

# Le verre biologique inspire les chimistes

*Des micro-algues s'entourent d'une coquille de verre protectrice. Aujourd'hui, les chimistes savent imiter leur méthode de « chimie douce ». Ils ferment des médicaments ou des cellules dans des capsules vitreuses.*

Jacques Livage • Thibaud Coradin

**S**elon Pline l'Ancien, le verre fut découvert il y a environ 5000 ans par des marins égyptiens qui avaient installé leur bivouac sur une plage de Phénicie. Dans son *Histoire naturelle*, il raconte comment ces marins utilisèrent des blocs de natron – un carbonate de sodium naturel employé notamment dans la momification en Égypte ancienne – pour protéger leur foyer. Mais le lendemain matin, ils furent surpris de trouver une matière vitreuse grise qui n'était autre que du verre.

D'où venait le verre ? Le sable de la plage est de la silice –  $\text{SiO}_2$ , le composant du verre – qui fond au-dessus de 1700 °C. Or on sait aujourd'hui que le sodium du natron permet d'abaisser la température de fusion de la silice de plusieurs centaines de degrés – car, en se mêlant à la silice, il brise certaines liaisons chimiques et rend sa structure plus fragile. Le mélange de sable et de natron peut alors fondre sous l'action d'un feu de bois (aux alentours de 1000 °C), et il se fige en refroidissant pour donner un verre – un réseau amorphe, non organisé, de silice.

Cette histoire n'est sans doute qu'une légende, mais le verre est toujours fabriqué par fusion de sable à plus de 1000 °C en présence de fondants tels que la soude. Le verre est né du feu.

À cette époque, le verre n'était qu'un matériau grossier, non transparent. Ce n'étaient que des pâtes de verre que l'on retrouve sur les sarcophages ou sous forme de petits récipients. Les progrès techniques furent lents. Le soufflage du verre ne fut découvert qu'environ un siècle avant notre ère, et la réalisation de verre plat par coulée sur table ne remonte qu'au XVII<sup>e</sup> siècle. La Manufacture royale des Glaces – aujourd'hui Saint-Gobain, le leader mondial du verre – fut fondée par Colbert en 1665. Il fallait alors polir le verre pour le rendre lisse et transparent. La dernière innovation technique remonte à moins de 50 ans : le verre liquide est désormais coulé sur un bain d'étain en fusion (l'étain est liquide au-dessus de 230 °C). On obtient alors des plaques

de verre parfaitement lisses (l'interface liquide-liquide ne présente aucune rugosité, contrairement aux plaques métalliques sur lesquelles on coulait le verre liquide).

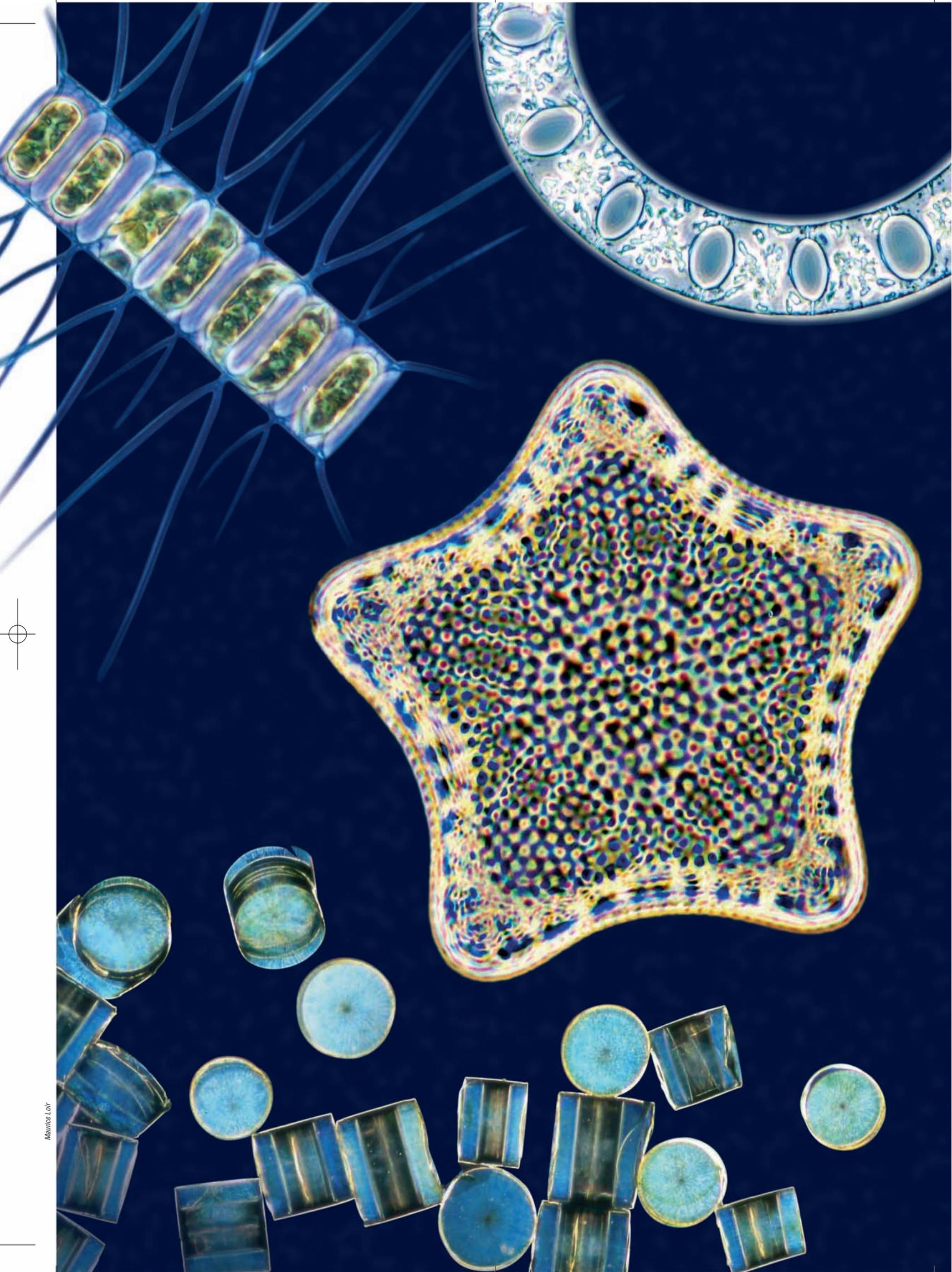
Le verre est aujourd'hui un matériau courant aux propriétés remarquables : il est transparent, résistant chimiquement, isolant... Pourtant, il n'est guère différent de celui des marins égyptiens. Sa composition est presque toujours la même (silice, sodium, calcium) et il est encore fabriqué à haute température, par fusion-coulée (le mélange fondu, versé dans un moule ou sur un bain d'étain, se fige en refroidissant).

## De l'art du feu au verre des frustules

L'élaboration du verre à haute température rend ce matériau incompatible avec toute molécule organique ou biologique – contenant des atomes de carbone – qui se développe dans des conditions plus « douces », à température ambiante. Le verre est-il condamné à rester un art du feu ?

Regardons un peu ce qui se passe autour de nous, dans la nature. Depuis plusieurs centaines de millions d'années, des algues microscopiques présentes en abondance dans le plancton marin fabriquent du verre dans des conditions très douces. Ces diatomées – formées d'une seule cellule – s'entourent d'un exosquelette de silice amorphe, nommé frustule, semblable à du verre, qu'elles synthétisent à température ambiante à partir des traces de silice dissoutes dans l'eau (quelques milligrammes par litre). Il existe plusieurs dizaines de milliers d'espèces de diatomées, chacune fabriquant une architecture de silice originale (voir la figure 1).

**1. Ces diatomées**, des algues unicellulaires microscopiques, sont protégées du milieu extérieur par un squelette de verre, qu'elles synthétisent à température ambiante à partir de traces de silice dissoute dans l'eau. Chaque espèce de diatomées fabrique une architecture de silice originale. Cette capsule naturelle a inspiré les procédés de chimie douce dits sols-gels qui permettent de fabriquer du verre.



Comment font les diatomées pour construire d'aussi belles structures de verre, et ce, dans des conditions si douces ? C'est ce défi que nous avons voulu relever : celui de la chimie douce s'intégrant de façon harmonieuse dans les processus naturels. Aujourd'hui, nous y sommes parvenus – ce sont les procédés dits sols-gels – et les applications techniques et médicales abondent. Nous en aborderons quelques-unes.

La chimie mise en jeu par les diatomées pour fabriquer leur frustule de verre est *a priori* simple. Partant de la silice dissoute sous forme d'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , il suffit d'éliminer une molécule d'eau entre deux entités pour former un oxygène « pontant » entre deux atomes de silicium, c'est-à-dire jouant le rôle de « pont » entre ces atomes. Si l'on poursuit cette réaction, que l'on nomme une polycondensation, tous les oxygènes deviennent pontants et on obtient la silice  $\text{SiO}_2$  (voir l'encadré ci-contre).

Cette réaction a lieu dans chaque diatomée au sein d'un organite – une vésicule spécialisée – et à température ambiante (moins de 20 °C). La diatomée crée ainsi de petites billes de silice qui s'assemblent pour former une frustule. La synthèse se fait lors de la mitose, quand une cellule mère se divise en deux cellules filles. Elle est rapide, puisqu'elle dure moins de deux heures. Dans l'industrie verrière, le verre est maintenu en fusion au-dessus de 1 000 °C pendant plus d'une journée (car il faut faire fondre le sable et les fondants, les mélanger, éliminer les impuretés et les gaz, couler le verre liquide et le refroidir).

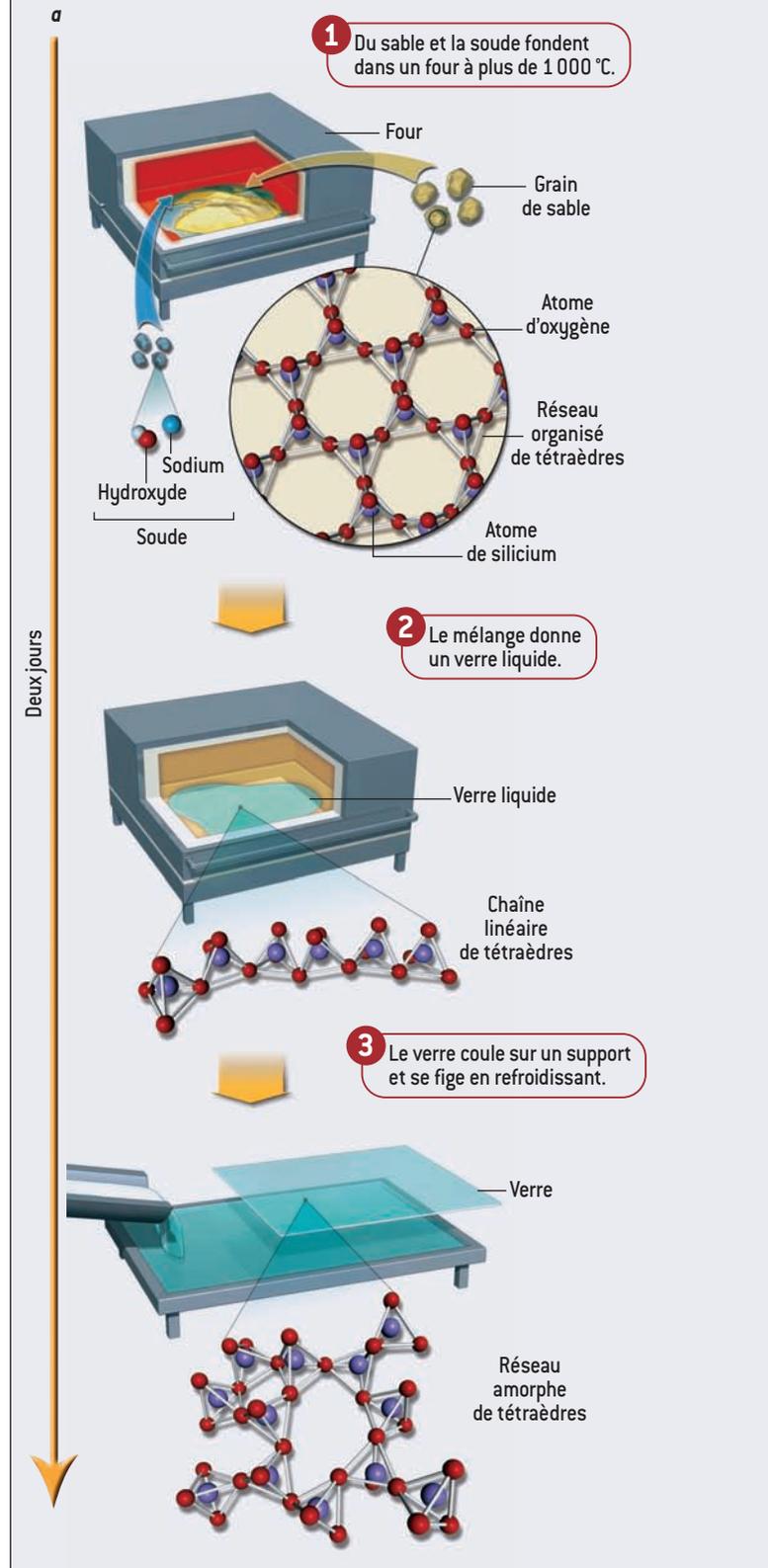
## Du verre dans un bécher

Mais cette réaction biologique, en solution aqueuse, n'est pas facile à contrôler (les diatomées disposent de molécules particulières, des protéines et des enzymes, pour faciliter la réaction). C'est pourquoi les spécialistes de la chimie douce utilisent d'autres précurseurs moléculaires à la place de l'acide silicique ; ce sont les alcoxydes  $\text{Si}(\text{OR})_4$  où R est un groupe chimique simple (méthyle  $\text{CH}_3$  ou éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5$ ). Ce sont des produits commerciaux et il suffit d'ajouter de l'eau pour remplacer les groupes OR par des hydroxyles OH – une réaction nommée hydrolyse ; et l'on obtient ensuite la silice par polymérisation des molécules d'acide silicique en solution.

Ces réactions d'hydrolyse-condensation (ou polymérisation minérale) permettent de passer de précurseurs moléculaires en solution à un solide, la silice, en quelques minutes. Les entités grossissent progressivement pour donner des espèces intermédiaires entre la solution et le solide : ce sont des particules dites colloïdales qui forment des « sols » (des solides dispersés dans une phase liquide), puis des gels (des liquides dispersés dans une phase solide), d'où le nom du procédé sol-gel. Pour le verre, le dernier intermédiaire est un gel de silice hydratée ; ce dernier est chauffé à température modérée (quelques centaines de degrés) pour le sécher, le densifier et obtenir un matériau vitreux.

Ce procédé sol-gel a été développé par les industriels bien avant que les laboratoires de recherche ne s'y intéressent. Le premier brevet a été déposé par le verrier allemand Schott Glaswerke en 1939 et la technique fut commercialisée une vingtaine d'années plus tard. Le premier congrès scientifique international ne s'est tenu qu'en 1981. Le procédé permet de déposer, dans des conditions ambiantes,

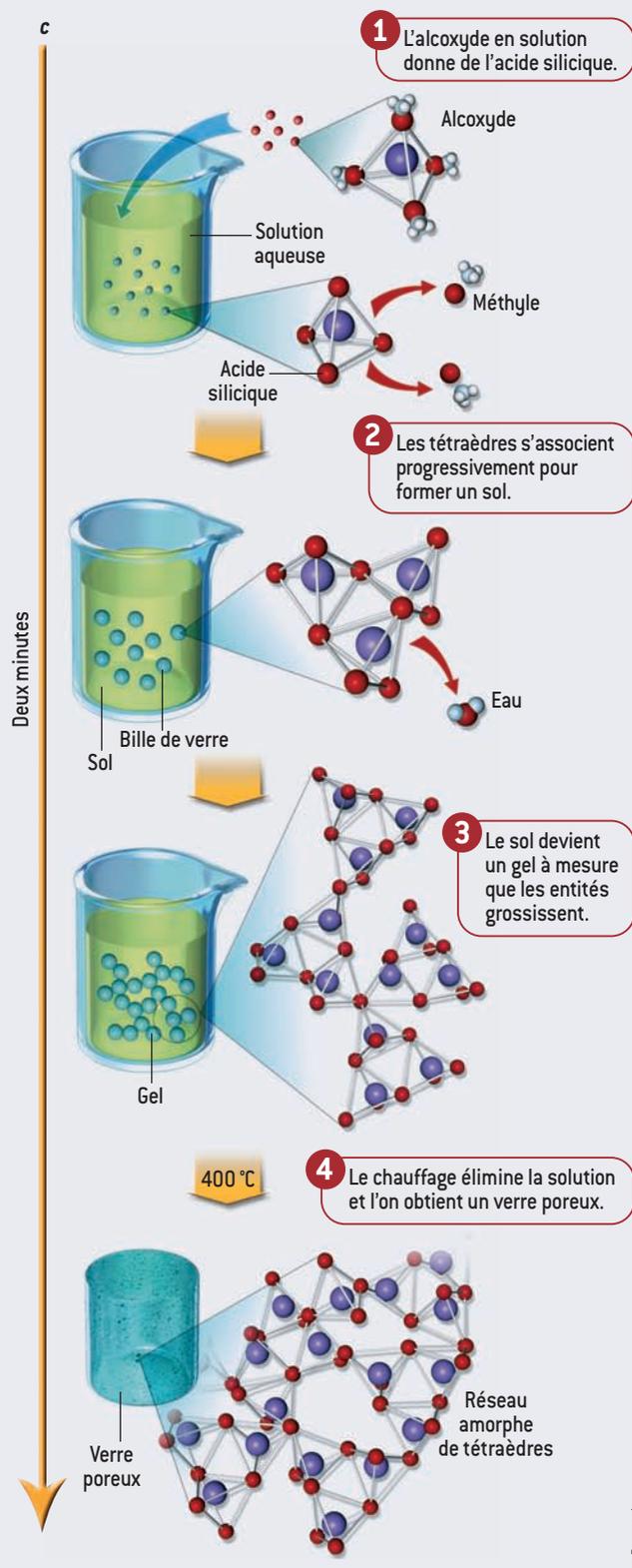
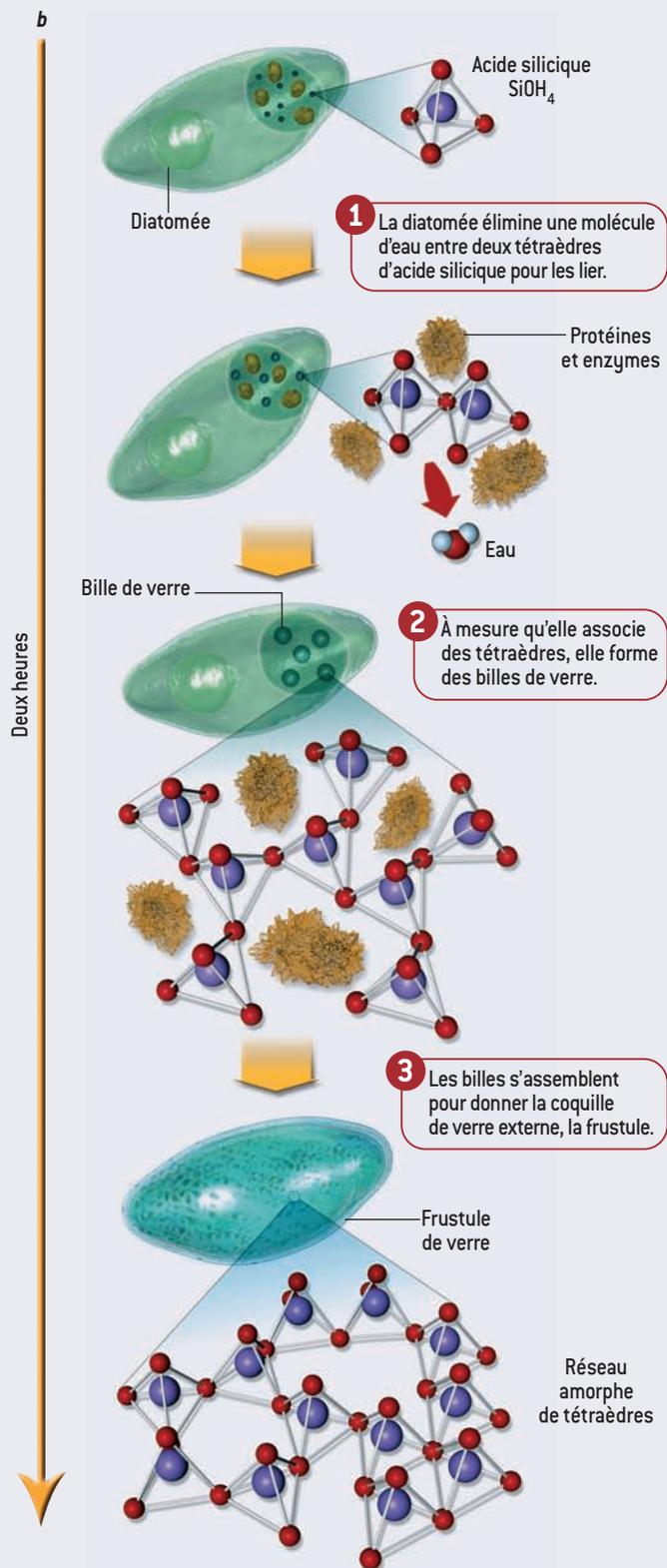
Le verre que l'on utilise est fabriqué dans l'industrie par une méthode dite de fusion-coulée ; un mélange de sable (de la silice,  $\text{SiO}_2$ ) et de fondant (de la soude par exemple) est chauffé à plus de 1 000 °C dans un four. Le verre liquide est ensuite homogénéisé et coulé sur un support, puis il se fige en refroidissant (a). Les diatomées quant à elles utilisent la silice dissoute dans l'eau sous forme d'acide silicique ; grâce à des protéines et des enzymes spécifiques,



## Trois méthodes de fabrication du verre

elles éliminent une molécule d'eau entre deux entités pour former un oxygène liant deux atomes de silicium (b). En répétant l'opération de nombreuses fois, elles fabriquent des billes de silice qui s'assemblent pour donner une frustule, et ce, à température ambiante et en deux heures environ. Le procédé sol-gel permet aussi, par polymérisation de molécules en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans étape de fusion (c). Les chimistes parlent de molécules nommées alcoxydes.

Après hydrolyse et par élimination des groupes méthyle, ils obtiennent en solution de l'acide silicique qui polymérise progressivement. Les particules intermédiaires dites colloïdales forment des sols – des solides dispersés dans une phase liquide – puis des gels – des liquides dispersés dans une phase solide. Pour la fabrication du verre, l'intermédiaire est un gel de silice hydraté qu'il suffit de chauffer à quelques centaines de degrés pour obtenir un verre poreux.



Bruno Bourgeois



© Shutterstock/Alexey Slon

**2. Le soufflage du verre** permet de façonner des objets en verre creux lors de leur fabrication. Le souffleur récupère une masse de verre liquide – nommée paraison – dans le four grâce à sa canne. D'un souffle bref et en bouchant aussitôt l'orifice de son doigt, il fait naître une bulle due à la dilatation de l'air au contact du verre chaud. Puis il souffle en continu pour que l'objet atteigne le volume souhaité.

des films minces – des revêtements – sur de nombreux supports (verres, céramiques, polymères, métaux) simplement à partir d'une solution ; on l'utilise aujourd'hui afin d'améliorer les propriétés optiques des vitrages ou des écrans cathodiques.

Avec cette voie de chimie douce, le verre est synthétisé à température ambiante par des réactions de polymérisation analogues à celles qu'on utilise pour fabriquer les polymères organiques (les matières plastiques). Chimie minérale et chimie organique s'effectuent dans les mêmes conditions. Il devient donc possible de créer des matériaux hybrides organo-minéraux, c'est-à-dire d'associer des entités minérales et des molécules organiques – voire biologiques – au sein d'un même matériau, et ce, à l'échelle moléculaire.

Les frustules de silice des diatomées présentent des architectures remarquables dont la beauté avait séduit Charles Darwin. Dans son ouvrage sur l'origine des espèces, il écrivait : « Il y a peu d'objets plus admirables que les délicates enveloppes siliceuses des diatomées. N'ont-elles donc été créées que pour que l'homme puisse les admirer ? » Non, évidemment. Ces formes, contrôlées génétiquement, ont une fonction. Elles présentent notamment une porosité – des trous entre les nanograins de silice – remarquable, en ce sens qu'elle varie du nanomètre ( $10^{-9}$  mètre) au micromètre ( $10^{-6}$  mètre). Les frustules sont ainsi perméables et permettent aux diatomées d'échanger des substances avec le milieu extérieur.

Les gisements de diatomite – une roche presque entièrement formée de diatomées – formés au fil du temps au fond des océans sont utilisés dans l'industrie pour réaliser des filtres. Et c'est en imprégnant ces sédiments poreux de nitroglycérine qu'Alfred Nobel a obtenu la dynamite.

Nombre de chimistes s'inspirent aujourd'hui des diatomées pour synthétiser des solides poreux. La porosité est contrôlée par l'utilisation d'agents organiques dits structurants autour desquels se forme le réseau solide de silice ; on élimine ensuite par chauffage ou lavage ces agents (ce qui laisse des trous dans le matériau vitreux).

Ces dernières années, on a fabriqué des solides dits mésoporeux dans lesquels des molécules qui s'organisent spon-

tanément (pour former des micelles) servent d'agents structurants. Ces solides sont utilisés dans l'industrie de la catalyse (l'ensemble des techniques qui permettent de changer la vitesse d'une réaction et de la faciliter). Et récemment, on a créé des matériaux microporeux dont la surface spécifique (la superficie réelle de la surface de l'objet par gramme de cet objet) peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme. Autrement dit, un gramme d'une telle poudre a une surface supérieure à celle d'un terrain de football ! Ces solides présentent des capacités d'adsorption des gaz importantes, c'est-à-dire qu'ils peuvent fixer de grandes quantités de molécules à l'état gazeux. On envisage de les utiliser pour stocker l'hydrogène ou le dioxyde de carbone.

De façon intéressante, on a montré que les molécules – notamment de grosses protéines – impliquées dans la production des frustules de diatomées peuvent aussi s'auto-organiser, à l'instar des micelles et des cristaux liquides. C'est pourquoi l'architecture des frustules est aussi régulière. Les chimistes ont donc copié la nature... sans le savoir. Voilà un parfait exemple des liens qui existent entre les substances du vivant et le développement de nouvelles techniques de fabrication des matériaux. Ainsi, se met en place toute une nanotechnologie dans laquelle les frustules servent de support à la réalisation de nanomatériaux.

## Les diatomées, des nanomatériaux vivants

La porosité des frustules est si régulière que certaines diatomées se comportent comme des cristaux photoniques vivants. En d'autres termes, ce sont des structures périodiques qui modifient la propagation des ondes électromagnétiques, telle la lumière. Les opales ou les ailes de papillon sont aussi des cristaux photoniques... naturels. La propagation de la lumière dans ces frustules suit des lois bien définies, de sorte qu'on pourrait les utiliser dans le domaine des communications optiques. On espère réaliser des nanolasers avec ces frustules.

Qui plus est, comme la morphologie des frustules, au sein d'une même espèce, est génétiquement contrôlée, on peut obtenir en culture des millions d'objets identiques qui permettraient de fabriquer des dispositifs nanométriques. Kenneth Sandhage, de l'Institut de technologie d'Atlanta, a même changé, par réaction avec un gaz, la composition chimique des frustules, sans en modifier la forme. Le gaz – des vapeurs de magnésium par exemple –, à quelques centaines de degrés, remplace progressivement les atomes de silicium par des atomes de magnésium pour transformer la silice en oxyde de magnésium (MgO).

Ainsi, la silice des frustules peut être transformée en des composés ayant des propriétés électroniques ou optiques intéressantes : oxyde de magnésium (MgO), oxyde de titane ( $TiO_2$ ), oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ), nitrure de bore (BN), voire un métal ou des semi-conducteurs. Ces nouveaux nanodispositifs à la porosité élevée seraient de bons capteurs pour détecter des gaz à l'état de traces dans l'atmosphère.

Si de telles approches utilisent le matériel biologique tel qu'il est formé par l'organisme vivant, d'autres techniques

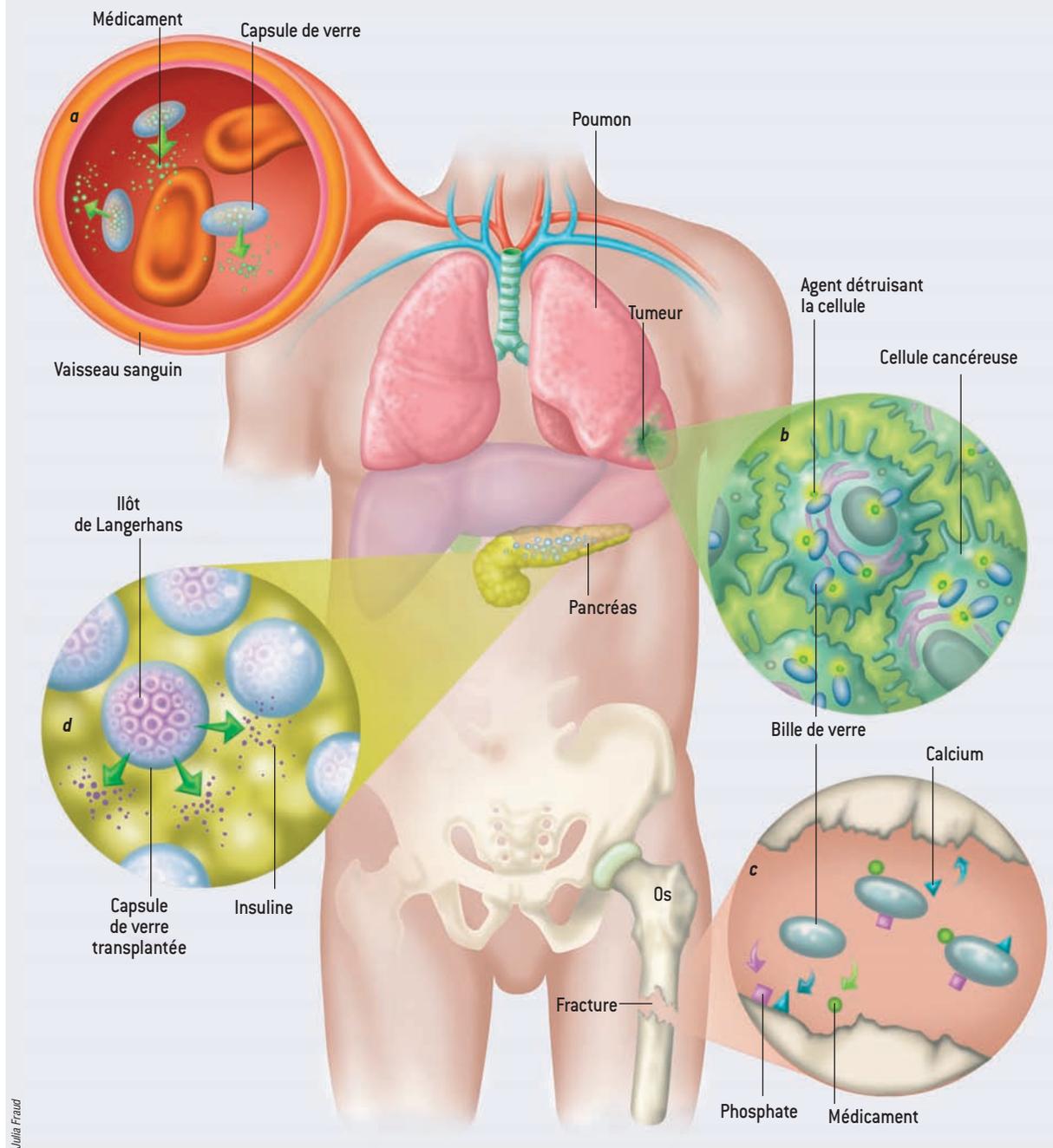
## Soignera-t-on l'homme avec du verre ?

Les capsules et les nanoparticules de verre, mises au point par chimie douce en copiant les diatomées, trouveront plusieurs applications dans le monde médical, d'autant que le verre est inerte et ne déclenche pas de réaction de rejet par un organisme. On sait déjà enfermer des médicaments dans ces capsules. Ces dernières sont petites, de sorte qu'elles peuvent circuler dans le corps. Étant donné qu'elles sont recouvertes d'une couche de verre protectrice, elles ne sont pas détruites. Et comme elles ont une porosité importante, le médicament diffuse dans l'organisme (a).

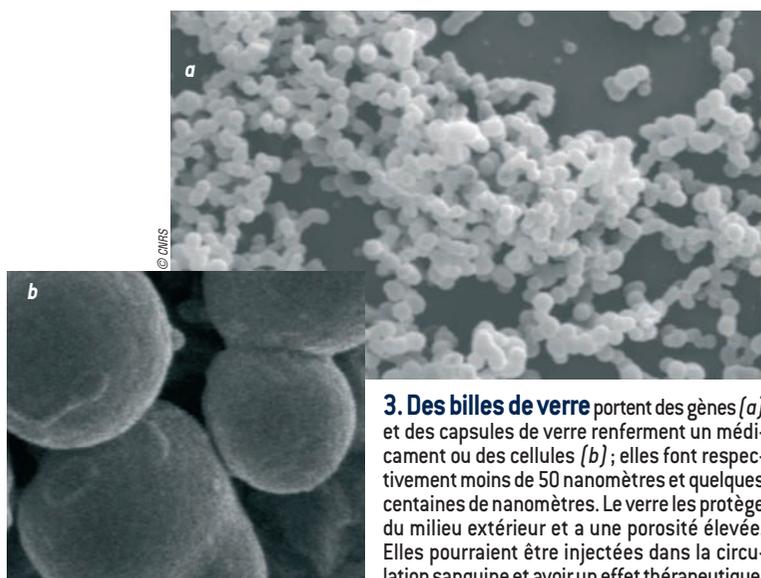
Qui plus est, une équipe a mis au point une nanoparticule qui transporte deux agents : l'un reconnaît des cellules cancéreuses, l'autre les détruit. Les billes de verre étant de taille nanométrique, elles traversent les membranes cellulaires et s'agglutinent dans les cellules cancéreuses ; puis, sous l'ac-

tion d'un paramètre extérieur (des rayons X par exemple), la molécule destructrice s'active et détruit la tumeur (b). D'autres nanoparticules portent du calcium et du phosphore – les constituants de l'os – et même des facteurs qui améliorent la croissance des os. Ainsi, injectées à l'endroit d'une fracture, elles facilitent la réparation de l'os (c).

Il est aussi possible d'insérer des cellules dans des capsules de verre. Une équipe italienne a enfermé des îlots de Langerhans, ces amas de cellules du pancréas qui sécrètent l'insuline, l'hormone de régulation de la concentration sanguine en sucre. Chez certains diabétiques, les îlots sont détruits. Les capsules bio-inspirées sont transplantées dans le pancréas et libèrent de l'insuline qui remplace celle que l'organisme malade ne produit plus (d). Cette transplantation a été réalisée chez la souris ; elle sera sans doute faite chez l'homme dans quelques années.



Julia Fraud



**3. Des billes de verre** portent des gènes (a) et des capsules de verre renferment un médicament ou des cellules (b); elles font respectivement moins de 50 nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Le verre les protège du milieu extérieur et a une porosité élevée. Elles pourraient être injectées dans la circulation sanguine et avoir un effet thérapeutique.

s'inspirent de ces mécanismes naturels pour fabriquer de nouveaux matériaux. En particulier, les matériaux hybrides biominéraux, constitués d'un polymère naturel et d'une composante minérale, forment une famille de composés inspirés par la biologie.

Plusieurs équipes fabriquent des capsules – qui renferment des médicaments ou des cellules – pour des applications médicales. Leur dimension varie d'une centaine de nanomètres, pour la libération de médicaments, à plusieurs centaines de micromètres, pour l'encapsulation cellulaire; ces dispositifs sont surtout constitués de polymères naturels, de protéines ou de polysaccharides (des polymères de sucres). Mais ils ne sont pas très stables (ils sont facilement détruits) et ont une porosité très faible (les molécules diffusent mal à travers leur paroi).

L'approche bio-inspirée consiste à déposer une couche de silice à la surface de ces capsules: cette enveloppe vitreuse reproduit le rôle protecteur de la frustule des diatomées tout en ayant une perméabilité importante. En outre, le verre étant inerte, il ne réagit pas avec des composants biologiques et ne déclenche aucune réaction de rejet. Le dépôt est possible, car les polymères de la capsule et les molécules (des protéines et des enzymes) qui contrôlent la formation de la silice des diatomées ont des structures et des fonctions similaires. Voyons deux avancées récentes de ce domaine.

## Des microcapsules de verre dans le corps

La première est la fabrication d'organes artificiels pour le traitement de maladies auto-immunes, par exemple certaines formes de diabète. En effet, ces pathologies sont dues à la destruction des cellules bêta des îlots de Langerhans du pancréas par le système immunitaire du patient. De fait, le pancréas ne sécrète plus suffisamment d'insuline, l'hormone de régulation de la concentration sanguine en sucre. Pour pallier cette difficulté, on peut insérer des îlots de cellules bêta dans des capsules dont la porosité leur permet le passage de petites molécules, telle l'insuline. Les cellules sont

isolées du reste de l'organisme, et *a fortiori* de la réaction immunitaire destructrice, car les acteurs de défense ne peuvent pas traverser la capsule vitreuse (voir l'encadré page 35).

Aujourd'hui, le procédé le plus étudié est l'utilisation de billes obtenues à partir d'un gel de polysaccharides. Mais ces capsules ne sont pas très stables mécaniquement et chimiquement, et leur porosité est difficile à contrôler. C'est pourquoi plusieurs équipes essayent de déposer une couche de silice à leur surface.

Pour favoriser la formation de la silice et assurer une liaison stable entre le polysaccharide et le verre, les chimistes ont utilisé des polymères inspirés des macromolécules des diatomées. Les capsules de polysaccharides sont notamment chargées positivement à leur surface; en solution aqueuse, des forces électrostatiques se créent entre ces charges positives et les charges négatives des précurseurs moléculaires de la silice; ainsi, le réseau amorphe de silice se forme autour de la capsule de polysaccharides (voir la figure 3).

On peut modifier la résistance et la perméabilité de ces capsules hybrides selon la structure de la couche de silice. De plus, on a montré *in vivo*, chez la souris, que ces capsules sont compatibles avec le vivant – elles sont tolérées et éliminées par l'organisme – et que les îlots de Langerhans ainsi encapsulés peuvent réguler la concentration sanguine de sucre pendant plusieurs mois.

Ces résultats encourageants montrent l'intérêt de minéraliser des matériaux polymères, en s'inspirant des structures naturelles, et suggèrent que ces diatomées artificielles représentent une nouvelle classe prometteuse de biomatériaux.

Le deuxième exemple des approches bio-inspirées est la fabrication de nanomatériaux pour la pharmacie. Dans ce domaine, l'objectif est de mettre au point des vecteurs thérapeutiques – c'est-à-dire des transporteurs de médicaments – dont la taille et les propriétés sont compatibles avec leur circulation dans le sang.

Plusieurs nanomatériaux en polymères ont déjà été développés. Toutefois, quand des objets sont de dimension nanométrique, leur aire de contact avec l'environnement est importante, de sorte qu'ils se dissolvent rapidement: le principe actif qu'ils renferment est libéré trop vite. C'est pourquoi il est d'usage de stabiliser le polymère avec des agents organiques dits réticulants (qui forment des ponts entre certains atomes et consolident donc le matériau). Mais les réticulants pourraient réagir avec des composants organiques de l'organisme humain comme ils le font avec ceux de la capsule; leur utilisation en médecine est donc risquée.

Désormais, on peut substituer les réticulants par le dépôt d'une couche de silice. Les résultats les plus intéressants concernent des nanoparticules de gélatine – une protéine animale –, qui libéreraient des médicaments dans l'organisme. Dans ce cas, la couche de silice consolide les nanomatériaux sur plusieurs jours à 37 °C (la température du corps humain), alors que les particules de gélatine seules se dégradent en quelques secondes dans les mêmes conditions. De surcroît, ces particules hybrides peuvent être incorporées, puis dégradées par des cellules humaines, un premier pas vers la démonstration de leur biocompatibilité.

Paras Prasad, à l'Université de Buffalo aux États-Unis, a montré qu'on pouvait utiliser des nanoparticules de silice pour traiter des cancers. Ces billes de 20 à 50 nanomètres de

diamètre portent deux agents; l'un reconnaît les cellules cancéreuses (ces molécules de « ciblage » des tumeurs sont actuellement en cours de développement), l'autre les détruit.

Après injection dans la circulation sanguine, les nanoparticules, suffisamment petites pour traverser la membrane des cellules, viennent s'accumuler dans les cellules cancéreuses (d'autant que la vascularisation d'une tumeur est plus importante). On applique alors un signal extérieur qui excite l'agent détruisant la cellule. Cet agent peut être photosensible, c'est-à-dire qu'un rayonnement externe (laser ou rayons X) engendre la formation de radicaux libres toxiques; il peut aussi être magnétique, de sorte que sous l'action d'un champ extérieur, il provoque un échauffement local. Dans les deux cas, la cellule cancéreuse est détruite.

## Transporter des médicaments et traiter des tumeurs

Les nanoparticules de silice peuvent aussi porter des gènes; on les injecterait alors directement dans des cellules où les gènes qu'elles véhiculent exerceraient leur effet thérapeutique. À l'instar des virus « inoffensifs » qui insèrent des gènes dans certaines cellules du corps, les nanobilles de verre seraient de « bons » vecteurs de gènes, de surcroît bien tolérées par l'organisme.

Toutes ces techniques bio-inspirées se déroulent dans des conditions similaires à la formation de la silice chez les diatomées; notamment, elles ne nécessitent pas l'utilisation de réactifs ni de solvants organiques. Ces approches de chimie douce inspirées des matériaux biologiques ouvrent de larges perspectives dans le domaine d'une chimie « verte », en accord avec les recherches actuelles qui consistent à trouver de nouveaux procédés compatibles avec le développement durable.

Des molécules organiques, des enzymes, des cellules, des médicaments, des métaux peuvent être enfermés dans des capsules « sols-gels ». Ces matériaux servent de support et d'enveloppe protectrice aux substances insérées qui conservent alors leur activité biologique ou physique. La capsule de verre des diatomées inspire les chimistes, les physiciens et les biologistes d'aujourd'hui; reste à observer davantage le monde du vivant pour y trouver d'autres procédés durables.

**Jacques LIVAGE** est professeur au Collège de France à Paris, titulaire de la chaire de chimie de la matière condensée. **Thibaud CORADIN**, directeur de recherche au CNRS, est responsable d'équipe dans le Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, à l'Université Pierre et Marie Curie.

T. QIN et al., *Photoluminescence of silica nanostructures from bio-reactor culture of marine diatom Nitzschia frustulum*, in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, pp. 2392-2398, mai 2008.

Z. BAO et al., *Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas*, in *Nature*, vol. 446, pp. 172-175, mars 2007.

D. AVNIR, T. CORADIN, O. LEVC et J. LIVAGE, *Recent bio-applications of sol-gel materials*, in *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 1013-1030, 2006.

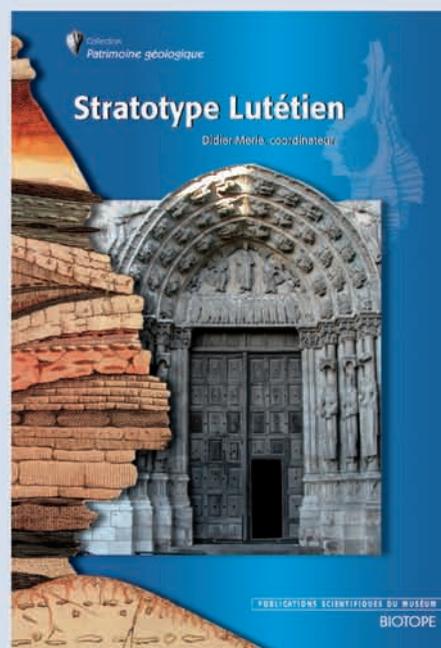
C. HAMM et al., *Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection*, in *Nature*, vol. 421, pp. 841-843, février 2003.



MUSÉUM NATIONAL  
D'HISTOIRE NATURELLE

## Nouvelle collection Patrimoine géologique

Le Muséum national d'Histoire naturelle et Biotope présentent le premier volume de la collection **Patrimoine géologique**. Une quarantaine d'ouvrages sont prévus dans les prochaines années présentant chaque stratotype au public.



ISBN MNHN : 978-2-85653-619-3 • 288 p. • 35 € TTC  
ISBN Biotope : 978-2-914817-29-5

### Stratotype Lutétien

Didier Merle (ed.)

Le Lutétien est un étage internationalement reconnu et mondialement renommé. Les fossiles qu'on y trouve, les monuments fabriqués à partir des roches datant de cette époque et les personnages qui s'y sont intéressés justifient cette célébrité.

Bien documenté, richement illustré, agréable à parcourir, cet ouvrage constitue une véritable synthèse des connaissances acquises sur le Lutétien à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle, utile tant au profane, qu'à l'amateur, l'étudiant ou le professionnel.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES DU MUSÉUM

### Commandes et renseignements :

Muséum national d'Histoire naturelle  
Publications Scientifiques

Case postale 39 • 57 rue Cuvier • 75231 Paris cedex 05  
Tél. : 01 40 79 48 05 • Fax : 01 40 79 38 40  
diff.pub@mnhn.fr • www.mnhn.fr