

Nanostructures biologiques

Jacques Livage et Serge Berthier

Jacques Livage est professeur au Laboratoire de chimie de la matière condensée du Collège de France (Sorbonne Université¹) et Serge Berthier est professeur à l'Institut des NanoSciences de Paris (Université de Paris²).

1 Les nanostructures : un sujet controversé, maîtrisé par le vivant

Les nanosciences font actuellement l'objet de nombreuses controverses. Les nanoparticules qu'elles étudient sont en effet susceptibles de traverser la membrane de nos cellules et de provoquer des dégâts irréversibles. De nombreuses maladies sont associées à l'exposition à ces nanoparticules dont la manipulation doit faire l'objet de précautions toutes particulières. Tout n'est cependant pas négatif. Les nanoparticules interviennent dans la composition de capteurs ultrasensibles, de biomarqueurs permettant l'imagerie à très haute résolution. Elles peuvent aussi être utilisées comme vecteurs pour transporter des principes actifs au sein de tumeurs cancéreuses. C'est

l'objectif de la nanomédecine, qui connaît actuellement un développement rapide.

Dans le domaine des matériaux, nous allons montrer comment la nature joue sur la formation de nanostructures pour obtenir les propriétés recherchées. Il est en effet surprenant de constater que, parmi la centaine d'éléments du tableau périodique, le vivant n'utilise qu'une douzaine d'entre eux pour élaborer les matériaux dont il a besoin. 96 % de la matière vivante est constituée uniquement à partir des six éléments chimiques suivants : carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et phosphore. En ce qui nous concerne, lorsque nous élaborons un matériau, nous jouons sur la structure et la composition afin d'obtenir les propriétés désirées, ce qui nous amène à utiliser pratiquement l'ensemble de tous les éléments stables du tableau de Mendeleïev (**Figure 1**).

1. www.sorbonne-universite.fr

2. www.insp.jussieu.fr

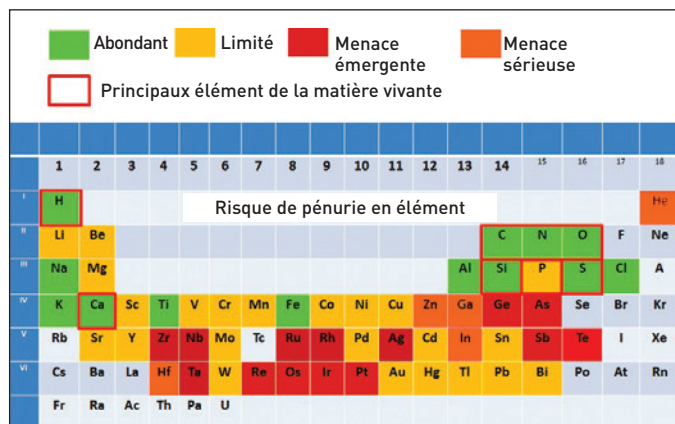


Figure 1

Encadrés en rouge, les éléments utilisés par le vivant. Presque tous les autres éléments utilisés pour élaborer nos matériaux présentent des risques de pénurie à plus ou moins long terme.

Prenons l'exemple du verre. Il est obtenu par fusion de la silice à des températures de l'ordre de 1 500 °C. Selon l'utilisation souhaitée, on recherche des morphologies et des techniques d'élaboration différentes : la fibre optique pour la transparence, la bouteille pour l'inertie chimique, la laine de verre pour l'isolation. On contrôle aussi la composition. On ajoute du sodium pour abaisser la température de fusion. On utilise du bore pour faire le Pyrex qui résiste aux variations de température. On augmente

l'indice optique d'un verre cristal en ajoutant du plomb !

La nature agit de façon très différente. Beaucoup plus économe en moyens, elle joue sur la nanostructure de ses matériaux plutôt que sur leur composition. Nous allons illustrer la richesse des nanostructures biologiques en prenant trois exemples correspondant à trois familles de matériaux :

- les polymères avec les ailes de papillons, formées par un biopolymère : la chitine ;
- les céramiques avec les coccolites, micro-algues qui élaborent une coquille de carbonate de calcium (coccosphère) ;
- le verre avec les diatomées qui synthétisent une carapace de silice amorphe (frustule).

2 Les ailes de papillon, une nanostructure hiérarchique multifonctionnelle

Les papillons de la famille des *Morphos* illustrent sans aucun doute le plus bel exemple de biopolymère nanostructuré (Figure 2). Ces papillons qui vivent dans les forêts tropicales d'Amérique du Sud

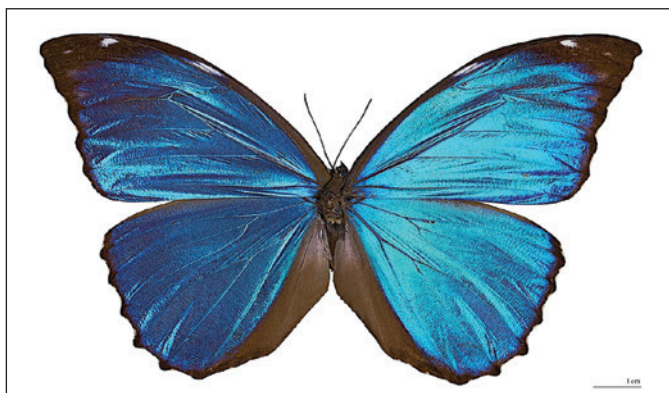


Figure 2

Morpho menelaus (mâle, envergure 11 cm). La couleur bleue iridescente des mâles est un vecteur de communication intra-spécifique (entre mâle et femelle).

peuvent atteindre, pour certaines espèces, une envergure de 20 cm. Chez plusieurs d'entre elles, les mâles possèdent des ailes d'un bleu iridescent tout à fait remarquable.

Cette couleur n'est pas due à un pigment. Elle résulte de la nanostructure de l'aile constituée de chitine, un polysaccharide azoté ($C_8H_{13}NO_5$)_n (Figure 3), que l'on trouve aussi dans la cuticule des insectes, la carapace des crustacés ou la coquille des céphalopodes. L'aile du morpho est formée de deux membranes transparentes sous-tendues par un réseau de nervures qui assurent leur rigidité et permettent la circulation de la lymphe³. L'observation de l'aile au microscope met en évidence une structure multi-échelle allant du centimètre au nanomètre (Figure 4). Cette structure n'est pas aléatoire, elle forme un ensemble hiérarchique sur plusieurs échelles dans laquelle chaque niveau assure une fonctionnalité particulière.

À l'échelle de la centaine de microns, l'aile apparaît recouverte d'écailles, qui lui confèrent l'essentiel de ses propriétés mécaniques (rigidité, dureté). À l'échelle de la dizaine de microns, les écailles sont parcourues de stries alignées dans le sens de leur longueur. Ces stries assurent l'hydrophobicité des ailes du papillon qui lui permet de voler même sous la pluie. Cette hydrophobicité, connue sous le nom d'effet lotus, fait qu'une

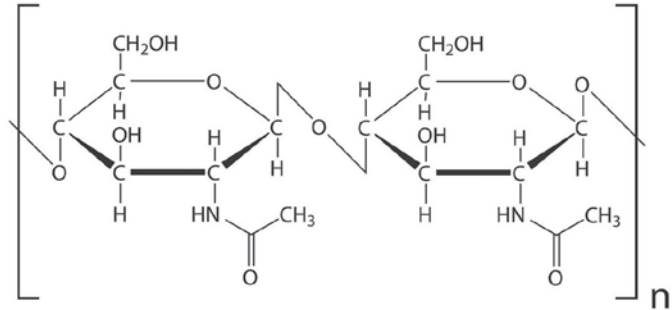


Figure 3

La chitine : ce polymère naturel est un polysaccharide azoté, composé de molécules de N-acétylglucosamine.

goutte d'eau n'adhère pas à la feuille en raison de la rugosité de sa surface. Les nombreuses aspérités ne permettent pas à la goutte d'eau d'entrer en contact avec le fond. Elle ne fait que glisser à la surface des aspérités. La disposition des écailles, analogue à celle des tuiles sur un toit, a pour résultat d'évacuer les gouttes d'eau vers l'extérieur de l'aile, qui demeure sèche tout en entraînant avec elle les poussières et impuretés qui la recouvrent. Ainsi l'intérêt des écailles et des stries est que de telles surfaces sont très hydrophobes et ne se mouillent pas.

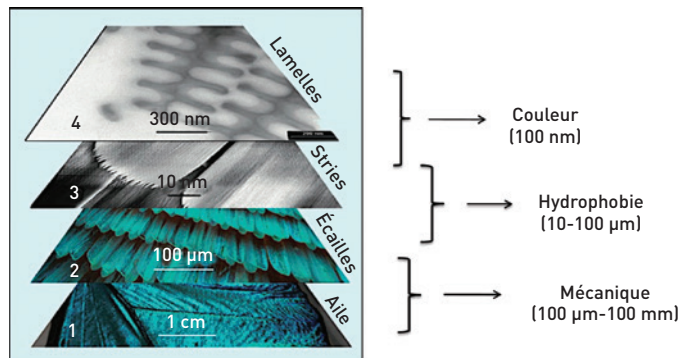


Figure 4

Structuration multi-échelle d'une aile de *Morpho menelaus*. L'aile, d'une dizaine de cm, est recouverte d'écailles de 50 x 100 µm environ. Ces écailles sont striées avec un pas de l'ordre du µm. Enfin, chaque strie est composée d'un empilement de lamelles d'une centaine de nm d'épaisseur.

3. Lymphe : liquide composant le système circulatoire des insectes et pouvant s'apparenter au sang chez les mammifères.

On a montré également qu'une telle structure empêche les bactéries de se développer. On voit ainsi comment la simple nanostructure des écailles permet d'éliminer simultanément l'eau et les impuretés, et confère à l'aile des propriétés antibactériennes. C'est un bel exemple de la multifonctionnalité des structures naturelles.

Une observation plus fine montre que les stries elles-mêmes présentent une nanostructure composée de lamelles (*Figure 5*). Ces lamelles sont responsables des propriétés optiques et en particulier de la couleur du papillon. Les espaces séparant les différentes lamelles sont réguliers, ce qui confère à l'aile de papillon des propriétés de cristal photonique⁴. Dans un cristal les atomes sont répartis de façon régulière, en conséquence de quoi les rayons X, par exemple, vont être diffractés⁵ par la structure cristalline. Dans le

cas des cristaux photoniques, on observe aussi une périodicité des indices optiques entre l'air et la chitine entraînant un comportement particulier de la lumière. On observe un « gap photonique », c'est-à-dire une gamme de longueurs d'onde pour lesquelles la lumière ne peut plus se propager dans le cristal, elle est réfléchi. Ce gap photonique est responsable de l'iridescence bleue des ailes du morpho. L'iridescence est une propriété caractéristique des cristaux photoniques. Elle est responsable de l'aspect particulier de la nacre, formée de plaquettes de carbonate de calcium, et de l'opale, constituée de microbilles de silice.

Quand on examine, cette fois à l'échelle moléculaire, le fond des stries, on découvre qu'elles sont tapissées de molécules de mélanine, pigment qui va intervenir dans la régulation thermique des ailes de papillon et la protection contre les rayonnements ultraviolets. On constate ainsi que la nature a créé une nanostructure hiérarchique qui confère à l'aile du papillon l'ensemble de ses propriétés. Il faut noter que si nous avions

4. Cristal photonique : structure régulière, périodique, qui modifie la façon dont se propagent les ondes optiques qui la traversent.

5. Diffraction : phénomène physique se produisant lorsqu'une onde rencontre un obstacle ; l'onde est alors déviée de sa direction initiale.

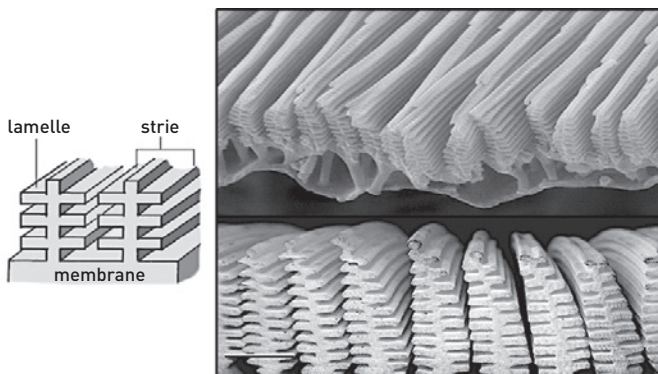


Figure 5

Les stries présentes à la surface des écailles présentent une nanostructure composée de fines lamelles.

à réaliser une telle structure, nous aurions utilisé différents matériaux, en changeant, pour chaque propriété, la composition et la structure.

3 Nanostructure des coccolites et formation de mésocristaux

Nous allons prendre les deux autres exemples de nanostructures biologiques dans le domaine du plancton. Ce système, formé de milliers de micro-organismes flottant au grès des courants marins, est très important. Les micro-algues qui le forment produisent par photosynthèse la moitié de l'oxygène que nous respirons ! Ces micro-organismes unicellulaires se protègent en s'entourant d'une carapace minérale nanostructurée. Nous prendrons pour exemple les coccolites, dont la carapace à base de carbonate de calcium représentera la famille des céramiques et les diatomées, qui ont une carapace en silice amorphe analogue au verre. On retrouve

ces micro-algues fossiles dans les falaises d'Étretat. La partie calcaire blanche est formée par des coccolites fossiles, qui se sont déposés là depuis des centaines de millions d'années, tandis que les bandes de silex noires ont été formées par diagénèse des frustules de diatomées.

La plupart des organismes vivant en milieu marin se protègent en s'entourant d'une carapace de carbonate de calcium. Ce composé s'obtient facilement par simple précipitation en milieu aqueux des ions calcium Ca^{2+} et carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$. Il est intéressant de noter que les cristaux de carbonate de calcium, qui se forment en milieu minéral par précipitation d'une solution aqueuse, ont une forme géométrique simple liée à leur structure. Ce n'est plus le cas lorsque les cristaux sont formés en milieu biologique. Ils présentent alors des morphologies complexes très variées (*Figure 6*).

La précipitation du carbonate en milieu aqueux s'effectue selon un mécanisme de germination-croissance. Un

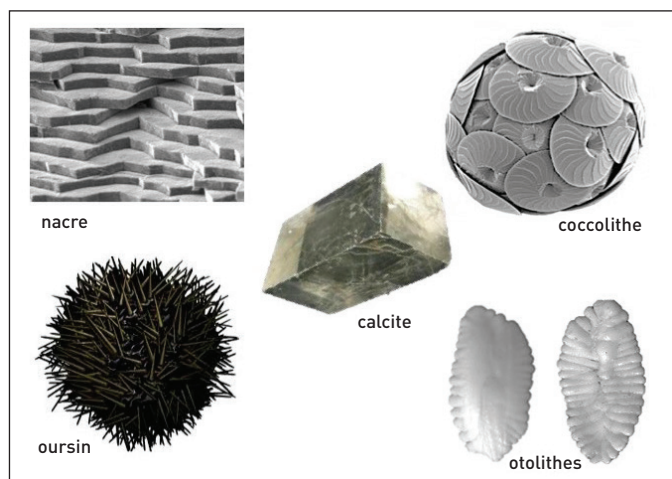


Figure 6

La morphologie des cristaux formés en milieu biologique peut prendre des formes variées.

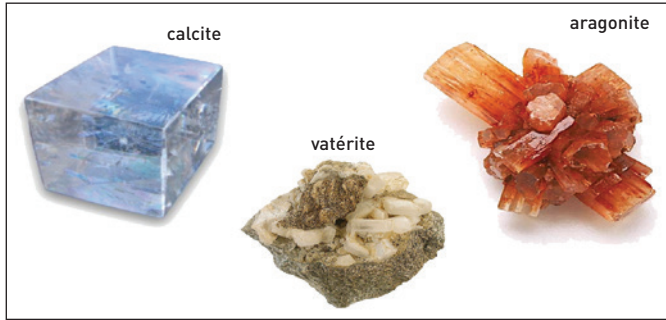


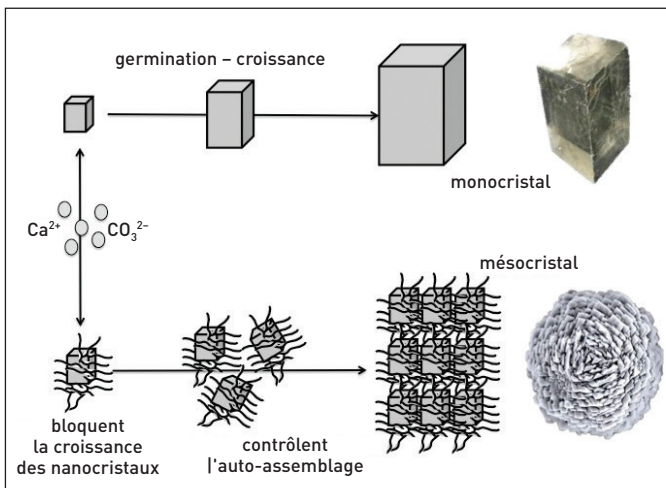
Figure 7

La calcite, la vaterite et l'aragonite sont différentes formes de cristaux de carbonate de calcium qu'il est possible de distinguer rien qu'en observant leur aspect extérieur. Cela est dû au fait que la forme d'un cristal est liée à la structure cristalline du matériau.

germe se forme tout d'abord par association d'anions et de cations. Il grossit ensuite pour donner un cristal. La forme du cristal obtenu est étroitement liée à la structure cristalline du matériau. C'est ainsi que l'on distingue aisément, selon leur géométrie extérieure, les trois formes cristallographiques naturelles du carbonate de calcium : la calcite (rhomboédrique), la vaterite (hexagonale) et l'aragonite (orthorhombique) (Figure 7). Les cristaux ainsi formés peuvent atteindre des tailles importantes comme le montrent les cristaux géants trouvés dans la grotte de Naïca au Mexique. Ce sont

Figure 8

Cristallisation minérale versus cristallisation biologique.



des monocristaux de gypse⁶ qui peuvent atteindre jusqu'à 12 mètres de long. En fait il est très rare d'observer de tels cristaux, qui ne peuvent être obtenus que dans des conditions bien particulières.

La formation de cristaux minéraux en milieu biologique obéit à des lois différentes. La croissance cristalline a lieu en milieu confiné, à l'intérieur d'une vésicule⁷ au sein d'une cellule. La formation des germes se fait par nucléation hétérogène sur certaines fonctions chimiques présentes à la surface des parois. Le germe se développe ensuite en présence de molécules dont certaines possèdent des groupements chimiques complexants capables de se fixer à leur surface. Ces molécules bloquent le grossissement des germes conduisant à des nanocristaux, dont l'auto-assemblage conduit à des mésocristaux formés par l'association des nanocristaux (Figure 8).

C'est ainsi que la coccosphère, qui entoure la cellule des coccolites, est formée par l'auto-assemblage contrôlé de nanocristaux de carbonate de calcium. Les nanocristaux de calcite formés au sein de la cellule s'assemblent sous forme de disques qui s'associent ensuite pour constituer la coccosphère. Les mésocristaux ainsi formés peuvent avoir

6. Monocristal : matériau solide composé d'un seul et unique cristal.

7. Vésicule : petite cavité que l'on retrouve dans les cellules biologiques, qui peut transporter des matériaux créés par les cellules, ainsi que sécréter des matériaux à l'extérieur de la cellule.

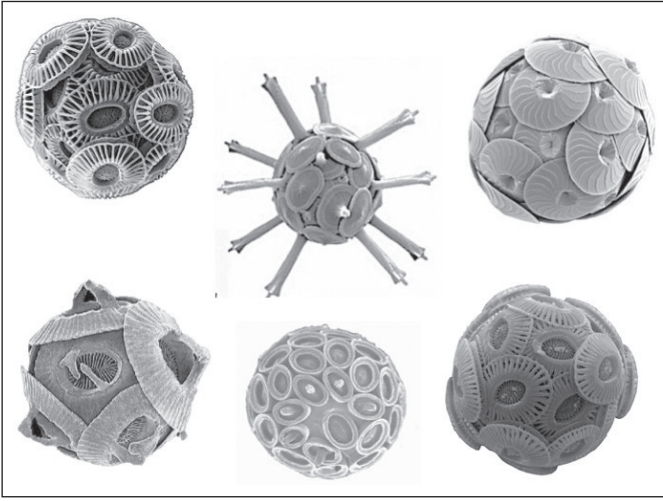


Figure 9

Quelques exemples de coccolithes. Les disques sont formés de nanocristaux de calcite qui s'assemblent pour former la coccosphère protégeant l'algue des agressions extérieures.

des géométries complexes donnant naissance à des nanostructures sophistiquées (Figure 9).

Les mésocristaux formés à l'issue de la cristallisation en milieu biologique ont inspiré de nombreuses recherches dans le domaine de la chimie. L'élaboration d'une céramique classique se fait à partir d'une poudre formée de grains plus ou moins bien cristallisés. Ces grains sont ensuite assemblés par frittage⁸ dans un four à haute température. Pour élaborer des mésocristaux, le chimiste réalise la croissance cristalline en présence de molécules bifonctionnelles qui jouent le rôle de ciment. Elles possèdent une tête complexante qui se fixe sur les germes minéraux dont elles bloquent la croissance, et une queue hydrophile qui

favorise l'auto-assemblage des nanocristaux. En jouant sur la nature des molécules bifonctionnelles, on peut obtenir des mésocristaux dont la morphologie et les propriétés peuvent être très différentes.

La synthèse contrôlée de mésocristaux permet d'obtenir des systèmes biomorphes dont la morphologie imite celle des matériaux vivants. Elle permet aussi d'optimiser les propriétés du matériau en jouant sur sa nanostructure. C'est ainsi que l'on a pu obtenir des mésocristaux d'oxyde de vanadium V_2O_5 ayant la forme d'oursins ! (Figure 10). Ils présentent une surface spécifique nettement plus élevée que celle de cristaux classiques et ont permis d'améliorer les propriétés de batteries lithium-ion en augmentant de façon notable l'interface électrode-électrolyte de façon à faciliter la diffusion des ions Li^+ au sein de l'électrode.

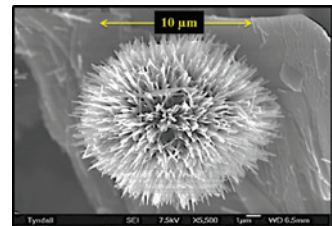


Figure 10

Mésocristal d'oxyde de vanadium V_2O_5 ayant la forme d'oursins, utilisé dans les batteries lithium-ion.

8. Frittage : procédé de fabrication de matériaux qui consiste à faire chauffer une poudre sans la faire fondre ; les grains chauffés se soudent entre eux à haute température pour former le matériau souhaité.

4 Nanostructure des frustules de diatomées

Comme les coccolites, les diatomées sont des micro-algues unicellulaires photosynthétiques. Elles se protègent en élaborant une carapace de silice appelée frustule. Il existe plus de 100 000 espèces différentes de diatomées que l'on trouve partout où y a de l'eau, dans les lacs, les océans et les rivières (Figure 11). Elles ont servi de source d'inspiration pour le développement des procédés « sol-gel » qui permettent d'obtenir des verres par polycondensation de pré-curseurs moléculaires dans l'eau à température ambiante.

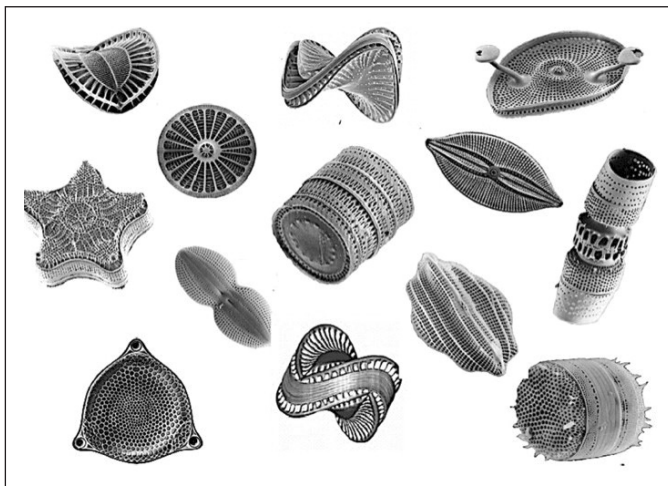
La fabrication biologique de verre par les diatomées met en jeu les mêmes principes que l'élaboration d'un polymère en chimie organique. Les diatomées utilisent comme monomère la silice dissoute sous forme d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. La réaction de polymérisation se fait par condensation entre deux tétraèdres avec élimination d'une molécule d'eau et

formation d'un oxygène pontant. Ce processus, qui conduit à la formation d'un gel de silice, a servi de modèle pour un procédé industriel connu depuis plusieurs décennies, le procédé « sol-gel ». La chimie sol-gel permet d'élaborer un matériau directement à partir de solutions, ce qui facilite grandement sa mise en forme. On peut ainsi obtenir des microparticules par pulvérisation, des fibres par extrusion ou des revêtements par trempage (« *dip-coating* »).

L'élaboration de verres et de céramiques par chimie douce, à température ambiante en solution, permet aussi de mélanger l'organique et le minéral, et de créer de nouveaux matériaux organo-minéraux hybrides. Ces nanocomposites à l'échelle moléculaire constituent une gamme de matériaux allant du verre minéral aux polymères organiques. On peut même aller encore plus loin, car la chimie douce est compatible avec le vivant. Une diatomée est en fait une cellule enfermée dans une boîte de verre

Figure 11

Quelques-unes des 100 000 espèces de diatomées connues. Certaines d'entre elles présentent une structuration multi-échelle, parfois très régulière, qui leur confère les propriétés d'un cristal photonique.



et qui réalise la photosynthèse, réaction fondamentale pour le vivant. On peut imaginer de réaliser la même chose au laboratoire, c'est-à-dire enfermer un micro-organisme (bactérie, levure, micro-algue, etc.) à l'intérieur d'une capsule de verre et obtenir ainsi des matériaux vivants dans lesquels un micro-organisme, piégé et protégé du milieu extérieur, continue à vivre et à réagir avec son environnement. L'encapsulation de micro-organismes permet ainsi d'élaborer des bioréacteurs et des biocapteurs performants !

L'élaboration de frustules de silice par les diatomées répond à plusieurs exigences. Tout d'abord, il faut protéger la cellule vivante par une carapace solide, mais il faut que cette carapace soit transparente pour permettre la photosynthèse. C'est pourquoi les diatomées élaborent des frustules en verre de silice amorphe !

La cellule de diatomée, protégée dans sa boîte en verre, doit aussi pouvoir communiquer avec le milieu extérieur afin d'assurer son métabolisme. Dans le cas d'une huître c'est facile : c'est un bivalve qui

ouvre sa coquille. La boîte de verre de la diatomée ne peut pas s'ouvrir. Il faut donc qu'elle soit percée de trous pour pouvoir échanger avec le milieu extérieur.

La structure poreuse des diatomées présente un autre intérêt : quand elles sont mortes, elles constituent un sédiment, la terre de diatomées, appelée diatomite, terre de diatomée ou encore kieselguhr. C'est un produit industriel qui joue un rôle économique important. Il est utilisé sous forme de poudres pour la filtration des eaux de piscine, du vin de Bordeaux, ou encore comme charge dans des polymères. Alfred Nobel l'avait aussi utilisé pour faire la dynamite, en imprégnant des terres de diatomées avec de la nitroglycérine⁸, ce qui permettait de manipuler beaucoup plus facilement ce liquide fortement explosif.

Les frustules de diatomées sont formés de deux coques maintenues par une bande siliceuse (**Figure 12**). Ces coques sont percées de pores dont le diamètre varie entre 50 et 200 nanomètres. On voit ainsi apparaître une nanostructure multicouche formée

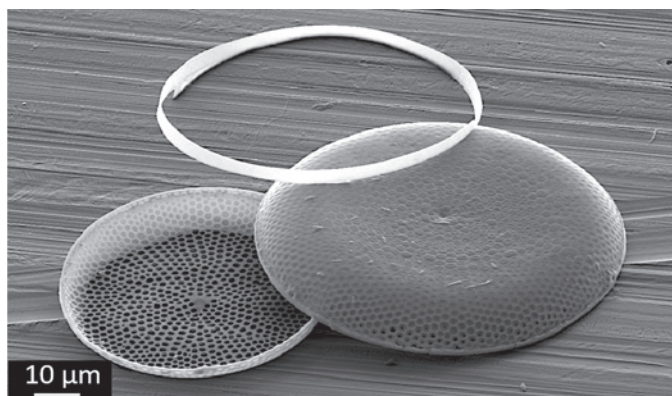
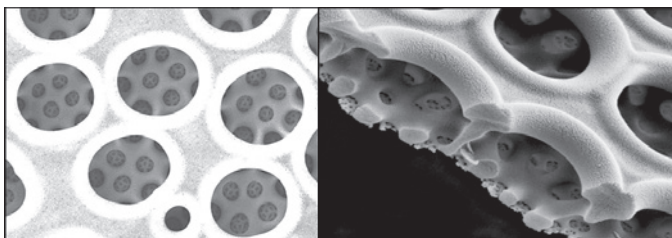


Figure 12

Les trois parties d'une diatomée centrique (*Coccinodiscus sp.*), les deux coques perforées et la bande siliceuse qui les joint.

Figure 13

Structure multi-échelle d'une frustule de diatomée. La valve est composée ici d'un empilement de trois couches, chacune présentant une surface perforée de pores régulièrement disposés et de tailles de plus en plus petites.

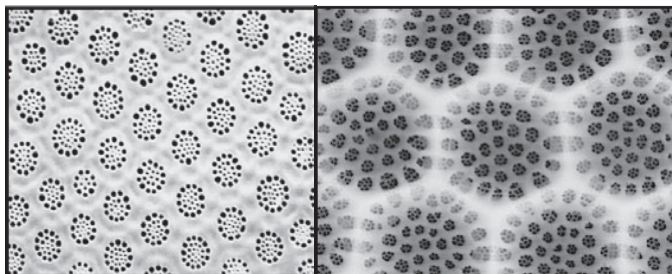


de pores de tailles différentes (**Figure 13**). Cette nanostructure poreuse est formée de trois couches au sein desquelles la distribution des trous apparaît périodique. Les pores forment par exemple un réseau hexagonal dont la maille est de l'ordre de quelques dixièmes de microns, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière visible (**Figure 14**). Cette nanostructure particulière confère au frustule des propriétés de cristal photonique ! Les frustules de diatomées apparaissent iridescentes si bien qu'on les

appelle parfois « opales des mers ». Mais leur intérêt n'est pas uniquement esthétique. Si on analyse la transmission de la lumière à travers la porosité des frustules, on s'aperçoit qu'en fait elles jouent le rôle de filtre anti-UV. Elles focalisent la lumière visible qui permet de faire la photosynthèse à l'intérieur de la cellule, tandis que l'ultra-violet est réfléchi. Les diatomées peuvent ainsi s'approcher de la surface de l'océan pour recevoir un maximum de lumière visible, sans que la cellule soit brûlée par les UV !

Figure 14

Les pores sont répartis de façon périodique conférant aux frustules des propriétés de cristal photonique.



Vers une chimie douce et inspirée !

L'analyse du tableau périodique montre que l'on dispose d'une centaine d'éléments chimiques pour élaborer nos matériaux. Il nous est ainsi possible, en choisissant les éléments adéquats, d'optimiser leur composition afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles. C'est ainsi que les verres optiques peuvent être formés avec près d'une dizaine d'oxydes différents (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO , PbO ...). Le choix des éléments dépend de l'application envisagée. On ajoute du bore pour obtenir un verre pyrex résistant aux variations de température. On recherche des indices optiques élevés en ajoutant du plomb ou un oxyde de cobalt pour obtenir une coloration bleue ! La nature nous montre qu'il est possible de conjuguer plusieurs propriétés en jouant simplement sur la nanostructure.

Deux des exemples présentés dans ce chapitre, les papillons et les diatomées, fort éloignés d'un point de vue phylogénique, montrent cependant de grandes analogies dans leurs stratégies de développement. Une très grande économie en éléments chimiques. Une demi-douzaine (C, H, O, N, S, P) parmi la centaine d'éléments du tableau périodique, tous recyclables en des temps relativement courts. Une multifonctionnalité des structures : l'aile et ses différentes strates, comme la structure multicouche de la diatomée, assurent un grand nombre de fonctions dans des domaines étonnamment variés touchant tous les domaines de la physique (mécanique, optique, colorimétrie, tribologie...). Et enfin le même prix à payer pour faire beaucoup avec peu : la complexité et le désordre. Les deux structures sont multi-échelles et présentent certaines périodicités entachées d'un judicieux désordre assurant l'optimisation en moyenne des différentes fonctions.

Par ailleurs, ces organismes vivants, terrestres et océaniques, développent leurs structures dans des conditions « normales » de pression, de température ou de pH, se différenciant fondamentalement de nos industries. Ils invitent ainsi à explorer les possibilités d'une autre chimie, démarche déjà bien engagée avec les approches de chimie douce, mais aussi une autre physique, ce qui reste à faire. Nous savons que la plupart des éléments entrant dans la composition de nos productions industrielles auront pratiquement disparu à très court terme. Il est temps d'apprendre à s'en passer. La nature nous montre le chemin !