

# Connaissances scientifiques et besoins pratiques : la fertilisation croisée dans les colloïdes et les interfaces

Conférence annuelle de l'ECIS, Almería, 19-24 septembre 2004

Gilbert Schorsch

## Almería : le bon choix

Après Florence en 2003, l'European Colloid and Interface Society [1] avait retenu Almería comme lieu d'accueil de la conférence de cette année. Parmi les 420 participants, nombreux étaient ceux qui ont dû chercher à localiser Almería sur une carte. Située à l'extrême sud-est de l'Espagne, au pied de la Sierra Nevada, la région paraît excentrée par rapport aux villes touristiques d'Andalousie.

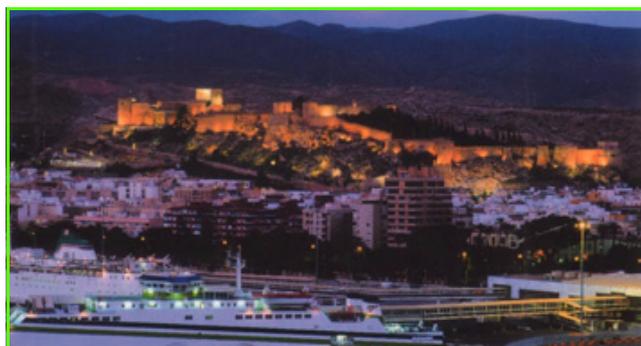


Image d'un « colloïde » et d'une « interface » sur le port d'Almería.

Pourtant, le groupe des fluides complexes de l'Université d'Almería, dirigé par le professeur F.J. de las Nieves, a eu raison de se battre pour attirer les membres de l'ECIS à Almería. Aucun des lieux ayant accueilli jusqu'à présent la conférence ne pouvait revendiquer une illustration grandeur nature aussi emblématique des deux thématiques de l'ECIS, **colloïdes et interfaces**.

**L'Alcazaba** d'Almería d'abord – bâti à l'époque comme tête de pont de l'invasion arabe – est une **représentation parfaite d'un colloïde ou d'une cellule agrandie**. Entourée de ses remparts, dominant la mer, la forteresse accueillait les habitants de la région en cas d'attaque et abritait la médina, ces « laboratoires de l'époque » où s'affairaient artisans et artistes au service du calife.

**Plages et plateaux côtiers donnent ensuite une image parfaite d'interfaces**. Les plages, aménagées grâce à des capitaux – étrangers d'abord, espagnols à présent – attirent depuis une vingtaine d'années des touristes anglo-saxons et scandinaves, à la recherche de mer et de soleil. Simultanément – depuis l'entrée de l'Espagne dans la Communauté européenne – les plateaux côtiers ont vu se développer la culture en serres qui alimente en fruits et légumes les pays du nord de l'Europe en hiver : vision surprenante « d'une mer de plastique » à perte de vue sur des milliers d'hectares...

## État des lieux

### Des avancées scientifiques grâce aux systèmes modèles

Latex de polymères et dispersions de silices restent toujours les modèles de référence pour l'étude du comportement des systèmes colloïdaux – de leur stabilité en milieu dilué et de leur organisation en milieu plus concentré pour résumer. Pourtant, une évolution nette vers une **diversification des colloïdes** se dessine. L'exposé de B. Vincent (Bristol) en a donné une parfaite démonstration :

- diversification des **tailles des particules** d'abord : l'étude de particules mono-dispersées laisse progressivement la place à celle de systèmes bi-composants de grosses – quelques centaines de nm – et de petites particules – quelques dizaines de nm ;
- diversification aussi de la **nature des interfaces**, c'est-à-dire des forces d'interaction : combinaison d'interactions répulsives d'origine électrique – des fonctions superficielles carboxyliques par exemple dont la charge est modulable par le pH – et/ou stérique – des chaînes polyoxy-éthylénées greffées en surface ;
- enfin, les chercheurs recourent de plus en plus systématiquement à l'**addition de polymères en solution**. Celle-ci permet d'introduire une subtilité intéressante : faire coexister dans un même système des forces d'interaction répulsives et des forces d'attraction – résultant du phénomène de déplétion, c'est-à-dire de la différence de pression osmotique due au volume exclu. Le rapport entre ces interactions opposées et leurs portées respectives sont modulables par les conditions de formulation du milieu – fraction volumique des particules, concentration en polymères solubles, pH ou force ionique du milieu...

Cette diversification permet de balayer et de comprendre diverses situations pratiques. Sans rentrer dans le détail des diverses présentations, retenons-en deux particulièrement intéressantes à porter au crédit de la conférence de cette année :

- D. Weitz (Harvard), en se plaçant dans le domaine des interactions fortes et de milieux peu concentrés, a mis en relief les **analogies de comportement entre gels et verres colloïdaux**, du moins en ce qui concerne leur transition liquide/solide. Lorsque les forces d'interaction répulsives dominent, le système peut se solidifier – contrairement à ce que l'on pourrait penser – à condition qu'il soit suffisamment concentré pour se bloquer (« jamming », c'est-à-dire embouteillage ou « dynamical arrest »). Ce type de comportement porte la marque d'une véritable transition vitreuse. Si au contraire, les

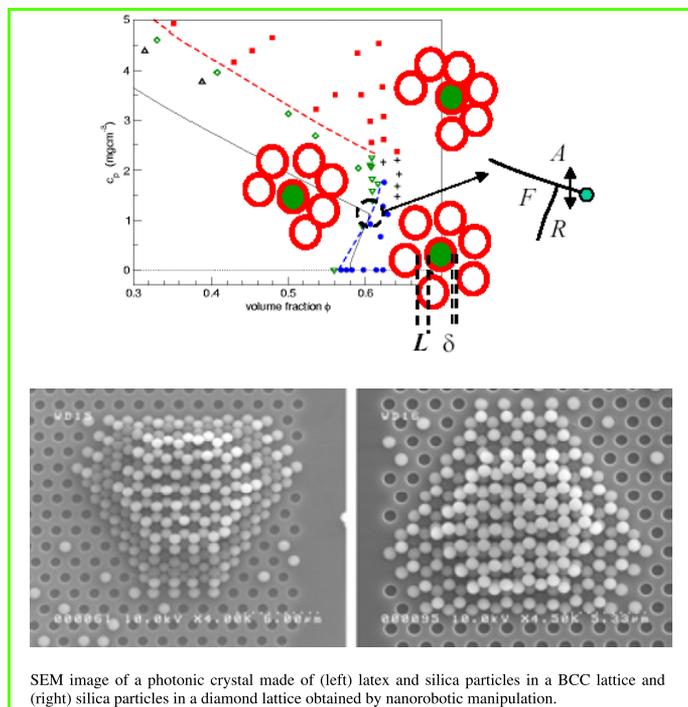


Figure 1 - La théorie (en haut : diagramme de phase/W. Poon) et la pratique (en bas : cristal photonique/F. Meseguer) des interactions colloïdales.

interactions attractives dominent – par déplétion par exemple –, le système subit également une transition liquide/solide. Mais il s'agit plutôt d'une transition de gélification

colloïdale dont la nature ne dépend pas uniquement de la fraction volumique comme ci-dessus, mais aussi de la force et de la portée des interactions attractives.

- W. Poon (Edimbourg), qui situait au contraire son analyse dans le domaine des interactions faibles et des fortes concentrations, a discuté des **transitions de phase verre/cristal/verre** dans des systèmes colloïdaux, dominés par des forces d'interaction attractive. L'organisation de sphères dures exige à la fois une mobilité de ces sphères et des interactions attractives entre elles. Pour l'illustrer, il a proposé une analogie de la vie courante : pour que deux personnes, se repérant dans une foule compacte, arrivent à se retrouver et à faire plus ample connaissance, deux distances critiques sont à prendre en compte : la longueur de leurs coudees – celle de la cage laissée vacante par les autres sphères – qui permet de se frayer un passage au milieu de la foule, et la distance bouche/bouche – celle imposée par l'attraction entre les sphères. Lorsque la répulsion domine, la sphère reste enfermée dans sa cage ; lorsqu'au contraire c'est l'attraction qui domine, la cage s'ouvre et la sphère est libérée, elle peut se déplacer et s'organiser avec ses voisines !

Une nouvelle fois, les présentations de cette année ont bien mis en lumière le rapprochement entre des domaines ou des communautés scientifiques qui, trop longtemps, s'ignoraient, voire se boudaient – *tensioactifs, polymères, colloïdes minéraux, biologie moléculaire...* Cette interpénétration progressive a une double cause :

- les **techniques analytiques** s'avèrent de plus en plus fiables et performantes (*microscopie, diffraction et diffusion aux petits et aux grands angles, RMN...*). Elles permettent ainsi une description et une comparaison de plus en plus précises des systèmes étudiés ;

### Encadré 1

#### Dans les coulisses de l'ECIS

A une trentaine de kilomètres d'Almeria, le site désertique de Tabernas, au climat méditerranéen sub-aride, abrite le plus grand Centre d'énergie solaire d'Europe. Il sert aussi de cadre pour le tournage de nombreux « western-spaghetti » américains. Un coup d'œil dans les coulisses de l'ECIS, à la manière de la « Nuit américaine » de François Truffaut, s'imposait.

Pour la partie officielle, il y a bien sûr la conférence avec ses « acteurs vedettes » invités, venus des États-Unis – *David Weitz, Todd Thorsen, Sid Nagel...* – et les « acteurs maison » de l'ECIS – *Björn Lindman, Peter Schurtenberger, Henk Lekkerkerker et Otto Glatter...* pour ne citer que quelques noms. Il y a aussi la cérémonie officielle de remise du Prix Rhodia. Depuis quatre ans, la communauté sélectionne et récompense un scientifique de l'ECIS pour sa contribution originale dans le domaine des colloïdes et des interfaces. Le Prix 2004 a été attribué cette année à Thomas Zemb du CEA Saclay.

Autour du colloque et du Prix gravitent d'autres manifestations officielles. Elles profitent du rassemblement pour tenir leurs réunions de travail : le Réseau Marie-Curie et les participants du programme COST sur la matière molle et les interfaces.

Mais l'observation des allées et venues des « seconds rôles » est tout aussi instructive. Comme il y pratiquement autant de présentations que de participants, les acteurs jouent, à tour de rôle, les figurants, venus des principaux pays européens :

- la Grande-Bretagne, avec des équipes uniformément réparties de Bristol à Manchester, en passant par Edimbourg... et par Dublin en Irlande ;
- l'Allemagne, avec les équipes de Bayreuth, de Berlin Technische Universität et le Max Plank de Potsdam ;
- l'Espagne, en régionale de l'étape, avec les équipes locales d'Almeria, de Grenade ou Valence, et de Compostelle, Madrid ou Barcelone, pour les plus éloignées ;

- la Hollande s'impose par la densité et la qualité de sa présence, avec deux universités représentées en force, Wageningen et Utrecht, et deux autres, Twente et Delft, avec une représentation plus réduite. La première porte toute sa compétence au service de l'industrie agroalimentaire. La deuxième semble esquisser une diversification des sciences des matériaux vers les sciences de la vie, avec le recrutement récent de K. de Kruif, qui apporte son expérience développée au NIZO, le centre technique du lait. La présidence hollandaise de l'ECIS, actuellement assurée par Martien Cohen-Stuart, n'explique pas à elle seule cette présence impressionnante. Les Debye, Van't Hoff, Verbeek ont fait des émules.

A l'opposé, la France est manifestement sous-représentée. Quelques grands laboratoires boudent visiblement la manifestation. Le prix Rhodia attribué à Thomas Zemb ne rétablit qu'en partie l'équilibre (voir encadré 2). Bordeaux (CRPP et INSERM...) et Nancy (Université et ENSAIA...) ont défendu très honorablement les couleurs françaises, avec l'ENS de Paris.

Une observation à verser au dossier, au moment où le problème de la fuite des cerveaux nourrit le débat en France à l'occasion des discussions de la loi d'orientation et de programmation de la recherche. Nombre de chercheurs français, formés en France aux colloïdes et interfaces, exercent à présent leurs compétences dans des laboratoires étrangers. Ils se repèrent facilement : aux pauses, ils se rassemblent et discutent avec les collègues de leurs laboratoires d'origine (Orsay, CEA...).

Parfois choisie, l'expatriation est le plus souvent subie, car les laboratoires étrangers du domaine – *Bristol et Manchester, Fribourg ou Regensbourg pour ne citer que les laboratoires les plus accueillants* – ont probablement davantage de collaborations industrielles et de moyens à leur offrir que leurs homologues français.

- le recours à des **descripteurs bien identifiés** – *potentiel d'interaction, fraction volumique, nature et intensité des contraintes imposées...* – devient de plus en plus systématique. Ces descripteurs pertinents permettent ensuite d'établir des diagrammes de phase représentatifs de l'état des systèmes et d'introduire des **concepts unificateurs** (transition sol/gel, température de transition vitreuse ou de gélification...) qui facilitent la mise en commun ou la confrontation des différentes observations.

**Des applications tirées par des besoins industriels**

Les systèmes modèles ne constituent pas le seul angle d'attaque pour pénétrer les « mystères » des systèmes colloïdaux. Les applications industrielles ont elles aussi fait progresser les connaissances. Les domaines **agroalimentaire et médical** l'ont parfaitement bien illustré cette année.

- En effet, les industriels des produits laitiers frais (conférences de C. Evans de Nestlé et de L. Dahbi de Fribourg) n'ont pas attendu la compréhension des mécanismes de gélification des caséines laitières pour formuler yoghourts, fromages frais ou crèmes glacées. Mais à présent, à la demande des industriels, les équipes universitaires n'hésitent plus à se lancer dans la caractérisation de milieux colloïdaux « sales » – *dilués (lait...) ou concentrés (produits laitiers...)* – grâce à de nouvelles techniques analytiques – *la DWS, la « spectroscopie d'onde de diffusion » permet à présent de sonder des milieux opaques.* Les industriels bénéficient ainsi de données qui leur permettent d'innover plus rapidement.

- Depuis une vingtaine d'années aussi, les industriels et les laboratoires d'analyse et de recherches biomédicales ont fait appel aux propriétés spécifiques des colloïdes afin d'augmenter la sensibilité, la spécificité et la rapidité des tests de diagnostic.

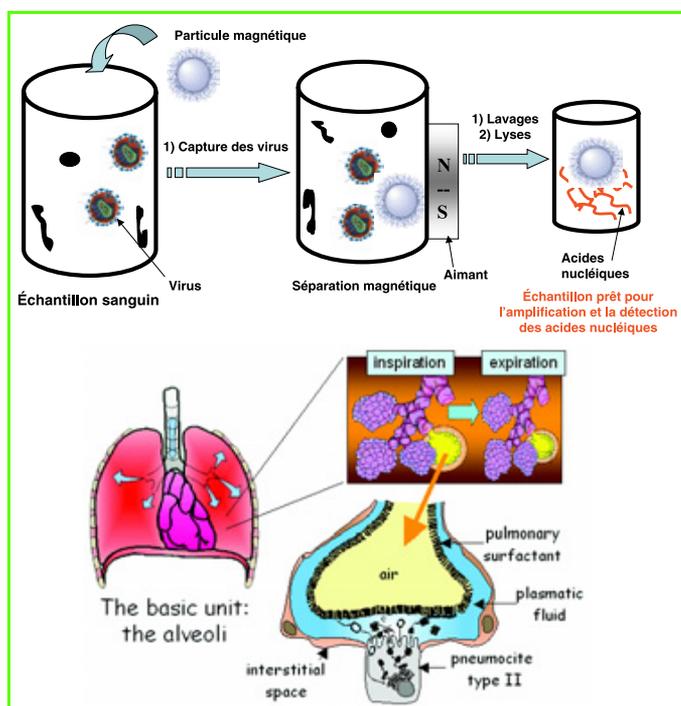


Figure 2 - Deux applications pratiques des colloïdes et des interfaces dans la santé.

En haut : Des latex pour la capture spécifique des virus (H. Elaïssari).  
 En bas : Des tensioactifs dans les alvéoles pour contrôler les échanges gazeux au niveau pulmonaire (F. Monroy).

A présent, latex et colloïdes magnétiques sont utilisés couramment comme réactifs de diagnostic – *tests d'agglutination, dosage d'anticorps ou de protéines, capture spécifique d'acides nucléiques dans des milieux aussi complexes que les milieux biologiques...* La conférence de H. Elaïssari (unité mixte CNRS/bioMérieux à Lyon) a bien montré que le diagnostic biomédical utilise à la fois la taille des colloïdes pour faciliter le diagnostic biologique, leur réactivité superficielle pour les réactions de reconnaissance moléculaire et leurs propriétés magnétiques pour la réduction du temps d'analyse et l'enrichissement des échantillons. Depuis peu, ces colloïdes magnétiques peuvent aussi être utilisés pour la capture spécifique de virus tels que celui de la fièvre hémorragique (Ebola, Lassa...). Cela permet de réduire considérablement les étapes de manipulations et par conséquent les risques de contaminations.

Donnons aussi un exemple dans le domaine des interfaces. Dans sa conférence, F. Monroy (Madrid) a expliqué pourquoi et comment, avec ses collaborateurs, ils se sont intéressés aux déficiences respiratoires des nourrissons et aux échanges gazeux dans les films interfaciaux au niveau des alvéoles pulmonaires. Ils ont isolé les tensioactifs présents dans les alvéoles pulmonaires de porcs, étudié la rhéologie des films dans une cuve de Langmir et sa relation avec les échanges gazeux. Peut-on imaginer un problème d'interface plus complexe ?

Systèmes modèles et problèmes pratiques concourent donc ensemble à faire progresser les connaissances des milieux colloïdaux.

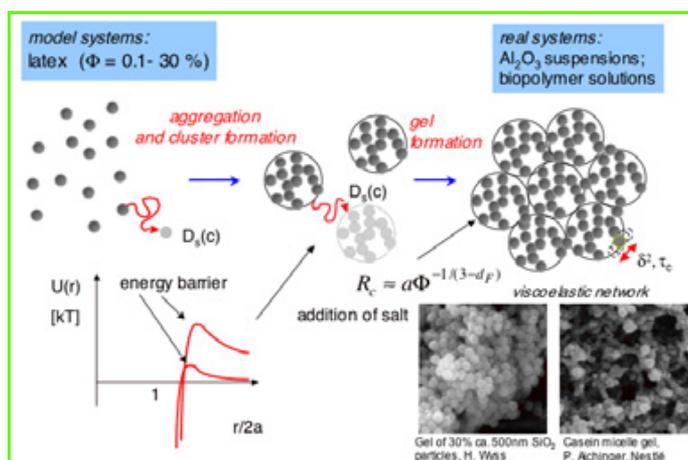


Figure 3 - De la théorie à la pratique : yoghourt et céramiques, même démarche (P. Schurtenberger).

Dans sa conférence, P. Schurtenberger (Université de Fribourg) a d'ailleurs très bien confronté les systèmes modèles à base de latex à des applications pratiques aussi diverses que des micelles de caséine pour faire les fromages frais ou des barbotines de céramiques coulées pour faire des pièces mécaniques résistantes ! Il a parfaitement démontré la similitude de raisonnement.

En d'autres termes, les interfaces se multiplient et s'enrichissent mutuellement.

**Pourquoi les interfaces science/industrie se multiplient-elles ?**

Mais cette interdiffusion n'est pas simple coïncidence. La conférence a aussi illustré les raisons techniques et organisationnelles qui favorisent cette fertilisation croisée.

### Raisons techniques

Dans la vie courante, une photo ou une radio ne suffisent pas pour préjuger du comportement d'un individu. C'est en le provoquant que sa véritable personnalité se révèle. De même, pour étudier le comportement des milieux colloïdaux, les chercheurs appliquent aux systèmes colloïdaux à étudier des contraintes extérieures diverses – *mécaniques, magnétiques, électro-optiques...* Or ce sont précisément ces types de caractéristiques ou de propriétés que les industriels cherchent à valoriser. Les latex magnétiques sont une bonne illustration de cette dualité : **champ magnétique** pour exercer une force d'interaction supplémentaire et étudier la stabilité d'un milieu colloïdal, **magnétisme des particules** pour aligner des particules, les séparer ou les concentrer dans leurs applications pratiques.

Parallèlement, ces caractéristiques spécifiques exigent toujours une maîtrise parfaite de l'ordre ou de la régularité dans le désordre, c'est-à-dire une bonne maîtrise des forces d'interaction.

F. Meseguer (Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique, Université Technique de Valencia), venu en voisin, l'a bien montré dans sa conférence consacrée aux **cristaux photoniques** en général, aux opales synthétiques en particulier. Utilisées comme filtres dans la détection ou les télécommunications, ces opales synthétiques sont fabriquées par des techniques proches des techniques de laboratoire. A usage analytique au départ, ces techniques sont à présent devenues outils de préparation d'échantillons pour le développement, voire de séries pour la production (spin-coating, empreintes moléculaires par Langmir-Blodget...).

En d'autres termes, cette **interaction de plus en plus forte entre propriétés physiques utilisées pour caractériser les milieux et l'utilisation de ces techniques de caractérisation comme techniques élaborées de fabrication favorisent directement le dialogue** et resserrent les liens.

Le récent changement d'affectation du professeur A. van Blaaderen (Université d'Utrecht) démontre clairement la proximité des compétences. Formé comme physico-chimiste des colloïdes dans l'équipe de Vrij au Laboratoire Van't Hoff à Utrecht, il vient d'être affecté au Département de physique pour mettre au point des cristaux photoniques. Il a toutes les compétences pour réussir dans son nouveau poste !

### Travail d'équipe et dialogue interdisciplinaire

Les exposés les plus intéressants de la semaine sont à mettre au crédit d'équipes qui travaillent aux interfaces et en réseau. Ce constat ne doit rien au hasard. La communauté des colloïdes et des interfaces est particulièrement bien organisée et structurée pour montrer l'exemple du travail en équipe. Selon la maturité des sujets, les **coopérations** peuvent prendre diverses formes :

- Tantôt **purement universitaires**, les associations entre physico-chimistes et biologistes se complètent et s'enrichissent mutuellement. Comme nous le verrons ci-dessous, l'axe Coimbra/Lund est une illustration concrète d'une collaboration transdisciplinaire et transnationale particulièrement efficace dans l'étude physico-chimique de l'ADN.

- Tantôt à **l'interface de l'université et de l'industrie**, les collaborations confrontent besoins industriels et connaissances scientifiques par la mise en place de véritables équipes mixtes. Nombreuses étaient les présentations lors de la

conférence qui étaient directement issues de collaborations de ce type – *Wageningen et Fribourg/Graz dans l'agroalimentaire avec respectivement Unilever et Nestlé comme partenaires industriels, Utrecht dans l'opto-électronique avec probablement Philips comme interlocuteur, ou encore Lyon dans le diagnostic médical avec l'équipe mixte CNRS/bioMérieux.*

### Quels défis pour l'avenir ?

Les présentations de la semaine – *conférences plénières, invitées, orales et posters* – ont aussi permis d'entrevoir les défis futurs posés à la communauté. A titre personnel, j'en ai retenu trois, par complexité et intérêt croissants.

#### Microfluidique

Fort à propos, une thématique originale s'était invitée au rendez-vous d'Almeria : la microfluidique, associée aux milieux poreux. Les organisateurs ont ainsi voulu mettre en lumière un domaine scientifique qui, non seulement se nourrit des compétences de la communauté – *mélanges de liquides incompatibles aux tailles micrométriques, comportements sous contraintes aux interfaces...* –, mais s'avère extrêmement prometteur pour l'industrie :

- non seulement pour la miniaturisation de ses procédés,
- mais aussi pour la chimie combinatoire et le screening à haut débit qui contribuent à une sélection accélérée des produits et donc à l'innovation... et cela au-delà de la recherche pharmaceutique.

Les circonstances locales expliquent en partie la prise en compte du thème. Il a été introduit par Manuel Marquez, espagnol « expatrié » au Los Alamos National Laboratory où il anime un réseau sur la microfluidique mis en place à la demande de Kraft-Food – *décidément l'industrie agroalimentaire collabore beaucoup avec les universités.* La microfluidique joue déjà un rôle essentiel dans nombre d'applications – *dans l'impression jet d'encre en particulier, et plus généralement dans la lithographie.* Elle jouera un rôle prépondérant dans les **nanotechnologies**, pour la production – *de l'encapsulation à la formation de multicouches* –... comme dans la reproduction des images. La pulvérisation sous champ électrique reste néanmoins encore une technologie trop empirique pour maîtriser la taille des gouttelettes. Mais T. Thorsen (MIT) a montré que la production de microgouttes, animées de mouvements bien contrôlés, est possible moyennant un certain nombre de précautions expérimentales. L'électro-mouillage – *conférence de Roque-Carne de Philips* – et les microréacteurs – *conférence de Cristobal de Rhodia* – constitueront respectivement un paramètre d'action et une application majeure de la microfluidique. Il est important que la communauté se soit appropriée cette problématique et contribue à son évolution !

#### Compréhension et prise en compte des propriétés d'usage

L'adaptation des systèmes à leurs propriétés d'usage et la maîtrise des performances sont déterminantes pour l'industrie européenne. Il ne s'agit pas seulement de préparer des systèmes colloïdaux ou des interfaces stables et bien caractérisées. Il faut que **les performances finales répondent aux attentes des clients.** L'industrie agroalimentaire, encore elle, montre la voie. Une émulsion ou un gel alimentaire doit répondre aux attentes sensorielles des

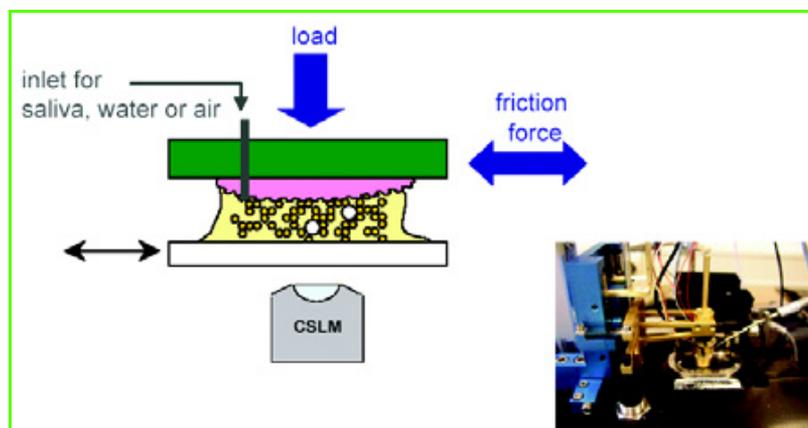


Figure 4 - Des propriétés aux applications : équipement tribologique pour simuler la stabilité d'une émulsion et sa texture en bouche (G. van Aken *et al.*). CSLM observation : « confocal scanning microscopic » observation.

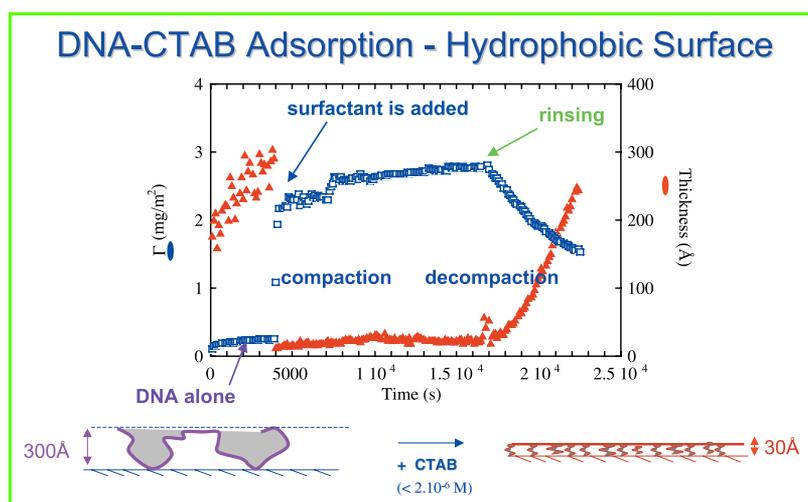


Figure 5 - Les propriétés de la couche d'ADN (quantité, épaisseur...) dépendent des conditions d'adsorption (B. Lindman).

consommateurs. Une équipe de Wageningen (dirigée par G. van Aken) met actuellement en place des équipements qui tentent de reproduire les conditions auxquelles sont soumis les aliments dans la bouche. Il n'y a pas que l'industrie agroalimentaire qui soit intéressée par l'évolution des émulsions ou des gels sous contraintes. Les autres industries seront obligées d'emprunter la même voie.

### La maîtrise des organisations hiérarchiques

La hiérarchisation des structures avait déjà été identifiée comme un défi l'année dernière [2]. Elle a eu droit cette année à une session spéciale. Bois, éponges, poumons, autant d'exemples de structures qui doivent leur fonctionnalité et leur originalité à la **hiérarchisation de leur structure** – conférence de M. Antonietti du Max Plank de Potsdam. Au fil du temps, la Nature a bien fait les choses et a montré la voie. Pour le moment, les physico-chimistes doivent se montrer humbles, comme l'a souligné O. Glatter (Université de Graz) dans l'une de ses interventions. Il faut que les chercheurs s'acharnent à présent à trouver le moyen de créer et à reproduire artificiellement ce type de structures. La conférence

finale de B. Lindman a donné, en apothéose, un exemple concret d'une hiérarchisation de structures. La collaboration entre Lund et Coimbra est partie de l'ADN, macromolécule chargée, puis elle a étudié successivement les interactions ADN/tensioactifs, la formation de micelles mixtes à partir de ces associations, celle d'émulsions formées à partir de ces micelles, puis les mécanismes d'adsorption de ces micelles sur des surfaces, « mimiquant » des surfaces biologiques. Ce travail a démontré la structuration progressive des systèmes et montré la voie, avec des observations parfois inédites – *épaisseur et concentration des couches dépendant des conditions de formation du film*.

### D'Almeria à Geilo : une variation de température

Le domaine de la communauté scientifique mise en place il y a vingt ans s'avère important. Colloïdes et interfaces, véritables miradors, permettent d'observer ce qui se passe dans les sciences de la vie et des matériaux. Ils se situent au carrefour de nombreuses applications de pointe. Le rendez-vous annuel est une opportunité intéressante pour faire le point.

Un regret toujours : dommage que les industriels continuent à bouder la manifestation – *moins de 10 % de participants industriels encore cette année* –, mais leurs préoccupations sont bien présentes et de plus en plus prises en compte.

Un groupe d'industriels a été désigné pour aider à remédier à cette absence. Gageons que la situation s'améliore si la conférence **s'adapte en taillant dans le gras** – *moins de présentations théoriques, d'équations et de présentations de thèses... pour faire le point en moins d'une semaine* – **et en exhibant davantage de muscle** – *plus de conférences de synthèse et de résultats réellement nouveaux pour faire plus court*. C'est le vœu et les souhaits que l'on peut formuler en ce début d'année. La conférence se déplacera d'Almeria – *qui souffre de la chaleur mais profite du soleil* – à l'extrémité septentrionale de l'Europe, à Geilo en Norvège – *qui souffre du froid mais profite du pétrole*. La communauté est suffisamment vigoureuse pour encaisser le choc thermique !

[1] <http://www.ecis.at>

[2] Schorsch G., Quoi de neuf dans les colloïdes et interfaces ? La renaissance de l'ECIS à Florence, *L'Act. Chim.*, **2004**, 271, p. 19.



#### Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique*\*

\* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Courriel : cgschorsch@aol.com

## Encadré 2

Thomas Zemb, Prix ECIS 2004\*

## « Microcristaux catanioniques » : solides ioniques organiques, « gigamolécules » ou vésicules figées dans un état hors d'équilibre ?



Thomas Zemb, professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay\*\*.

Lorsque l'on mélange un tensioactif anionique et un tensioactif cationique en quantités équimolaires, une précipitation est attendue. Pour cette raison, ce mélange est déconseillé dans tous les livres de formulation à vocation industrielle. On trouve des shampoings anioniques, cationiques, mais jamais des « catanioniques », un terme qui désigne ces associations faibles de deux amphiphiles hors équimolarité.

Néanmoins, à l'Université de Lund, Bengt Jonsson et ses collaborateurs avaient noté dès 1985 que si l'on se place hors de l'équimolarité et que l'on mélange des tensioactifs à contre-ion sodium et des tensioactifs cationiques à contre-ion chlore, des suspensions diluées de vésicules multilamellaires étaient obtenues. Étant donnée la présence des contre-ions initiaux, ces suspensions de vésicules étaient étonnamment stables. Une dizaine d'années plus tard, cette surprenante stabilité colloïdale à partir d'un mélange anionique et cationique hors équimolarité a encore été améliorée par Eric Kaler en utilisant un contre-ion très lié à la vésicule, car inclus dans la bicouche : le tosylate.

Des vésicules spontanées et stables comportant un petit nombre de bicouches concentriques ont ainsi été préparées.

En éliminant le sel de fond, Monique Dubois à Saclay a découvert en 1997 que si l'on mélange lentement, en quantités non équimolaires, un acide gras et un tensioactif cationique à contre-ion hydroxyde, la réaction acido-basique de ces deux molécules amphiphiles conduit à la formation « d'objets » clos auto-assemblés, facettés et creux, dont le diamètre est d'environ 1 micron. L'idée initiale était d'essayer de synthétiser des colloïdes plats comme des « argiles organiques » de synthèse et ayant une charge électrique brute de surface modulable par ajustement des rapports molaires, un peu comme pour les substitutions dans les argiles.

A une concentration de 5 g/L, comprenant 60 % d'acide gras et 40 % de tensio-actif cationique sous forme hydroxyde, le volume encapsulé est de l'ordre de 20 %.

Constitués d'une seule bicouche d'hydrocarbures cristallisés (figure A), ces cristaux géants sont plans à l'échelle moléculaire, comme dans le mica, et ont une épaisseur constante de 4,3 nanomètres. Leur rigidité extraordinaire, de l'ordre du gigapascal, est voisine de celle des polymères en dessous de leur température de cristallisation. Cette rigidité jusqu'alors inconnue dans les assemblages organisés d'amphiphiles est due à leur structure en sandwich : en effet, le cœur hydrophobe est entouré de deux réseaux de liaisons faibles ioniques. Ces liaisons sont réticulées à deux dimensions dans un réseau hexagonal. Les propriétés optiques et mécaniques inhabituelles font

qu'il est possible d'observer ce nouveau type de colloïdes avec un bon microscope optique sans colorant. Par microscopie électronique, et dans certaines compositions, des objets réguliers sous forme d'icosaèdres creux sont formés. Ces objets creux portent douze pointes, sur lesquelles on trouve des pores. La modélisation mésoscopique visible sur la figure B, effectuée par Émile Perez à l'IMRCP (CNRS/Toulouse), a permis de comprendre que c'est l'énergie de pliure sur les trente arêtes qui est minimisée lorsque l'icosaèdre creux est formé. La forme principalement icosaédrique des objets est facile à démontrer par cryofracture, par la révélation de pentagones issus du plan de fracture et régulièrement disposés autour d'une pointe.

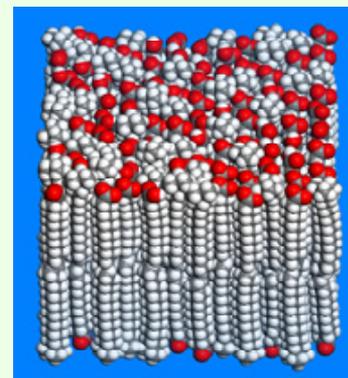


Figure A - Modèle moléculaire montrant la bicouche cristallisée portant un réseau de surface hexagonal de charges positives et négatives alternées.

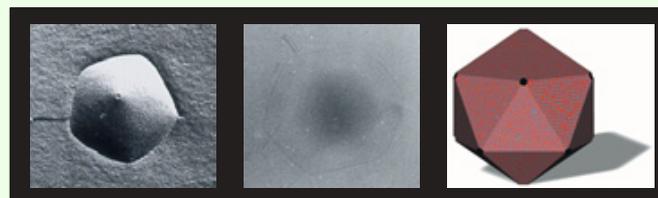


Figure B - Image par cryofracture (à gauche), microscopie classique de transmission (après déformation due à l'inclusion du colloïde dans un film plus fin que son diamètre) et modèle mésoscopique d'un icosaèdre creux géant cristallisé portant des trous sur les pointes.

C'est l'étude systématique par de nombreuses techniques de la physico-chimie, puis la compréhension thermodynamique et enfin le développement d'applications dans le domaine de l'encapsulation, qui ont motivé l'attribution du Prix 2004 de la Société Européenne des Colloïdes et Interfaces (ECIS), sponsorisé par la société Rhodia.

**Pour en savoir plus**

Dubois M. *et al.*, *PNAS*, 2004, vol. 101, n° 42, p. 15083.

\* Le prix ECIS est sponsorisé par Rhodia.

\*\* Thomas Zemb est également responsable du Laboratoire interdisciplinaire de l'Organisation nanométrique et supramoléculaire LIONS (CEA/DSM/DRECAM/SCM).

Courriel : thomas.zemb@cea.fr



**SFC Eurochem Nancy 2005**  
**28 août-1<sup>er</sup> septembre 2005**

<http://www.sfceurochem.com>

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com