993) 581.
- [19] S.V. Miroshnichenko, V.G. Synkov, A.A. Lebedev, *Strength Mater.* 34 (2002) 446.
- [20] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - High Pressure Technology*, vol. 13, John-Wiley & Sons, 2001, p. 402.
- [21] V. Ipatiev, O. Rutala, *Ber.* 46 (1913) 1748.
- [22] P.G. Jessop, *J. Supercrit. Fluids* 38 (2006) 211.
- [23] Z. Knez, *Chem. Eng. Des.* 82 (112) (2004) 1541.
- [24] Roger, *Archives de Physiologie Normale et Pathologique*, vol. 7 (1895) 12.
- [25] B.H. Hite, W. Va, *Agric. Exp. Stat. Bull.* 58 (1899) 15.
- [26] B.H. Hite, N.J. Giddings, C.E. Weakley, *Va. Agric. Exp. Stat. Bull.* 146 (1914) 2.
- [27] J. Basset, A. Macheboeuf, *C. R. Acad. Sci.* 195 (1932) 1431.
- [28] J. Basset, A. Macheboeuf, *C. R. Acad. Sci.* 196 (1933) 67.
- [29] A. Macheboeuf, J. Basset, *Bull. Soc. Biol.* 18 (1936) 1181.
- [30] F. Pirajno, *Booklet d'abstracts: « Earth System Processes » Conference Edimbourg, Juin 24–28, 2001.*
- [31] P.R. Hervey, J.W. Foise, *Miner. Metall. Process.* 18 (2001) 1.
- [32] (a) G. Spezia, *Atti. Acad. Sci. (Torino)* 33 (1898) 157;
(b) *Atti. Acad. Sci. (Torino)* 40 (1905) 254;
(c) *Atti. Acad. Sci. (Torino)* 41 (1906) 158.
- [33] F. Iwasaki, H. Iwasaki, *J. Cryst. Growth* 237–239 (2002) 820.
- [34] N. Wooster, N. Wooster, *Faraday Soc. Discuss.* 5 (1949) 341.
- [35] R. Nacken, *Chemiker-Ztg* 74 Jahrg 50 (1950) 745.
- [36] W.J. Le Noble, *High Temp. High Press.* 9 (1977) 493.
- [37] G. Jenner, *Tetrahedron* 58 (2002) 5185.
- [38] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1951.
- [39] A.M. Gemassmer, *High Temp. High Press.* 9 (1977) 507.

- [40] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *Nat. Mater.* 3 (2004) 470.
- [41] J. Westerlund, *High Press. Res.* 12 (1994) 221.
- [42] B.A. Mertens, *High Press. Res.* 12 (1994) 229.
- [43] C. Tonello-Samson, *Las Aplicaciones Industriales de las Altas Presiones dans Aplicacion de Tecnologias Emergentes de Procesade Minimo en el Sector Pesquero*, Centro Tecnológico del Mar - CETMAR, 2007, p. 131.
- [44] Y. Lambert, Thèse de l'Université BORDEAUX 1 'Génie des Procédés No. 2107, 1999.
- [45] M.F. San Martin, G.V. Barbosa-Canovas, B.G. Swanson, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 42 (2002) 627.
- [46] J.A. Torres, G. Velasquez, *J. Food Eng.* 67 (2005) 95.
- [47] T. Takahashi, S. Kawauchi, K. Suzuki, E. Nakao, *J. Biochem.* 116 (1994) 1251.
- [48] N. Nogami, T. Joh, M. Matsumo, T. Nishiumi, T. Hara, A. Suzuki, *Rev. High Press. Sci. Technol.* 16 (2006) 11.
- [49] M. Contré, Brevet d'Invention No. 1.457.690 C.E.A. 23/09/1965 : 1ière addition No. 89.399, 14/01/1966.
- [50] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin, *High Press. Res.* 24 (2004) 371.
- [51] F.P. Bundy, *Physics Report Review – Section of Physics Letters*, vol. 167 (1988) p. 133.
- [52] J. Romand, B. Vodar, *Science* 70 (1971) 26.
- [53] H. Huppertz, *Z. Naturforsch. B* 56 (2001) 697.
- [54] J.C. Jamieson, A.W. Lawson, in : R.H. Wentorf (Ed.), *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworths, London, 1962, p. 70.
- [55] R. Hinrichs, J.A.H. da Jornada, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 193.
- [56] C.E. Weir, A. Van Valkenburg, E. Lippin Cott, in : R.H. Wentorf (Ed.), *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworths, London, 1962, p. 51.
- [57] H.T. Hall, *Rev. Sci. Instrum.* 31 (1958) 267.
- [58] M. Contré, *High Temp. High Press.* 1 (1969) 339 ; Brevet d'Invention CEA. No. 1.395.599, 06/12/1963.
- [59] Ph. Schaufelberger, H. Merx, M. Contre, *High Temp. High Press.* 5 (1973) 221.
- [60] J.D. Barnett, S. Block, G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 1.
- [61] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774.
- [62] S. Block, J.A. da Jornada, G.J. Piermarini, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 497.
- [63] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3276.
- [64] L.C. Ming, M.H. Manghni, J. Balogh *American Geophysical Union Monograph* 39, *High Pressure Research in Mineral Physics*, vol. 2 (1987) 69.
- [65] R. Boehler, *Mater. Today* (Nov 2005) 34.
- [66] W.A. Basset, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1270.
- [67] K. Fujino, Y. Sasaki, T. Komori, H. Ogawa, N. Miyajima, N. Sata, T. Yagi, *Phys. Earth Planet Int.* 143–144 (2004) 215.
- [68] T. Yamanaka, T. Nagai, T. Tsuchiya, *Z. Kristallogr.* 212 (1997) 401.
- [69] G. Shen, V.B. Prakapenka, M.L. Rivers, S.R. Sutton, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 3021.
- [70] C.A. McCammon, S. Lauterbach, F. Seifert, F. Langenhorst, P.A. Van Aken, *Earth Planet Sci. Lett.* 222 (2004) 435.
- [71] V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, H.K. Mao, Y.A. Timofeev, M.I. Erements, *Hyperfine Interact.* 128 (2000) 323.
- [72] E. Wigner, H.B. Huntington, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 764.
- [73] H. Mao, R. Hemley, *Science* 244 (1989) 1462.
- [74] C. Narayana, H. Luo, J. Oroloff, A. Ruoff, *Nature* 393 (1998) 46.
- [75] E.G. Maksimov, Y.I. Shilov, *Phys. Usp.* 42 (1999) 1121.
- [76] P. Loubeyre, F. Occelli, R. Letoullec, *Nature* 416 (2002) 613.
- [77] V. Natoli, R.M. Martin, D. Caperley, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1601.
- [78] K. Nagao, H. Nagara, S. Matsubara, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2295.
- [79] M. Stadele, R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 6070.
- [80] K. Johnson, N.W. Ashcroft, *Nature* 403 (2002) 632.
- [81] P. Loubeyre, R. Le Toullec, *Nature* 378 (1995) 44.
- [82] T. Kume, Y. Ohya, M. Nagata, S. Sasaki, H. Shimizu, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 053501.
- [83] J.V. Badding, J.F. Meng, D.A. Polvani, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2889.
- [84] P.F. McMillan, *High Press. Res.* 24 (2004) 67.
- [85] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* 400 (1999) 340.
- [86] P.F. Mc Millan, *High Press. Res.* 23 (2003) 7.
- [87] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, *Nat Mater.* 3 (2004) 497.
- [88] G. Demazeau, *Z. Naturforsch. B* 61 (2006) 799.
- [89] J.M. Besson, P. Grima, M. Gauthier, J.P. Itie, M. Mezouar, D. Hauserman, M. Hanflan, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 419.
- [90] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, in : C.M. Backman, T. Johannison, L. Tegner (Eds.), *High Pressure in Research and Industry. Proceedings 8th AIRAPT–19th EHPRG Conference*, vol. 2, 1982, p. 688.
- [91] J. Karpinski, G.I. Meijer, H. Schwer, R. Molinski, E. Kopnin, K. Conder, M. Angst, J. Jun, S. Kazakov, A. Wisniewski, R. Puzniak, J. Hofer, V. Alyoshin, A. Sin, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) R153.
- [92] R. Hoppe, *Isr. J. Chem.* 17 (1978) 48.
- [93] G. Demazeau, G. Goglio, A. Largeteau, *Proceedings of the MRS-Fall Meeting, 2007.* (en cours de parution).
- [94] T. Sasaki, H. Takizawa, T. Takeda, T. Endo, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 33.
- [95] G. Demazeau, Th. Plante, *High Press. Res.* 7 (1991) 328.
- [96] G. Demazeau, A. Baranov, I. Presniakov, A. Sobolev, *Z. Naturforsch. B* 61 (2006) 1527.
- [97] G. Demazeau, P. Maestro, T. Plante, M. Pouchard, *C. R. Acad. Sci.* 285 (1977) 225.
- [98] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- [99] H. Yamauchi, M. Karppinen, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) R33.
- [100] K.Q. Li, Z.A. Ren, G.C. Che, Z.X. Zhao, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 10689.
- [101] A.N. Dremin, O.N. Breusov, *Russ. Chem. Rev.* 37 (1968) 392.
- [102] W.J. Nellis, *Rep. Prog. Phys.* 69 (2006) 1479.
- [103] V.E. Fortov, *Phys. Usp.* 50 (2007) 333.
- [104] N. Ozaki, R. Kodama, K.A. Tanaka, *Rev. High Press. Sci. Technol.* 17 (2007) 304.
- [105] W. Paszkowicz, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 198 (2002) 142.
- [106] T. Lay, Q. Williams, E.J. Garnero, *Science* 392 (1998) 461.
- [107] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, *Science* 304 (2004) 855.
- [108] A.R. Oganov, S. Ono, *Nature* 430 (2004) 445.
- [109] K. Hirose, Y. Fujita, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) L13313.

- [110] (a) K Ohgushi, Y Matsushita, N. Miyajima, Y. Katsuya, M. Tanaka, F. Izumi, H. Gotou, Y. Ueda, T. Yagi, *Phys. Chem. Miner.* 35 (2008) 189 ;
(b) Y Inaguma, K.I Hasumi, M Yoshida, T Ohba, T Katsumata, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1868.
- [111] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.K. Mao, R.J. Hemley, *Nat. Mater.* 3 (2004) 294.
- [112] J.C. Crowhurst, A.F. Goncharov, B. Sadigh, C.L. Evans, P.G. Morrall, J.L. Ferreira, A.J. Nelson, *Science* 311 (2006) 1275.
- [113] M. Hasegawa, T. Yagi, *Solid State Commun.* 135 (2005) 294.
- [114] G. Goglio, D. Foy, G. Demazeau, *Mater. Sci. Eng. Rev.* 58 (2008) 195.
- [115] V.D. Blank, A.A. Deribas, N.A. Lvova, R.H. Bagramov, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, V.M. Prokhorov, V.V. Silvestrov, A.S. Vunoshev, *Mater. Sci. Forum* 566 (2008) 129.
- [116] G.I. Kanel, V.E. Fortov, S.V. Razorenov, *Phys. Usp.* 50 (2007) 771.
- [117] M. Yoshimura, K. Byrappa, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2085.
- [118] G. Demazeau, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2104.
- [119] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu, Y. Qian, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2169.
- [120] A. Sharma, *ACS Natl. Meet. Book Abstr.* 232 (2006) 1.
- [121] S. Feng, G. Tian, C. He, H. Yuan, Y. Mu, Y. Wang, L. Wang, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2418.
- [122] M. Sugano, H. Takagi, K. Hirano, K. Mashimo, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2476.
- [123] B. Prabowo, B. Veriansyah, J.D. Kim, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 663.
- [124] A. Denis, G. Goglio, G. Demazeau, *Mater. Sci. Eng. R* 50 (2006) 167.
- [125] T. Fukuda, D. Ehrentraut, *J. Cryst. Growth* 305 (2007) 304.
- [126] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Prog. Cryst. Growth Character. Mater.* 52 (2006) 280.
- [127] L.N. Dem'yanets, V.I. Lyutin, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 993.
- [128] K.Z. Zhao, R. Roy, K.A. Cherian, A. Badzian, *Nature* 385 (1997) 513.
- [129] A. Szymanski, E. Abgarowicz, A. Bacon, A. Niedbalska, R. Salacinski, J. Sentek, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 234.
- [130] S. Korablov, K. Yokosawa, D. Korablov, K. Tohji, N. Yamasaki, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3041.
- [131] H.P. Hao, D.L. Cui, G.X. Shi, Y.Q. Yin, X.G. Xu, J.Y. Wang, M.H. Jiang, X.W. Xu, Y.P. Li, B.Q. Sun, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2457.
- [132] S. Dong, X. Hao, X. Xu, D. Cui, M. Jiang, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2791.
- [133] S.B. Wang, X.W. Xu, H.L. Fan, Y.P. Li, *J. Cent South Univ. Technol.* 12 (2005) 60.
- [134] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Character. Mater.* 53 (2007) 117.
- [135] S. Bauer, N. Stock, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170 (2007) 2015.
- [136] Y. Li, J. Feng, S. Daniels, N.L. Pickett, P. O'Brien, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 2301.
- [137] R.M. Piticescu, V. Trandafir, V. Danciu, Z. Vuluga, E. Vasile, D. Lordachescu, *Key Eng. Mater.* 361–363 (14) (2008) 539.
- [138] L. Smeller, *Biochim. Biophys. Acta* 1595 (2002) 11.
- [139] R. Winter, W. Dzwolak, *Cell Mol. Biol. (Noisy-Le-Grand)* 50 (2004) 397.
- [140] S. Koyama, *Cytotechnology* 55 (2007) 125.
- [141] F. Pradillon, F. Gail, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 6 (2007) 181.
- [142] B. Frey, M. Hartmann, M. Herrmann, R. Meyer-Pittroff, K. Sommer, G. Bluemelhuber, *Microsc. Res. Tech.* 69 (2006) 65.
- [143] A. Sharma, J.H. Scott, G.D. Cody, M.L. Fogel, R.M. Hazen, R.J. Hemley, W.T. Huntress, *Science* 295 (2002) 1514.
- [144] P. Masson, C. Tonello, C. Balny, *J. Biomed. Biotechnol.* 1 (2001) 85.
- [145] Y. Rigaldie, G. Demazeau, *Ann. Pharm. Fr.* 62 (2004) 116.
- [146] J.L. Silva, D. Foguel, M. Suarez, A.M.O. Gomes, A.C. Oliveira, *J. Phys. : Condens. Matter* 16 (2004) S929.
- [147] V.V. Mozhaev, K. Heremans, J. Frank, P. Masson, C. Balny, *Proteins Struct. Funct. Genet.* 24 (1996) 81.
- [148] P. Masson, *Ann. Pharm. Fr.* 57 (1999) 49.
- [149] C.M. Dobson, *TIBS* 24 (1999) 329.
- [150] A. Horwich, *J. Clin. Invest.* 110 (2002) 1221.
- [151] J.L. Silva, P. Luan, M. Glaser, E.W. Voss, G. Weber, *J. Virol.* 66 (1992) 2111.
- [152] J.L. Silva, D. Foguel, A.T. Da Poian, P.E. Prevelige, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6 (1996) 166.
- [153] L.P. Gaspar, Y.S. Mendes, A.M.Y. Yamamura, L.F.C. Almeida, E. Caride, R.B. Gonçalves, J.L. Silva, A.C. Oliveira, R. Galler, M.S. Freire, *J. Virol. Methods* 150 (2008) 57.
- [154] J.N. Leonard, P. Ferstl, A. Delgado, D.V. Schaffer, *Biotechnol. Bioeng.* 97 (2007) 1170.
- [155] R.H. Wentorf, *J. Chem. Eng. (Oct 16, 1961)* 177.