

La collaboration BASF/ISIS cherche son inspiration dans la nature

Gilbert Schorsch

La nature, mine de connaissances

Le thème du symposium organisé à Strasbourg par la BASF, « Bioinspired materials for the chemical industry », n'est pas nouveau. La nature a toujours inspiré scientifiques et technologues, à commencer par Léonard de Vinci.

Depuis une trentaine d'années, des études approfondies des structures et des propriétés mécaniques du bois, des cornes de renne, des coquillages, entre autres exemples, sont publiées, grâce aux progrès des techniques analytiques. A présent, la nature est devenue une mine que les scientifiques explorent méticuleusement.

La nature réticente à dévoiler ses mystères

Le symposium de Strasbourg a permis de réactualiser la liste des matériaux naturels qui suscitent actuellement la curiosité des scientifiques. Deux exemples à cette occasion nous montrent que la nature ne livre pas facilement ses secrets.

Ce n'est que récemment que les mécanismes biochimiques conduisant à la formation des diatomées – ces algues unicellulaires entourées d'un squelette de silice d'architecture élaborée – ont été élucidés. Daniel Morse (Santa Barbara, E.-U.) a expliqué que des protéines – des silicatéines – servent de modèles, de « patrons » comme en couture (de « templates » pour les Anglo-Saxons). Connues pour catalyser la synthèse des polysiloxanes du squelette, ces silicatéines contrôlent également la morphologie de celui-ci. A présent, D. Morse s'inspire de cette stratégie pour préparer des éponges de verre (*figure 1*). Il fait aussi appel à des silicatéines ou des cathepsines pour préparer de nouveaux matériaux inorganiques à architecture contrôlée tels que des oxydes métalliques semi-conducteurs ou des

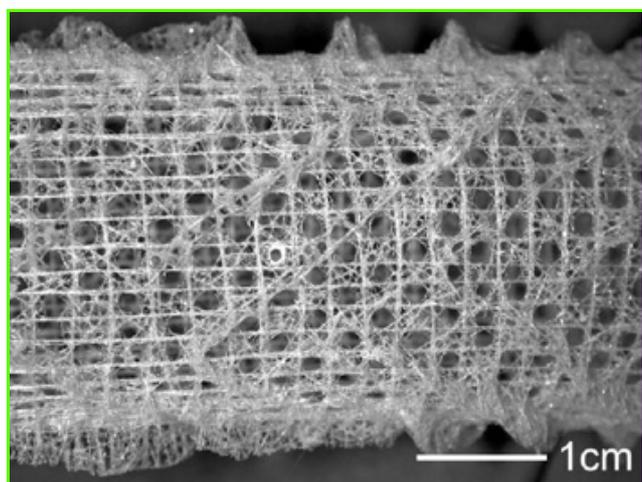


Figure 1 - Détail du squelette d'une éponge de verre marine, *Euplectella* (figure issue de la réf. [2]).

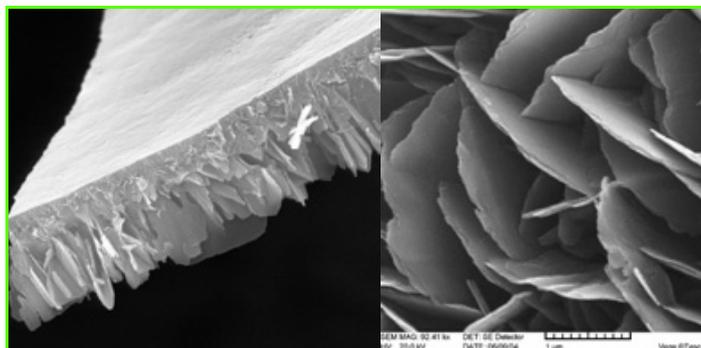


Figure 2 - Synthèse d'un film d'hydroxyde de cobalt nanostructuré obtenu à basse température (figure issue de la réf. [3]).

perovskites bimétalliques ferro-électriques, utilisables dans des applications high-tech, stockage d'énergie ou d'informations par exemple (*figure 2*).

Dans un autre domaine, en particulier dans le tannage des peaux animales – pratiqué depuis plus de 3 000 ans ! –, la science est loin aussi d'avoir élucidé le rôle du chrome dans les mécanismes intervenant dans la structuration d'une peau. La modélisation de la structure hiérarchisée des fibres de collagène de type 1 présentes dans les peaux, entreprise par Horst Weis (BASF, Ludwigshafen, All.), devrait permettre de sortir de l'empirisme et donc d'optimiser les procédés de tannage et les propriétés des cuirs !

Le secret des propriétés mécaniques des matériaux naturels

Parmi tous les matériaux naturels, ce sont les os du squelette des vertébrés qui sont actuellement les plus étudiés. Peter Fratzl (Max Plank, Potsdam, All.) a rappelé que la matière osseuse est constituée d'un assemblage à base de cristaux d'apatite, donc de phosphates de calcium, et de fibrilles de collagène. Mais il ne s'est pas contenté de faire de l'anatomie, il a tenté de percer les secrets de l'os.

L'organisation hiérarchisée des structures naturelles

L'organisation hiérarchisée de la structure osseuse à différentes échelles (« multiple length scale ») confère à l'os des propriétés mécaniques très intéressantes. Elle lui permet de répondre à des sollicitations, d'ampleur ou de durée variables, et de réaliser le compromis résistance à la déformation/tendue au choc que les ingénieurs ont encore bien du mal à conférer aux composites synthétiques. Cette structure hiérarchisée introduit dans le matériau une succession de mécanismes de dissipation d'énergie et donc une variété de mécanismes de renforcement. Cette explication est à présent bien acceptée car bien documentée.

Une telle organisation hiérarchique ne se trouve pas que dans l'os. Elle se retrouve dans bien d'autres matériaux

Le symposium BASF/ISIS en bref

Pour sa 2^e édition, le symposium BASF/ISIS, organisé par BASF dans les locaux de l'ISIS, fait déjà figure de référence. La première édition, en 2004, était consacrée aux nanoparticules [1]. Une nouvelle fois, 130 personnes – universitaires collaborant avec BASF, industriels partenaires et journalistes – s'étaient retrouvées à Strasbourg, du 6 au 8 août, pour écouter et discuter des avancées du biomimétisme.

Organisés par l'équipe de BASF installée à Strasbourg, avec Volker Städler à sa tête, les présentations et les débats ont été regroupés en cinq sessions :

- L'ingénierie des protéines ;
- Les surfaces biomimétiques ;
- Les matériaux à structure hiérarchique ;
- La cristallisation biomimétique, ou biominéralisation ;
- Les ressources naturelles et les matériaux biomimétiques.

Chaque session était présidée par un scientifique de BASF et composée de trois exposés (deux présentés par des universitaires ou des partenaires industriels de BASF et un par un représentant de BASF). Les conférences étaient bien préparées et les discussions enrichissantes.

Merci à BASF d'ouvrir son séminaire à la presse. C'est un moyen très efficace de montrer certaines des réalisations de l'industrie chimique.

naturels, du monde végétal (bois...) et du monde animal (tendons, peau...). Voilà bien une spécificité du monde vivant que les industriels rêvent de transposer !

Dans chaque cas, cette organisation hiérarchique est décrite pour les macromolécules naturelles à l'état pur, de la macromolécule à la fibre, en passant par la fibrille (cellulose, collagène, kératine...). On la retrouve donc systématiquement dans les multimatériaux qui les contiennent : bois, tendon ou os, cuir ou peau...

Le rôle déterminant des interfaces ou des interphases

Le titre de la conférence de Peter Fratzl, « Influence des interfaces à base de polymères sur les propriétés mécaniques des composites naturels », indiquait clairement la direction à suivre pour les améliorer. Les points faibles de tout composite, qu'il soit naturel ou synthétique, se situent toujours aux interfaces. Les propriétés mécaniques du bois ne sont pas déterminées uniquement par la cellulose microcristalline, mais aussi par les hémicelluloses ou la lignine. Celles-ci forment un gel qui agit comme une colle, dans lequel les déformations plastiques peuvent se relaxer. Les protéoglycanes dans les tendons remplissent exactement la même fonction (figure 3).

Ainsi, les fibrilles apportent la résistance mécanique au composite, tandis que la matrice confère l'élasticité

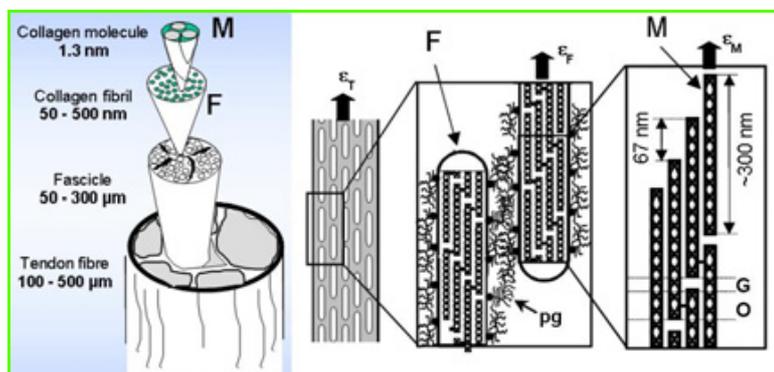


Figure 3 - Structure hiérarchisée d'un tendon (figure issue de la réf. [4]).

nécessaire qui permet aux fibrilles de glisser les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Ce sont donc ces interphases que les techniques structurales modernes sondent pour préciser leur mode d'action intime.

Abandonnons ces matériaux naturels, bien connus, pour nous attarder davantage sur certaines surfaces naturelles plus inédites évoquées durant ce colloque.

Caractérisation de quelques surfaces « naturelles » intéressantes

Les feuilles de lotus, et particulièrement l'effet de leur structure sur leur comportement vis-à-vis des gouttes d'eau, intéressent les scientifiques depuis plus d'une quinzaine d'années. Progressivement, d'autres surfaces naturelles prennent le relais, suscitant des comparaisons intéressantes.

Moule bleue et gecko : quelles stratégies pour le collage ?

Dans sa conférence, Dieter Urban (BASF, Ludwigshafen, All.) posait une question très originale. Les fabricants d'adhésifs devraient-ils s'inspirer davantage des ramasseurs (« gatherers ») que des chasseurs (« hunters ») ? La distinction entre ces deux stratégies de chasse n'est certes pas aussi tranchante que celle qui a été présentée lors d'une récente exposition au Palais de la Découverte (« Dinosauriens : prédateurs ou charognards ? »). Néanmoins, elle a conduit le conférencier à s'intéresser d'abord à la moule bleue, incarnation du ramasseur. L'adhésif qu'elle sécrète, un décapeptide, permet aux moules de s'accrocher aux rochers et de happer au passage le plancton pour se nourrir. La fluidité du décapeptide assure le mouillage de l'adhésif sur la roche. Une réticulation oxydative confère ensuite à la colle déposée sa cohésion pour résister aux courants de la marée. Le principe est à présent utilisé pour la confection de colles chirurgicales. La moule, réacteur ou usine chimique vivante !

Le gecko – ce saurien insectivore de la famille du lézard ou de l'iguane – est plus conforme et plus représentatif du modèle de chasseur. Aristote déjà, et plus récemment Carl von Linné – dont on célébrera cette année le tricentenaire de la naissance – avaient été subjugués par les facultés exceptionnelles de grimpeur de ce petit reptile. Bon chasseur, car bon grimpeur. Dans les années 1930 déjà, la description anatomique du gecko avait été publiée. La microstructure de la plante de ses pattes intéresse beaucoup la communauté scientifique (figure 4). Il s'agit encore d'une structure hiérarchisée : une structure lamellaire/colonnaire terminée par des poils de kératine de plus en plus fins. Le gecko n'a d'ailleurs pas l'exclusivité de cette anatomie plantaire ; il la partage avec la mouche, le scarabée ou encore l'araignée. Le gecko partisan d'une fixation « mécanique », d'une bande Velcro miniature en quelque sorte !

La microstructure ainsi décrite rappelle la microsurface hiérarchisée de la feuille de lotus ou de riz, étudiée à cause de leur comportement particulier au mouillage. Mouillage et collage, même combat ? Ce n'est pas étonnant car mouillage et collage sont déterminés par les mêmes lois physico-chimiques, et il ne peut y avoir collage s'il n'y a pas mouillage préalable. Lei Jang (Académie des sciences, Pékin, Rép. Pop. de Chine) a bien montré le rapprochement et tenté une description conceptuelle du contrôle du mouillage, selon les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques structurales du substrat et du mouillant.



Figure 4 - Détails de la patte du gecko (reproduit avec l'aimable autorisation du professeur Kellar Autumn, Lewis and Clark University, Portland Oregon, E.-U., qui a montré que ce sont les forces de van der Waals qui sont directement responsables de la bonne adhérence des pattes, même sur une surface plane, <http://www.lclark.edu/~autumn/>).

Collage/mouillage et couleur : un autre rapprochement

Comme l'illustre la photo du papillon bleu présentée par Stephan Marcinovski (membre du Directoire et directeur R & D, BASF, Ludwigshafen, All.) dès sa conférence introductive, il n'est pas toujours nécessaire de faire appel à des pigments pour colorer les matériaux (figure 5). L'iridescence des ailes de papillon n'est-elle pas due aux écailles de fond qui présentent des stries et forment ainsi un réseau de diffraction ? Réfraction (arc-en-ciel, halo, couleur des perruches...), diffusion (bleu du ciel, plumes d'oiseau...), diffraction et interférences (ailes de papillon...), voilà des phénomènes physiques, à l'origine de l'admirable palette de couleurs de la nature. L'organisation hiérarchisée des surfaces naturelles peut ainsi se trouver à l'origine de la coloration. Dans cette même logique, les scientifiques ne devraient-ils pas s'intéresser aussi à la carapace d'un autre saurien, le caméléon, qui lui permet de se fondre dans son milieu environnant ?

Dans son exposé sur l'ingénierie de surface, Joanna Alzenberg (Bell Laboratories/Lucent Technologies, Murray

Hill, E.-U.) s'est attardée sur la caractérisation de la carapace de certaines étoiles de mer (« brittlestars »). L'optique et la microélectronique aussi ont des préoccupations communes. Les diverses présentations dégagent ainsi une cohérence autour de la structure physique des surfaces pour leurs comportements, et autour de l'ingénierie de surface pour les applications.

La toile d'araignée : un piège intelligent

Constituée de fils monodimensionnels tissés judicieusement, la toile d'araignée est matériau et surface à la fois (figure 6). En prédateur paresseux mais avisé, l'araignée conçoit un vrai piège. Thomas Scheibel (Technische Universität München, All.) en a détaillé le fonctionnement diabolique. Le cadre et les rayons de la toile, à base de protéines cristallines, assurent sa solidité ; les fils fins de la toile, à base de protéines amorphes, apportent l'élasticité à ce « trampoline miniature ». Ainsi, la toile capte les insectes en vol sans les assommer. Un fin dépôt de colle – des protéines analogues à celles de la moule ? – sur les fils les retient vivants, « scotchés » à la toile... en attendant d'être la proie du prédateur ! Une construction intelligente, que les chercheurs de Munich cherchent à reproduire. Ils n'en sont qu'au filage des protéines, qui s'apparente à celui de la viscosité. D'abord dissoutes, les protéines sont ensuite filées, puis coagulées dans une solution de phosphates. Ce filage se résume à une succession de deux opérations que les physico-chimistes connaissent bien : une séparation de phase des protéines en solution pour les concentrer, puis un changement de conformation des protéines ainsi concentrées !

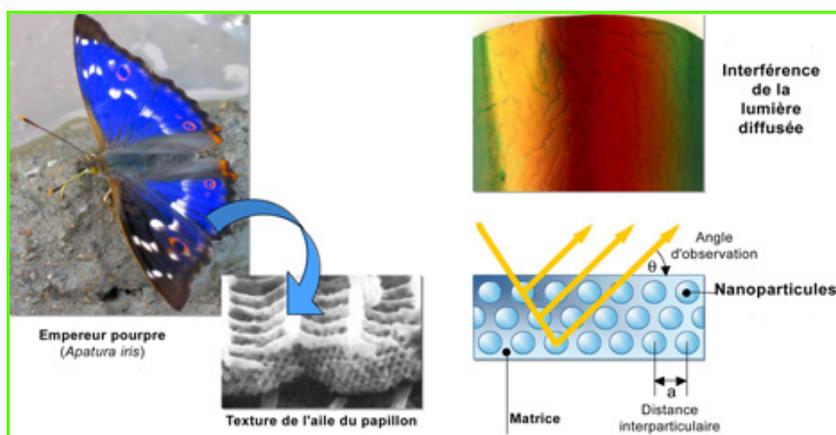


Figure 5 - Innovation biomimétique : la coloration sans colorant. © BASF.



Figure 6 - La toile d'araignée : un piège intelligent. Photo extraite du site www.bairnet.org, © Paul Paulson.

Des connaissances aux applications pratiques

Goethe affirmait déjà qu'il ne suffisait pas d'*accumuler des connaissances*, mais qu'il fallait vouloir *les utiliser réellement*. Le partenariat mis en place il y a deux ans entre BASF et l'ISIS (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, Strasbourg, créé par J.-M. Lehn après son prix Nobel) s'est donné pour objectif d'appliquer à la lettre la recommandation du poète allemand.

Quelles pistes pour imiter la nature ?

Compte tenu du « temps de développement » de toute innovation, il est prématuré de voir dès à présent les retombées effectives des concepts discutés au cours de ce symposium. Pourtant, des voies possibles pour préparer des matériaux structurés, et si possible hiérarchisés, se dessinent. De toute évidence, elles ne seront pas toutes viables économiquement, et ne parviendront jamais à atteindre la complexité et la beauté des objets de la nature. Ces voies entrevues reposent sur trois principes de base, exposés ci-après.

La biominéralisation

D'après les exposés de Stephen Mann (Bristol University, G.-B.), Joanna Alzenberg (Bell Laboratories, Murray Hill, E.-U.) et Jens Rieger (BASF, Ludwigshafen, All.), la biominéralisation est actuellement la voie privilégiée pour accéder à des structures mixtes hiérarchisées. Stephen Mann a expliqué de manière fort synthétique les procédés, concepts et stratégies actuellement proposés pour préparer des matériaux ou des films mixtes structurés. C'est dans la biominéralisation que les études sont les plus nombreuses, que les réalisations les plus concrètes ont été publiées et que les espoirs les plus prometteurs se dessinent.

Les biotechnologies

Trois conférences au moins ont aussi convaincu les participants de l'intérêt des biotechnologies.

Thomas Scheibel, l'homme de la toile d'araignée, doit obligatoirement cultiver des bactéries programmées génétiquement pour produire en quantité suffisante les diverses protéines nécessaires pour élaborer sa toile

artificielle. En effet, à l'inverse du ver à soie, l'élevage d'araignées est impossible car dès qu'une femelle se trouve en présence d'un mâle, elle le dévore ! Le recours à des organismes génétiquement modifiés et à l'expression de gènes par fermentation s'avère donc indispensable.

De même, pour lier les substances actives cosmétiques à la peau et au cheveu, Heiko Barg (BASF, Ludwigshafen, All.) a recours à une bactérie de type *E. Coli* pour synthétiser des protéines incluant des sites de reconnaissance de la kératine (KBD : « keratin binding domain »). La protéine ainsi obtenue permet de coupler diverses matières actives (colorants, vitamines, hydratants...) à la kératine composant la peau ou les cheveux. La stratégie est très versatile puisqu'elle peut s'appliquer à tous types de peaux et de cheveux.

Enfin, le titre de la conférence de George Chen (Tsinghua University, Pékin, Rép. Pop. de Chine), « Metabolic engineering for microbial production and applications of polyhydroxyalkanoates » affiche bien que le génie biologique est indispensable pour produire fibres ou matières plastiques d'origine non pétrolière.

L'auto-organisation

Dans son fief, Jean-Marie Lehn a évidemment défendu la stratégie d'auto-organisation qu'il a imaginée et développée depuis 1968. D'emblée, dans sa conférence introductive, il a marqué son territoire et a montré que l'auto-organisation est en tout cas la voie privilégiée du chimiste pour produire des matériaux intelligents, dynamiques car sensibles aux conditions extérieures (température, pH, humidité atmosphérique...), donc adaptatifs. Initialement, sa stratégie d'auto-organisation était basée sur des interactions moléculaires non covalentes, donc faibles, et sur la reconnaissance moléculaire, à l'exemple de l'ADN. A présent, elle laisse la place à une stratégie plus subtile, donc plus riche, basée davantage sur des monomères, ou plutôt des dinamères, associés par liaison covalente, des liaisons *covalentes réversibles* plus précisément. Divers modèles sont actuellement à l'étude : polyacylhydrazones ou polyimines, à partir de dialdéhydes réagissant respectivement avec des dihydrazides et des diamines. N'insistons pas, ces travaux sont connus des lecteurs de *L'Actualité Chimique*.

L'auto-organisation moléculaire, voire supramoléculaire, présente cependant une faiblesse que Stephan Mann s'est permis de relever dans son exposé, sans viser nécessairement les travaux de J.-M. Lehn. L'organisation de la matière naturelle, avec ses diversités de forme et de porosité et ses structures complexes, n'est-elle pas plus facile à reproduire directement à partir d'objets préformés plutôt qu'à partir des molécules simples ?

Quelques projets de développement de BASF

Goethe ajoutait qu'il ne suffisait pas de *vouloir appliquer les connaissances*, mais qu'il fallait le *faire effectivement*. Pour montrer que BASF applique à la lettre cette recommandation, Stefan Marcinovski a présenté dans sa conférence introductive quelques exemples de développements en cours chez BASF. Tous sont basés sur des observations du comportement de la nature. Tous ont nécessité plus de dix ans d'efforts constants ! Retenons-en trois :

- C'est en observant le comportement au mouillage d'un champignon, que des chercheurs de BASF ont isolé, caractérisé puis synthétisé à partir de 1990 une protéine, référencée F 500. Elle est à présent proposée comme

antifongique et vendue à très gros tonnage. Un exemple de « blockbuster » dans les spécialités chimiques ! Elle se caractérise par un comportement dual, en ce sens qu'elle permet de rendre hydrophobe une surface hydrophile et inversement. A ce titre, elle est également utilisable dans la formulation d'émulsions, quel que soit leur type.

- C'est en comparant la structure des bois tropicaux avec celle des bois locaux, que les chercheurs de BASF ont réalisé que les avantages des bois tropicaux – *en termes de dureté, stabilité dimensionnelle, et tenue à l'eau et au vieillissement* – étaient dus à une meilleure réticulation des bois exotiques. Le traitement « Belmadur » permet de conférer aux bois locaux les performances des bois exotiques. Il vise probablement une réticulation des interfaces fragiles, si l'on en croit les exposés du symposium, qui durcit et réduit la porosité.

- De nouvelles applications pour les bactéries lactiques sont actuellement proposées par BASF. Ces dernières ne seront plus réservées à la seule confection des yaourts : elles seront utilisées dans l'hygiène corporelle. Certaines bactéries lactiques permettent en effet d'agréger spécifiquement la bactérie *Streptococcus mutans* et de la désactiver avant qu'elle ne provoque la formation d'une carie. Une autre bactérie lactique a été identifiée, capable d'inhiber les amino-acylases responsables de la transformation des bactéries de la peau et donc des odeurs corporelles. Bref, de nouvelles bactéries lactiques qui réduiront les dentistes au chômage et empêcheront la formation des mauvaises odeurs corporelles vont conquérir le marché !

Conclusion : un changement de paradigme s'impose-t-il au « chimiste traditionnel » ?

Terminons cet état des lieux du biomimétisme en rapportant une observation faite par Stephen Mann : « *Le chimiste traditionnel doit changer de paradigme* » recommandait-il au cours de son exposé. Effectivement. Les matériaux naturels

ne sont-ils pas en contradiction avec la démarche du chimiste traditionnel ? Matériaux composites, hybrides organiques/minéraux, mélanges non stœchiométriques, traces de protéines dans un matériau inorganique ou inversement, sont omniprésents dans la nature, quand le chimiste s'évertue à synthétiser des produits purs ? Multifonctionnalité, avec souvent des fonctionnalités antinomiques dans les matériaux naturels, alors que le chimiste ne cherche en général qu'à optimiser une seule des caractéristiques de son produit ? Réactions lentes, avec des rendements faibles dans la nature, alors que l'industrie chimique ne rêve que de cinétiques rapides et de rendements élevés ?

Que Stephen Mann se rassure, les chimistes ont déjà commencé leur mue. « Chimie douce », telle est la réponse du « chimiste nouveau ». Le nom existe ; il faudra l'habiller davantage et le mettre en valeur auprès du grand public.

Références

- [1] Schorsch G., BASF/ISIS : une cohabitation originale dans les nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, **2004**, 279, p. 29.
- [2] Weaver J.C., Aizenberg J., Fantner G.E., Kisailus D., Woesz A., Allen P., Fields K., Porter M.J., Zok F.W., Hansma P.K., Fratzl P., Morse D.E., Hierarchical assembly of the siliceous skeletal lattice of the hexactinellid sponge *Euplectella aspergillum*, *J. Structural Biology*, **2006**, sous presse.
- [3] Schwenzer B., Roth K.M., Gomm J.R., Murr M., Morse D.E., Kinetically controlled vapour-diffusion synthesis of novel nanostructured metal hydroxide and phosphate films using no organic reagents, *J. Mat. Chem.*, **2006**, 16, p. 401.
- [4] Puxkandl R. *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **2002**.



Gilbert Schorsch

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

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



Merck Chimie, fournisseur incontournable de cartouches pour la Flash Chromatographie :

Une gamme complète de cartouches allant de 2,5 g à 1200 g

Des supports identiques en CCM et Flash Chromatographie

Des stages de formation sur site pour l'optimisation de cette technique

Merck Chimie SAS - 201, Rue Carnot 94126 Fontenay-sous-Bois Cedex

Tél : 01 43 94 54 48 - Fax : 01 43 94 54 81 - laurence.cervera@merck.fr

www.merckchimie.fr

