

# Quoi de neuf dans les colloïdes et interfaces ?

## La renaissance de l'ECIS à Florence

Gilbert Schorsch

### L'European Colloid and Interface Society

Capitale incontestée de la Toscane, capitale éphémère de l'Italie de 1865 à 1870, Florence s'est parée, une semaine durant, du titre de capitale européenne... des physico-chimistes. Après Coimbra et Paris, ce fut au tour de l'équipe du professeur Piero Baglioni et de Pierandrea Lo Nostro du Département de chimie de l'Université de Florence d'organiser (de main de maître, soulignons-le et remercions-les tout de suite) la rencontre, désormais traditionnelle, de l'European Colloid and Interface Society, autour de thèmes d'actualité : **nanoparticules, relargage et ciblage de médicaments, biocolloïdes et biomatériaux...**

Mais à la différence de bien des conférences actuelles, trop « racoleuses », il ne s'agissait pas de céder à la mode. Depuis une vingtaine d'années déjà, les promoteurs de l'ECIS avaient entrevu l'importance des deux thématiques fondatrices de leur société savante, les **colloïdes** et les **interfaces**, et l'intérêt d'assurer la confrontation des travaux au niveau requis : **l'espace européen**, bien avant Maastricht !

### La XVII<sup>e</sup> conférence annuelle (Florence, 21-26 septembre 2003)

#### Une occasion conviviale pour faire le point

A la périphérie de Florence, un ancien couvent près de la Porta Romana, recyclé depuis peu en centre de conférences moderne, a servi de cadre de discussions à des chercheurs appartenant, et c'est tout l'intérêt de ces conférences, à des **communautés scientifiques apparemment très différentes** : celles des spécialistes des produits (polymères, tensioactifs et colloïdes minéraux), des spécialistes des techniques analytiques, des biologistes, des théoriciens des transitions de phase...

Comme les années précédentes (voir *L'Act. Chim.*, avril 2002, p. 15), les présentations ont porté en priorité sur les **conditions d'organisation des colloïdes en 2D et en 3D**, sur la **physico-chimie interfaciale** et sur les **applications pratiques** de ces domaines importants de recherche. Car ce sont bien les espèces adsorbées aux interfaces (ions, molécules, protéines, micelles, liposomes...) qui déterminent en définitif les forces d'interaction de surface entre objets (colloïdes, cellules, virus...) et par là, leur organisation. La maîtrise des techniques analytiques est évidemment primordiale : microscopie 3D, diffusion et diffraction de la lumière, des neutrons, aux petits et aux grands angles... Mais, mis à part une nouvelle technique de diffraction développée à Milan et dont le brevet est en cours de dépôt

(et donc pour laquelle peu d'informations ont été livrées), nous n'avons pas relevé d'avancées spectaculaires. A présent, par touches incrémentales, ces techniques sont devenues pratiques courantes !

Comme par le passé, la conférence a réuni **chercheurs confirmés**, à qui étaient confiées des conférences plénières – G. Maret de l'Université de Constance (« l'organisation de colloïdes magnétiques à l'interface eau/air »), W. Hennink d'Utrecht (« systèmes de relargage colloïdaux à base de gènes non viraux »), J.-M. di Meglio de Paris VII (« la dynamique des colloïdes en milieu confiné »), pour ne citer que quelques exemples – et des conférences invitées – M.P. Pileni de Paris VI (« le contrôle de la taille et de la forme des nanocristaux »), L. Vovelle de Rhodia (« nouvelles émulsions sèches et leurs applications »)... en nous limitant aux intervenants français.

Des présentations orales et des posters ont été réservés aux **jeunes chercheurs**, en cours de thèse ou en post-doc. Ils ont ainsi eu l'occasion de prendre exemple et de se mesurer à leurs maîtres, avec des réussites certaines – la présentation de D. Van der Beek du laboratoire Van't Hoff (« les transitions de phase cristaux liquides de plaquettes minérales chargées ») portait déjà bien l'empreinte et la rigueur de H. Lekkerkerker, son directeur de thèse –, mais aussi avec quelques maladresses. Au milieu de ces jeunes et moins jeunes « loups », se promenèrent aussi **quelques « anciens et sages »** : Barry Ninham, actuellement en congé sabbatique à Florence, Mario Corti et Heinz Hofmann, pères fondateurs, et quelques scientifiques à la retraite. Cette année, la présence de Brian Pethica, ancien directeur des recherches d'Unilever à Port Sunlight, toujours en activité à l'Université de Princeton et toujours perspicace à plus de 75 ans, montre que l'activité intellectuelle est une garantie de longévité !

Avec le choix thématique et le niveau européen déjà évoqués, cet **amalgame de générations** et l'échange qu'il suscite constituent d'ailleurs la troisième originalité de ces rencontres.

Il n'est donc pas étonnant que près de **520 personnes** se soient retrouvées à Florence. Et les organisateurs ont été obligés de refuser du monde, faute de place ! Un exploit quand on connaît les difficultés actuelles pour attirer du monde dans une manifestation scientifique. Paris, l'année dernière, n'avait attiré que 330 personnes. Certes, la tenue à Lyon, la même semaine, du Congrès mondial de l'émulsion avait concurrencé l'ECIS à Paris. Mais certains participants étrangers avaient aussi profité de leur venue en France pour « faire » les deux manifestations.

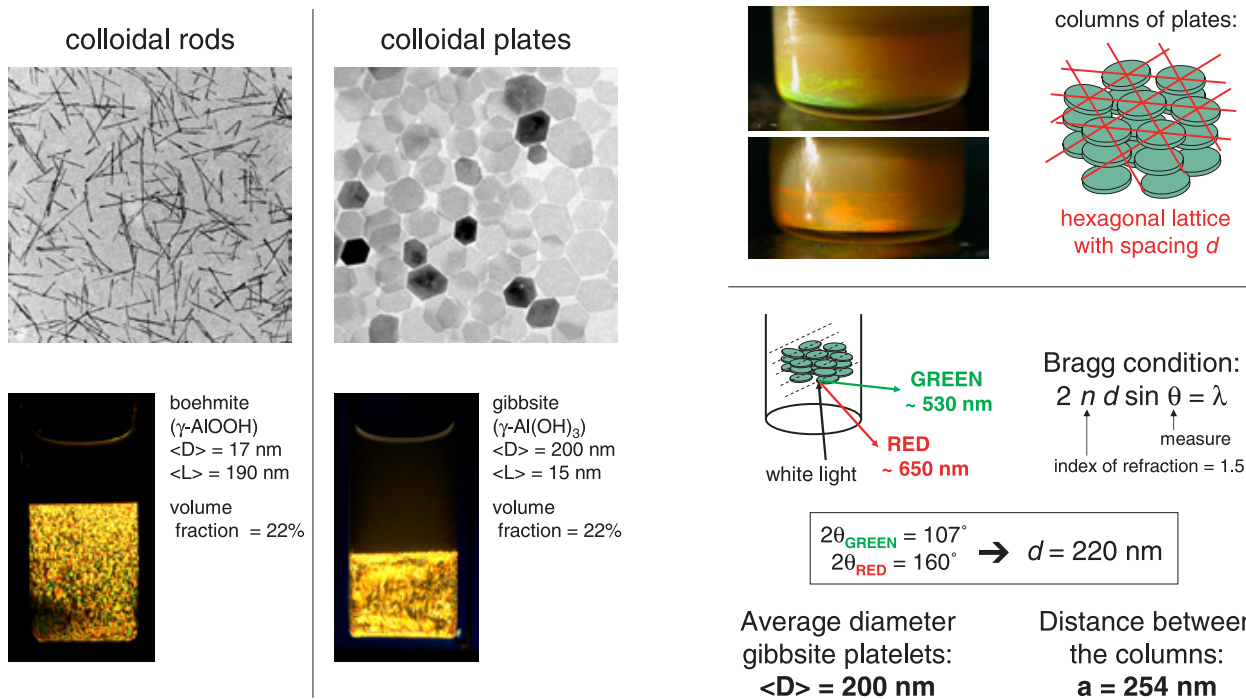
Il faut donc bien s'interroger sur les raisons précises de **l'augmentation significative de l'affluence** de cette année. **Attrait de Florence ? Mise en place de séances parallèles**

Encadré 1

Retour sur une carrière de chercheur

« When I arrived in the Van't Hoff laboratory as a professor of Physical Chemistry in 1985, I was very impressed by the work of my senior colleague Agienus Vrij on silica spheres. Using the Stöber synthesis he obtained highly monodisperse spherical silica colloids which allowed us to prepare colloidal crystals. At the same time I wished to extend this work in the direction of colloidal liquid crystals. I was aware of the work of John Bugosh of Dupont who prepared rod-like Boehmite particles using a hydrothermal method, starting from inorganic materials. I felt that this method could be improved by using the analogy of the Stöber method for silica, i.e. starting from aluminum alkoxides. This worked very well indeed and it provided us with rod-like colloidal particles that could be either charge or sterically stabilized. These systems showed a beautiful Isotropic-Nematic phase transition. Subsequently my colleague Albert Philipse and his coworkers discovered that just by changing the hydrothermal conditions one could also obtain plate-like colloidal particles of Gibbsite. These particles showed an even richer phase behavior: isotropic nematic, columnar. With this work we opened up the world of mineral liquid crystals in suspensions of plate-like particles ».

Henk Lekkerkerker (Laboratoire Van't Hoff d'Utrecht), Prix Rhodia 2003



The isotropic-nematic transition in suspensions of anisotropic mineral colloids.

The TEM pictures (upper graphs) prove the anisotropic nature of the particles. At moderate volume fractions (around 20%), suspensions of these particles phase separate on a time scale of 1 day, yielding two coexistent phases. The birefringent nematic phase is easily observed between crossed polarisers (lower graphs).

Extraits de la conférence de David Van der Beek.

The columnar phase of colloidal plates.

The bright green and red Bragg reflections (clearly visible in the photographs) are due to the 2D hexagonal lattice of columns of platelets, with a spacing that must hence be of the order of the wavelength of visible light. This is confirmed by a straightforward analysis of the observed colors and their corresponding diffraction angles. The nematic-columnar transition typically takes place at volume fractions around 40%. This agrees with the apparent « loose packing » of the particles in the columns: the average diameter is nearly 80% of the intercolumnar distance.

permettant à davantage de chercheurs de présenter leurs travaux ? A en juger par l'assiduité des participants jusqu'à l'ultime séance, la richesse culturelle florentine n'explique pas la progression. Les séances parallèles sont probablement responsables de l'engouement de cette année. Reconnaissons donc aux organisateurs le mérite de la progression, car ils ont aussi innové en introduisant, fort judicieusement, **deux sessions nouvelles** :

Des nanoparticules pour la restauration des fresques toscanes

Une **première session** a été consacrée aux **applications industrielles** et intitulée « Colloidal science in action », avec une conférence plénière de M. Michel (Nestlé) sur les nanosciences dans l'industrie agroalimentaire. Au pays des

glaces et du cappuccino, le conférencier a joué sur du velours pour parler des interfaces dans les mousses et de l'organisation hiérarchique qui préside à leur stabilisation. Mais reconnaissons qu'en dehors de cette conférence et de celle de J. Rieger de la BASF sur le contrôle de la taille de cristaux minéraux (« carbonates et aluminés en présence de polyélectrolytes », voir figure 1), les conférences industrielles, faites directement par des industriels (Kodak, Unilever, Eni, Rhodia...) ou des chercheurs de centres techniques travaillant sur des problèmes industriels, n'étaient pas toujours à la hauteur des espoirs des organisateurs... La proportion des industriels présents à la conférence – *pourtant « sponsorisée » par Nestlé, Unilever, DSM, Eni et Solvay entre autres* – n'était guère plus élevée que les années précédentes. C'est regrettable car ils introduiraient certainement un éclairage différent et une contestation indispensable.

Une **deuxième session**, consacrée aux **colloïdes dans l'art et la nature**, a bénéficié des travaux engagés directement par l'équipe du professeur Piero Baglioni. Sa conférence, une visite guidée au milieu d'œuvres d'art florentines majeures, a clos la manifestation en guise de feu d'artifice. Elle était de circonstance. L'inondation du 4 novembre 1966, provoquée par l'Arno, avait terriblement endommagé les fresques prestigieuses de l'église Santa Croce (la Cène de Giotto) et les fresques du couvent de San Marco (qui abrite les tableaux de Fra Angelico). Les physico-chimistes de Florence ont aussitôt mis leurs compétences au service de la restauration du patrimoine artistique de leur ville. Passons sur l'utilisation, bien connue, de micro-émulsions pour le nettoyage et la restauration de tableaux. Mais attardons-nous sur une application plus inédite de nanoparticules de silices ou de carbonates, brevetée par l'équipe. Dans une fresque, la perte d'éclat de la peinture résulte moins de la disparition du pigment que de son déchaussement partiel. De fait, la dégradation affecte le mortier ou l'enduit, dans lesquels le pigment migre et s'accroche. C'est le squelette soutenant le pigment qui est défaillant. La lumière diffuse alors davantage qu'elle n'est réfléchie. Il suffit alors de combler les vides qui entourent ces pigments par des nanoparticules pour que la fresque retrouve, de façon spectaculaire, son éclat originel et sa vivacité (voir *figure 2*). Bravo pour cette application concrète ; elle a suscité la jalousie de ceux qui ne font des nanoparticules que dans leurs publications ! Les autres exposés de la session furent moins intéressants, mais il s'agit d'un simple problème d'équilibrage des sessions. La conférence, très pédagogique, de Peter Fratzl ci-après, avait parfaitement sa place dans cette session. Il faut donc persévérer !

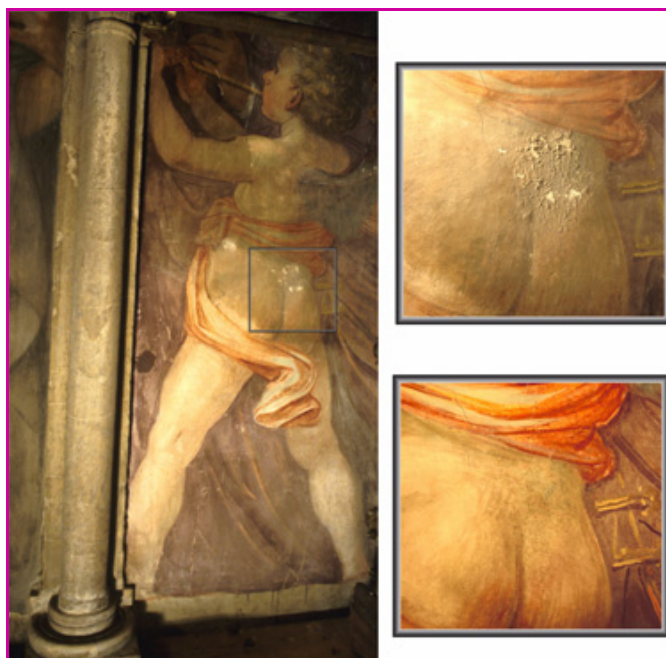


Figure 2 - Restauration de la fresque des Anges musiciens de Santi di Tito (XVI<sup>e</sup> s.) de la façade de la cathédrale de Santa Maria del Fiore à Florence par des nanoparticules de  $\text{Ca(OH)}_2$  dispersées dans du propanol. Photos du Pr. Baglioni.

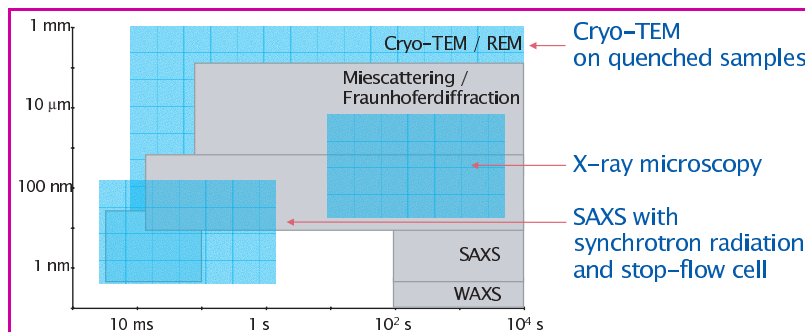


Figure 1 - Les techniques analytiques utilisées dépendent de la taille des particules à caractériser.

Extrait de la conférence de J. Rieger (BASF).

### Encadré 2

#### Création artistique et innovation technologique dans la Toscane de la Renaissance

Florence conduit naturellement à s'interroger sur les raisons de l'apogée du Quattrocento.

C'est d'abord **une époque de conflits** : rivalités entre pouvoirs politique et religieux, guerres entre cités (avec l'affrontement Florence/Sienne), luttes d'influence entre ordres religieux (dominicains et franciscains...), oppositions violentes entre familles dans une même cité (la tentative de meurtre sur Laurent de Médicis par les Pazzi, dans la Cathédrale de Florence)...

Simultanément, **le développement du commerce et des banques** favorise la circulation et le brassage de l'argent.

Cet **argent** permet, tout à la fois, de payer hommes de main pour conquérir le pouvoir – *Machiavel n'écrit pas par hasard le Prince à Florence* –, et d'entretenir **artisans et artistes** : le mécénat est politique, économique et culturel. L'interchangeabilité des artisans/artistes – *nous dirions la polyvalence* – est déterminante. Ils sont orfèvres, sculpteurs, architectes et peintres, tels Ghiberti ou Verrochio. Ils travaillent aussi bien la pierre, le bois que le bronze, tel Donatello. Ils se forment, jeunes, dans des ateliers – *Michel-Ange chez Ghirlandaio et Léonard de Vinci chez Verrochio* – parfois familiaux – *les Pisano à Pise ou les Della-Robbia à Florence*. Pour bâtir et décorer églises et palais, ils sont obligés d'inventer sur place. Le dôme de la cathédrale de Florence de Brunelleschi, les grandes fresques de Giotto à Assise, les terres cuites vernissées des Della-Robbia, les revêtements de marbre en clair/obscur de Beccafumi de la cathédrale de Sienne, autant de solutions concrètes suscitées par un besoin immédiat. **Innovations technologiques et créations artistiques étroitement mêlées**. Progressivement, ils découvrent et conceptualisent aussi l'art de la perspective, dans la sculpture – *la chaire du dôme de Sienne des Pisano, père et fils* –, dans la peinture murale – *les fresques de Masaccio dans la chapelle Brancacci à l'église du Carmine à Florence*. Tout cela dans un climat d'émulation et de contestation (Savonarole, Galilée). Bref, les chemins de la création ne sont pas un long fleuve tranquille. Incontestablement, **besoin, connaissances, expérience et compétition**, constituaient déjà, à la Renaissance, les **quatre piliers de l'innovation artistique et technologique**.

Il y a pourtant une différence, dont le visiteur prend conscience en visitant, à côté de la Galerie des Offices, le Musée de l'Histoire des Sciences :

Mises en scène pour le public d'hier – *les statues sous la loggia de la place Signorelli* – et celui d'aujourd'hui – *les cellules du couvent de San Marco, peintes par Fra Angelico ou les tombeaux de Galilée et de Machiavel dans l'église Santa Croce* –, **ces œuvres d'art provoquent toujours choc et émotion**. Par contre, **l'alignement, derrière des vitrines, d'instruments de physique n'est guère enthousiasmant**. Il n'y avait pas de queue à l'entrée du Musée de l'Histoire des Sciences. Le public ne s'y trompe pas...

## Impressions florentines

Rompant avec la tradition des séances uniques, la tenue de sessions parallèles a certes attiré du monde, mais elle ne permet plus de se faire une idée d'ensemble. Deux remarques se dégagent néanmoins :

### L'état colloïdal : une discipline qui transcende la composition chimique

**Plus qu'une impression, une certitude d'abord** : au niveau des tailles des colloïdes, c'est-à-dire de quelques dizaines d'Å à quelques centaines de nm, **les propriétés de surface prennent nettement le pas sur les propriétés de volume**. A cette échelle, la frontière entre chimie minérale, chimie organique ou chimie des polymères s'estompe et finit par disparaître. Les objets réagissent en fonction de leurs seules interactions de surface. Schématiquement, les milieux colloïdaux dilués et stables (le lait ou la sève d'hévéa constituant des exemples de produits naturels, les latex ou les sols de silice, des exemples de systèmes industriels) sont le siège d'interactions répulsives à longue portée. Lorsque la concentration en colloïdes augmente, et qu'ainsi leurs interactions s'établissent à courte distance et qu'elles deviennent faiblement attractives, ces colloïdes, quelles que soient leur forme ou leur composition (micelles de tensioactifs ou de polymères, liposomes, nanoparticules minérales, sphériques ou bâtonnets...) peuvent plus ou moins bien s'organiser jusqu'à l'état de phases cristaux liquides (voir encadré 1). Pour visualiser ces interactions et ces organisations, et suivre ces transitions de phase, les mêmes concepts physiques et les mêmes techniques analytiques s'appliquent. C'est ce qui fait précisément **l'unicité de ce domaine**, que les fondateurs de l'ECIS avaient bien entrevue.

### L'intérêt pratique de l'échelle mésoscopique

**Une observation intéressante ensuite**, qui découle directement des conférences plénières des professeurs P. Fratzl, physicien des matériaux autrichien qui vient de rejoindre le Max Planck de Potsdam, et S. Hyde, spécialiste des mathématiques appliquées de Canberra. Par des chemins diamétralement opposés, mais complémentaires, ils mettent en lumière **l'intérêt de l'échelle mésoscopique pour l'obtention de structures particulièrement complexes et originales** :

**P. Fratzl, par une analyse « top-down »**, a présenté la hiérarchisation des structures dans les matériaux vivants : les os du squelette et la dentine. **L'os**, par exemple, n'est qu'une **mousse solide composite**, de forte densité en surface et de faible densité à cœur. Cette structure résulte de **l'assemblage de fibrilles de collagène par des cristaux de phosphates de Ca** ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ ), formés lentement par les cellules qui irriguent l'os (voir figure 3). Il a montré que les propriétés mécaniques qui déterminent le comportement de l'os pouvaient être modélisées correctement, en appliquant les concepts de la résistance des matériaux utilisés dans les céramiques et les matériaux composites. Pour réguler la résistance au choc de l'os, les cristaux de phosphate de Ca agissent comme ciment ou colle des fibrilles de collagène, dont la finesse du diamètre assure, comme le prévoit l'équation de Griffith, la résistance à la traction. Avec des médecins de Vienne qui travaillent avec lui, ils ont acquis la certitude que ces types de composites sont particulièrement

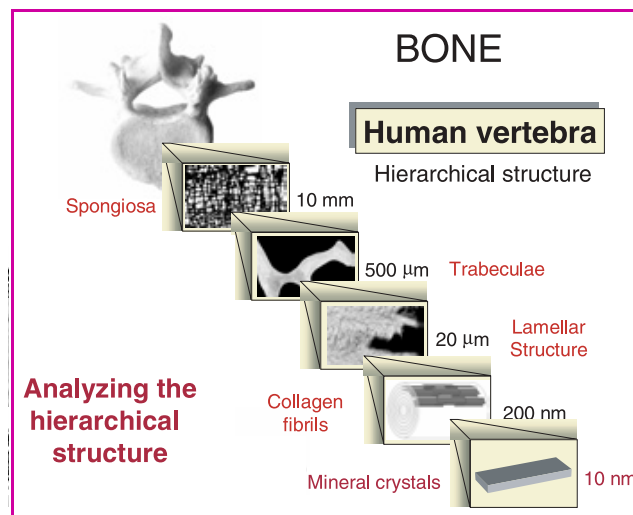


Figure 3 - Structure hiérarchique de l'os.  
Extrait de la conférence du Pr. Fratzl.

adaptatifs en fonction des sollicitations que subit le squelette et de l'âge de la personne. Ces recherches sont bien sûr menées pour accélérer la réduction des fractures et le traitement de l'ostéoporose.

Ces observations ne sont certes pas tout à fait inédites. Par contre, la **démarche « bottom-up »** que **S. Hyde** mène avec **J.M. Garcia Ruiz** de l'Université de Grenade l'est incontestablement. **Une expérience, très simple, conduit à la formation de structures particulièrement complexes, qui ressemblent à ce que nous avons l'habitude de rencontrer dans la nature**. Ils versent lentement une solution de chlorures alcalino-terreux (Ba ou Sr essentiellement) dans un sol dilué de silice. Ce sol reste ensuite exposé à l'air. Le gaz carbonique diffuse lentement et fait précipiter de fins cristaux de carbonates sur les particules de silice. Par ce processus, ils observent la formation de structures complexes qui ressemblent, selon les conditions expérimentales, à des coquilles d'escargot ou des coquillages (voir figure 4). Le film montrant la formation et l'évolution de ce type de structures était particulièrement parlant.

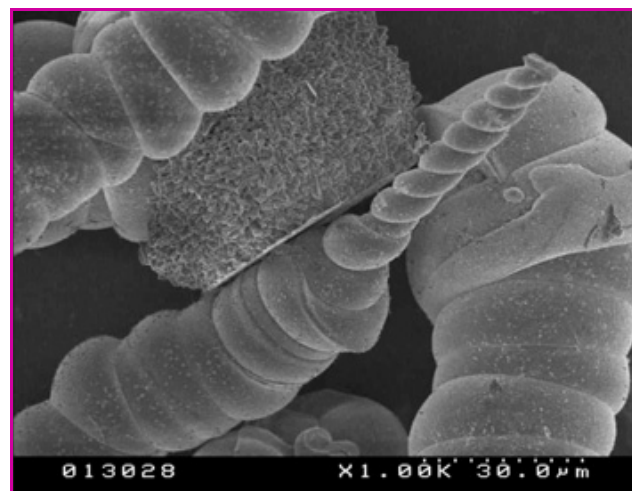


Figure 4 - Structures très complexes obtenues par une chimie très simple.  
Photo de la conférence de S. Hyde.

En interprétant ce type d'expérience à la lueur de la structure de l'os, on peut avancer que les phénomènes qui président à formation de telles structures complexes se font, simultanément, à **faible vitesse et à l'échelle mésoscopique**, par interaction et organisation de nanoparticules, sphériques/sphériques dans le cas de Hyde, sphériques/fibrilles dans le cas des os. Les nanoparticules ne sont donc pas seulement intéressantes en tant que telles. **L'échelle mésoscopique constitue probablement un état particulier et un passage obligé pour accéder à des structures composites intéressantes.** C'est certainement ce constat qui a incité **P.G. de Gennes** à intituler son cours de cette année au Collège de France « Promenade à Lilliput : physique mésoscopique et matière molle ».

Cette observation signifierait aussi que les conditions expérimentales imposées pour accélérer les vitesses de production, et cela est particulièrement vrai pour la fabrication des composites synthétiques, ne sont guère favorables à la formation de structures intéressantes. Les performances des composites plastiques sont d'ailleurs loin d'atteindre les propriétés d'usage du bois ! L'avenir est probablement bien à une chimie moins brutale pour l'élaboration de matériaux. J. Rouxel à Nantes, et J. Livage, nommé récemment au Collège de France, et leurs équipes l'avaient préconisé en France depuis plus de 20 ans pour la chimie minérale.

Remercions les organisateurs d'avoir su attirer et intégrer des scientifiques, en principe étrangers à leur communauté, mais dont les observations et les interprétations qu'elles nécessitent ne le sont pas.

### Quelle évolution pour l'ECIS ?

Des exposés scientifiques toujours de bon niveau, une ambiance studieuse et conviviale, une fréquentation en augmentation significative, une nouvelle conférence programmée pour 2004 à Almería en Espagne... Apparemment « tout baigne » et le Comité de direction de l'ECIS – avec à sa tête *Martien Cohen Stuart de l'Université de Wageningen qui remplace Helmut Moehwald du Max Planck de Potsdam* – peut s'estimer satisfait. L'ECIS semble renaître.

Il faut pourtant s'interroger. Est-elle restée fidèle aux objectifs fixés par les fondateurs ? Oui. A tous – même à la date de la réunion, toujours autour de l'équinoxe d'automne –, à l'exception d'un : le **dialogue entre chercheurs universitaires et industriels**, qui présidait aux premières réunions. Les responsables ont une excuse : pour dialoguer, il faut être à deux. Et pour le moment, l'industrie, de manière irresponsable, semble se dérober. Toutes les tentatives récentes – *prix Rhodia depuis Coimbra, présidences de séances mixtes à Paris, session industrielle cette année* – n'ont toujours pas provoqué le déclic. Les deux communautés ont pourtant besoin l'une de l'autre pour

ne pas disperser leurs efforts, au moment où leurs moyens s'évaporent dans les chaudrons de leurs cuisines budgétaires respectives. Les responsables ne sont-ils pas trop empêtrés dans leurs chiffres (valeur boursière de leur entreprise... pour les uns, nombre de publications et de conférences... pour les autres) ? A trop quantifier, ne risquent-ils pas de tuer l'innovation qui... ni ne se décrète, ni ne se contrôle ? Celle-ci exige, au contraire, un minimum de vision de la part des hiérarchies et de liberté pour les chercheurs, quel que soit le laboratoire où ils exercent.

Certes, des collaborations ponctuelles existent entre laboratoires universitaires et industriels. Elles augmentent en nombre, mais pas en qualité. Elles ne suffisent pas pour dégager les grandes orientations et identifier les verrous. Pour enrayer son repli, l'industrie européenne a besoin de mieux comprendre ce qu'elle fait et... d'idées nouvelles.

Pour lever, en partie, certaines de ces interrogations, les responsables de l'ECIS viennent de répondre favorablement à la proposition de **mise en place de réseaux faite dans le cadre du 6<sup>e</sup> PCRD** (Plan cadre de recherche et développement) **de la Commission européenne**. Ils démontrent ainsi qu'ils veulent s'adapter. Avec la crédibilité acquise, l'ECIS peut, à présent, devenir autre chose qu'un simple forum de présentations académiques. L'initiative est intéressante, car elle devra nécessairement associer des industriels dans les programmes ; c'est le prix à payer pour des subsides européens !

Mais ne mésestimons pas non plus les difficultés de la tâche. Les responsables de l'ECIS ont-ils le temps et les personnes pour suivre de tels projets, sont-ils prêts à associer les industriels à temps, avant que les programmes ne soient définitivement bouclés ? Sont-ils prêts à intégrer dans ces actions des équipes concurrentes – *bref, à jouer la transparence et l'efficacité* –, et à changer leurs thématiques pour répondre aux besoins réels des industriels ? Ces derniers sont-ils prêts à partager et à identifier leurs défis majeurs ?

En dépit des interrogations à lever et des lourdeurs administratives à subir, la mise en place de ces réseaux mérite d'être poursuivie... Pour un travail de recherche crédible au niveau européen, c'est actuellement la seule source d'argent, le nerf de la guerre... comme durant la Renaissance en Toscane.



**Gilbert Schorsch**

est membre du comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, en charge de la rubrique Industrie.

\* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.  
Courriel : cgschorsch@aol.com

## XVIII<sup>e</sup> Forum Horizon Chimie Paris, 28-29 janvier 2004

En association avec l'Association Bernard Gregory et l'UIC-Ile de France, la SFC sera présente à la Maison de la Chimie pour vous aider dans votre recherche d'emploi (présentation de l'industrie chimique, ateliers, relectures de CV, simulations d'entretiens). Vous y retrouverez également l'équipe de *L'Actualité Chimique* !

- Maison de la Chimie, 28 bis rue Saint-Dominique, Paris 7<sup>e</sup>.

Entrée libre à partir de 10 h.

<http://www.forum.espci.fr>