

# Les verres biogéniques

**M**atériau très courant, le verre est toutefois fabriqué dans des conditions difficiles. Obtenu par fusion de sable de silice au-dessus de 1 000 °C, il est mis en forme, par soufflage ou coulée, lors de la fusion pâteuse aux environs de 600 °C. Le verre est né du feu et le four a de tous temps été le compagnon indispensable du verrier. Pourtant, certains organismes marins ont découvert le moyen de fabriquer du verre à température ambiante. L'eau remplace le feu et les verres biogéniques présentent des architectures remarquables qui possèdent des propriétés étonnantes ! Pourrait-on s'inspirer du vivant pour élaborer de nouveaux matériaux [1] ?

Le silicium, sous forme de silice ou de silicate, est l'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre. Il intervient aussi comme constituant principal de nombreux matériaux tels que le verre, la céramique ou le béton. Et pourtant, curieusement, il n'est que très peu utilisé par le vivant pour élaborer ses biomatériaux. Certaines plantes, comme le riz, le bambou, les prêles ou les orties, sont relativement riches en silice. Les propriétés thérapeutiques de cette silice végétale, souvent appelée « silicium organique », sont utilisées contre le vieillissement pour renforcer les tissus ou le squelette. Cependant, la silice présente dans ces plantes n'est pas à proprement parlé un biomatériau. Elle ne présente pas de structure particulière. Ce sont en général de simples précipités appelés « phytolithes », ce qui signifie « pierre des plantes ».

La silice biogénique, utilisée comme biomatériau, ne se trouve que chez quelques espèces aquatiques telles que des micro-algues (diatomées, radiolaires) et certaines éponges. Elle ne présente pas de structure cristallographique régulière comme le quartz mais, bien qu'elle soit amorphe comme un verre, elle exhibe des morphologies absolument extraordinaires qui dépassent de loin tout ce que nos souffleurs de verre savent faire !

## Les spicules d'éponges

Les spicules sont des petites structures minérales (calcaire ou silice) qui forment le squelette de l'éponge. Leur taille et leur forme varient d'une espèce à l'autre [2].

Les hexactinellides ou éponges de verre sont appelées ainsi parce que leurs spicules sont en silice. Certaines de ces éponges élaborent des spicules de très grande taille qui peuvent atteindre plusieurs mètres et servent d'ancrage dans la vase.

L'éponge *Euplectella aspergillum* élabore des spicules formés de six pointes orientées selon trois axes. Ces spicules peuvent s'assembler pour former des architectures sophistiquées en forme d'épuisette. Ces filets, qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de centimètres, servent à capturer les crustacés dont l'éponge se nourrit. On les appelle parfois « éponges à crevettes » car il est assez fréquent qu'un couple de jeunes crevettes entre dans l'éponge à travers le fin treillis de spicules. Elles y trouvent protection et

nourriture abondante, qui leur assurent une croissance rapide. Mais elles sont alors piégées, car devenues trop volumineuses pour repasser par le treillis, et sont donc condamnées à passer le reste de leur vie dans l'éponge. Les deux crevettes, devenues ainsi inséparables jusqu'à la mort, symbolisent la fidélité conjugale. Au Japon ces « corbeilles de Vénus » sont un symbole d'amour éternel que l'on offre lors d'un mariage traditionnel.

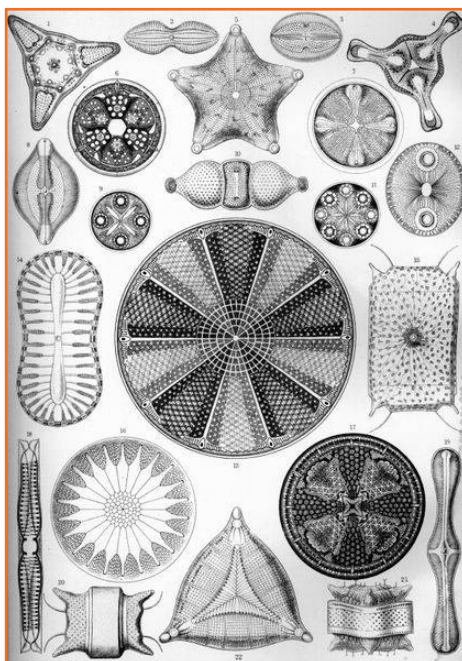
En dehors de leur caractère symbolique, ces fibres de verre biogénique présentent des propriétés optiques tout à fait remarquables qui dépassent de loin nos meilleures fibres optiques. C'est ainsi que l'éponge *Monorhaphis chuni* fabrique une fibre de quelques millimètres de diamètre et de plusieurs mètres de longueur grâce à laquelle elle s'ancre sur les fonds sableux. Cette fibre est constituée de couches de silice concentriques qui se déposent autour d'un fil de protéines. Elle est dotée non seulement de propriétés mécaniques remarquables, mais aussi d'une transparence bien supérieure à celle des meilleures fibres optiques utilisées dans les télécommunications ! Synthétisés à basse température, ces spicules de verre contiennent des additifs tels que des ions sodium, qui améliorent leur transparence. Les propriétés mécaniques sont aussi sensiblement améliorées par la présence d'une substance organique, la spiculine. De tels additifs ne sont évidemment pas possibles lorsque la fibre de verre est élaborée à haute température [3] !

## Les diatomées, des nanomatériaux vivants !

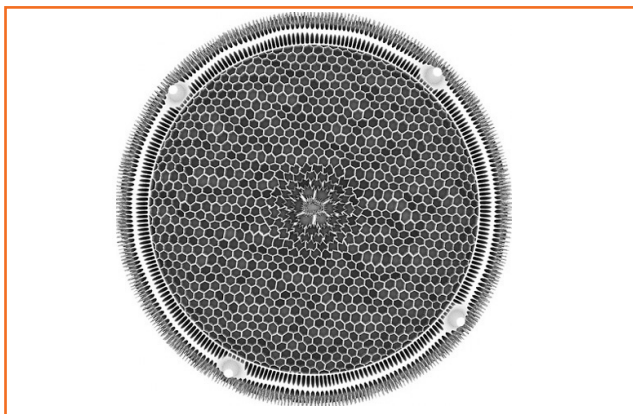
La plus grande partie du verre biogénique est élaborée par des micro-organismes du plancton marin, les radiolaires et surtout les diatomées [4]. Les diatomées

sont des micro-algues unicellulaires. Elles jouent un rôle essentiel dans notre écosystème puisqu'elles consomment, via la photosynthèse, le quart du CO<sub>2</sub> que nous produisons. Elles se protègent en s'entourant d'une coque de silice appelée « frustule ». Cette enveloppe doit être dure pour protéger la cellule et transparente pour laisser passer la lumière nécessaire à la photosynthèse. Ces deux propriétés sont caractéristiques du verre, ce qui explique pourquoi les diatomées ont choisi la silice plutôt que les carbonates comme leurs voisins coquillages.

Cette source de verre biogénique est loin d'être négligeable : sa production par les diatomées dépasse l'ensemble de la production mondiale de verre industriel ! La silice biogénique ainsi produite se retrouve, après plusieurs millions d'années, sous forme de sédiments (terre de diatomées, diatomite, kieselguhr...) que l'on utilise couramment à l'échelle industrielle. Matériau très poreux, il sert pour filtrer les liquides alimentaires tels que le vin. C'est en l'imprégnant de nitroglycérine qu'Alfred Nobel a obtenu la dynamite !



Il existe plus de 100 000 espèces de diatomées, micro-algues unicellulaires qui s'entourent de carapaces de verre (frustules). Leur beauté avait séduit Ernst Haeckel, artiste naturaliste allemand du XIX<sup>e</sup> siècle, qui en publia de nombreuses gravures dans son ouvrage *Kunstformen der Nature*.



Les carapaces de verre des diatomées, véritables nanomatériaux vivants, présentent une porosité parfaitement régulière qui leur confère des propriétés de cristal photonique.

Bien qu'elles soient faites de verre amorphe, les frustules de diatomées présentent des morphologies tout à fait extraordinaires. Il existe plus de 100 000 espèces différentes de diatomées caractérisées chacune par une morphologie originale. Charles Darwin écrivait : « Il y a peu d'objets plus admirables que les délicates enveloppes siliceuses des diatomées. » Elles ont inspiré bien des artistes comme l'artiste naturaliste allemand Ernst Haeckel qui, dans son ouvrage *Kunstformen der Natur* (1899-1904), publia de nombreuses gravures de ces micro-organismes marins.

En fait, la caractéristique essentielle des frustules de silice est leur porosité, absolument nécessaire pour permettre les échanges métaboliques entre la cellule et le milieu extérieur. Ce qui est remarquable, c'est que cette porosité présente une structure hiérarchisée avec trois tailles de pores (petits, moyens, grands). Comment les diatomées font-elles pour élaborer une telle structure hiérarchique à trois dimensions ? Dans les technologies modernes, de telles structures sont obtenues par dépôts de couches successives.

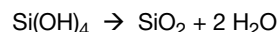
Mais ceci n'est pas la caractéristique la plus remarquable des diatomées. Les pores ne sont pas distribués de manière aléatoire à la surface des frustules. Ils forment un réseau périodique régulier dont le paramètre de maille, de quelques dixièmes de microns, est compatible avec la longueur d'onde de la lumière visible. Les diatomées sont de véritables cristaux photoniques vivants ! Comment ont-elles pu, il y a près de 300 millions d'années, inventer de telles structures que nos physiciens ont découvertes il y a vingt ans à peine ? Les couleurs structurales liées à des motifs réguliers sont très répandues dans la nature. Elles sont responsables de l'iridescence des ailes de papillons, de la nacre ou des opales. Les diatomées sont d'ailleurs parfois surnommées « opales des mers ». Mais n'y a-t-il pas une raison plus profonde à une telle structure photonique ? Des travaux récents ont montré que les frustules de diatomées étaient capables de focaliser les rayons lumineux. Les diatomées ne joueraient-elles pas avec la lumière du Soleil pour optimiser leur photosynthèse en focalisant le visible sur les chloroplastes tout en réfléchissant les UV qui pourraient détruire la cellule ?

Depuis quelques années, les scientifiques ont montré qu'il était possible d'utiliser ces frustules pour réaliser des matériaux nanostructurés. On peut par exemple introduire des éléments étrangers tels que le germanium dans le milieu de culture, de

façon qu'ils se retrouvent dans le squelette de silice auquel ils confèrent une luminescence bleue. On peut aussi, par traitement chimique, modifier la nature du frustule sans en changer la morphologie. On obtient ainsi des céramiques nanostructurées ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgO}...$ ), et on peut même réduire la silice en silicium, le matériau roi de l'électronique ! Ces frustules modifiés présentent des propriétés intéressantes pour la réalisation de batteries ou de panneaux solaires [5].

### Du verre biogénique à la chimie douce et la nanomédecine !

Le verre est formé de tétraédres  $[\text{SiO}_4]$  liés les uns aux autres par leurs sommets. On peut donc le considérer comme un polymère  $[\text{SiO}_4]_n$  et l'obtenir par association d'entités moléculaires. C'est ce que réalisent les diatomées depuis plus de 200 millions d'années. Elles utilisent la silice dissoute sous forme d'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  pour élaborer, au sein même de la cellule, les nanoparticules de silice qui vont former le frustule :



Ces réactions de polymérisation inorganique sont à la base des procédés sol-gel que l'industrie verrière développe depuis plus de 50 ans. Ces méthodes d'élaboration connaissent aujourd'hui un essor important. Pour l'industriel, l'intérêt essentiel réside dans la possibilité de mettre en forme le verre directement à partir de la solution sans passer par la fusion pâteuse. Le principal avantage de cette chimie douce est qu'il devient possible d'associer des espèces fragiles telles que les molécules organiques ou biologiques (enzymes, anticorps...) à des matériaux « haute température » tels que les verres ou les céramiques. On obtient ainsi des hybrides organo-minéraux ou biominéraux, véritables nanocomposites à l'échelle moléculaire, qui offrent une synergie entre le minéral et l'organique [6]. À l'exemple des diatomées, il est même possible d'encapsuler des organismes unicellulaires tels que des bactéries afin d'obtenir de véritables matériaux vivants. Protégées du milieu extérieur, ces cellules, végétales ou animales, conservent leurs propriétés métaboliques et peuvent servir à élaborer de nouveaux biocapteurs ou bioréacteurs.

De nombreux chercheurs utilisent maintenant les propriétés des nanoparticules de silice mésoporeuse comme vecteur thérapeutique afin de transporter des médicaments au sein des tumeurs. Ces nanomédicaments permettent de diminuer la toxicité des agents thérapeutiques et d'accroître leur efficacité en les délivrant au sein même des cellules malades, tout en épargnant les cellules saines. Les recherches avancent rapidement et des essais cliniques sont actuellement en cours [7].

- [1] Livage J., Vers une chimie douce bio-inspirée, *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 64.
- [2] Schröder H.C., Wang X., Tremel W., Ushijima H., Müller W.E.G., Biofabrication of biosilica-glass by living organisms, *Natural Product Reports*, **2008**, 25, p. 455.
- [3] Aizenberg J., Sundar V.C., Yablon A.D., Weaver J.C., Chen G., Biological glass fibers: correlation between optical and structural properties, *Proceedings of the National Academy of Science*, **2004**, 101, p. 3358.
- [4] Livage J., Coradin T., Le verre biologique inspire les chimistes, *Pour la Science*, **2008**, 371, p. 30.
- [5] Nassif N., Livage J., From diatoms to silica-based biohybrids, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 849.
- [6] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 696.
- [7] Vallet-Regi M., Colilla M., González B., Medical applications of organic-inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 596.



Cette fiche a été préparée par **Jacques Livage**, professeur au Collège de France (jacques.livage@upmc.fr). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimie.org).