
Modèles de structure des parois ligno-cellulosiques et leurs réactivités

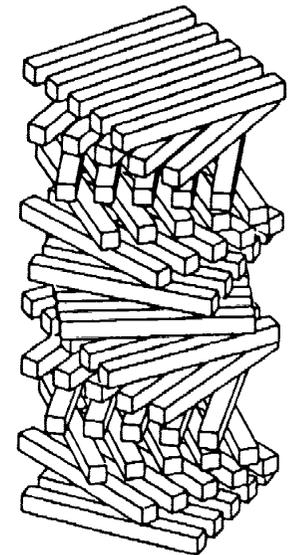
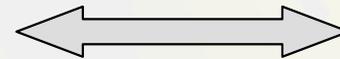
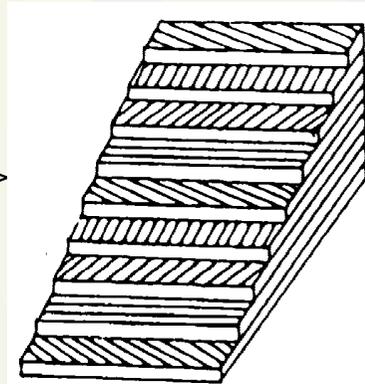
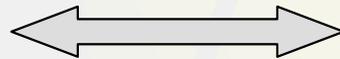
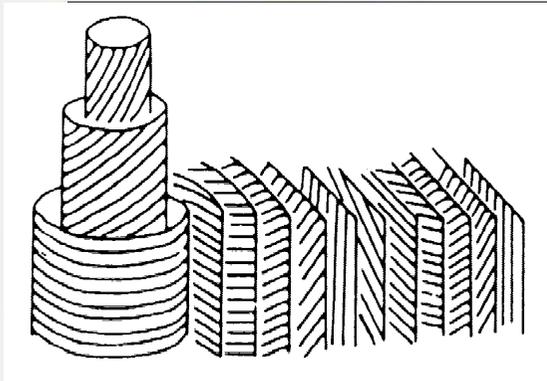
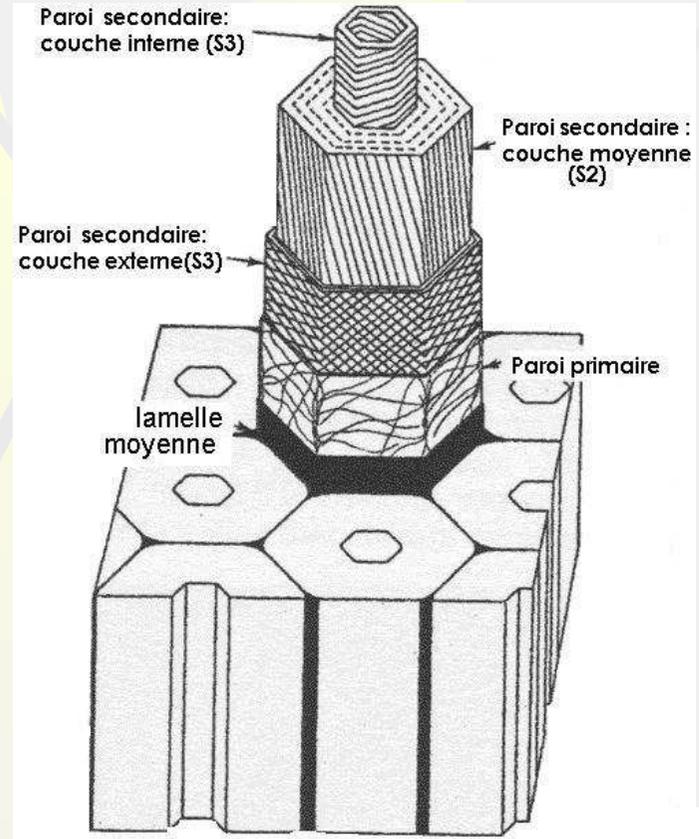
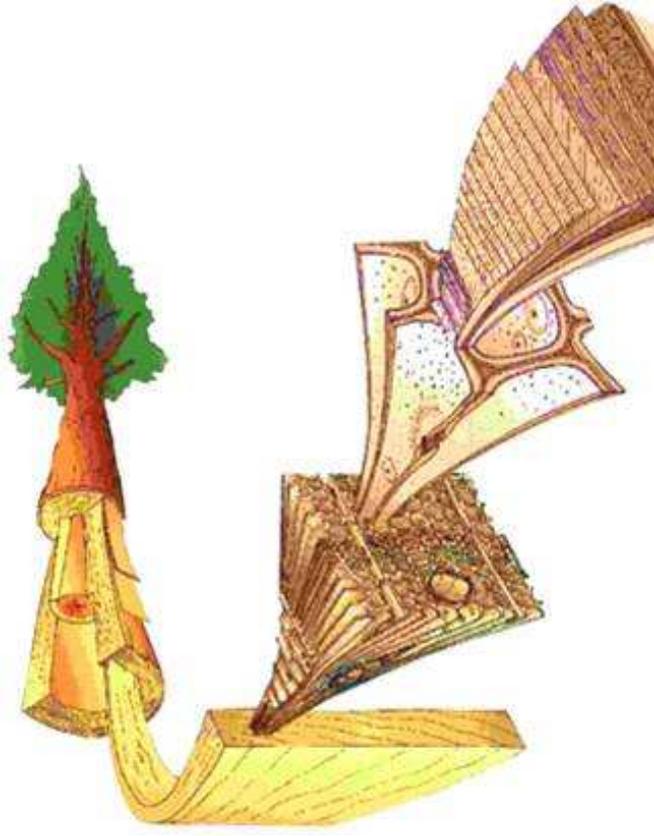
Y. HABIBI, V. AGUIÉ, L. FOULON et R. DOUILLARD

*UMR FARE INRA/URCA, Reims
Équipe Parois végétales et Matériaux Fibreux*

Plan

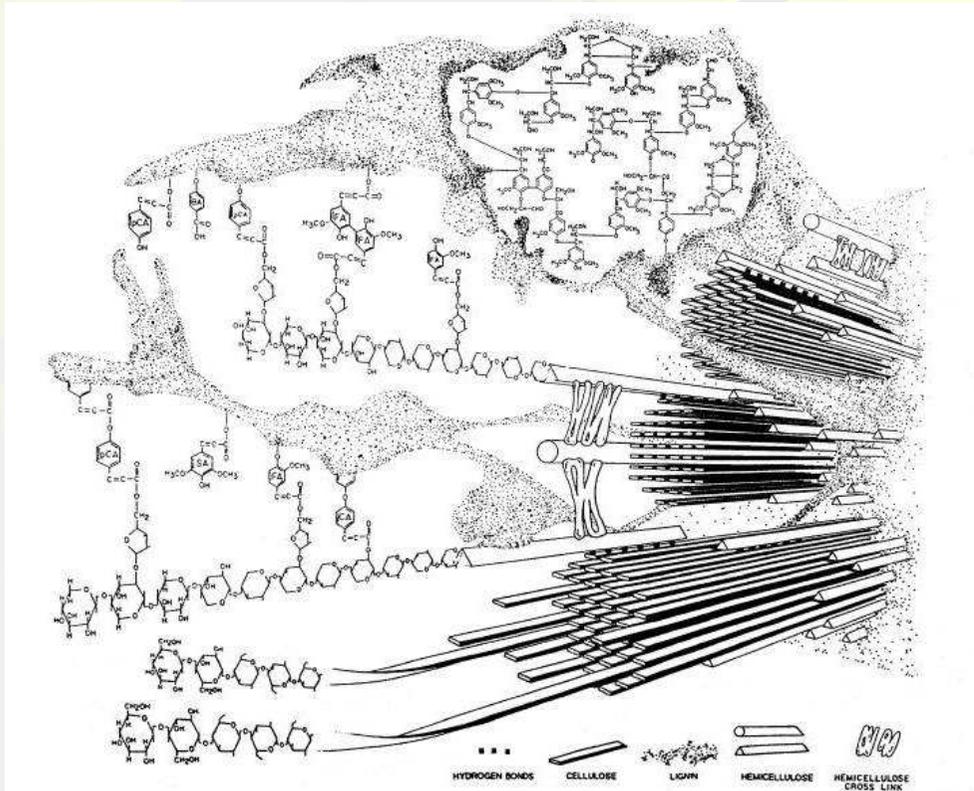
1. Généralités : paroi végétale; composition et ultrastructure
2. Objectif: Modélisation de la paroi
3. Modèles moléculaires existants
4. Méthodologies mises en œuvre: Langmuir-Blodgett, champs magnétique et/ou électrique
5. Perspectives
6. Collaborations

La paroi végétale



= système multistratifié et multiaxial

composition de la paroi végétale



Composition variable: espèce, âge, type cellulaire:

- 60-80% cellulose
- 10-30% hémicelluloses:
 - Arabino-glucurono-xylanes (graminées)
 - Galacto-gluco-mannanes (conifères)
 - Glucurono-xylanes (feuillus)
- 10 – 30% lignines
- 1-2% protéines

Organisation des hémicelluloses, lignines et cellulose dans la paroi?

- Nombreuses interfaces entre microfibrilles/dispersion de chaînes d'hémicelluloses et/ou lignines

= interface solide multi-facettes/dispersion confinée.

- Contributions ? Sur la cohésion entre couches, sur la perméabilité à l'eau et leurs réactivités vis-à-vis des agents chimiques et des enzymes ?

Objectif

Surface de cellulose en monocouches orientées:

- ⇒ Substrat modèle
- ⇒ Étalonnage (composition, géométrie) des propriétés de surface (adhésion, mouillage)
- ⇒ Interactions avec d'autres macromolécules de la paroi
- ⇒ Forces d'adhésion ou de cohésion entre monocouches
- ⇒ Perméabilité à l'eau
- ⇒ Réactivités chimique et enzymatique

en comparaison avec des surfaces de cellulose non orientées / amorphes

Modèles moléculaires existants

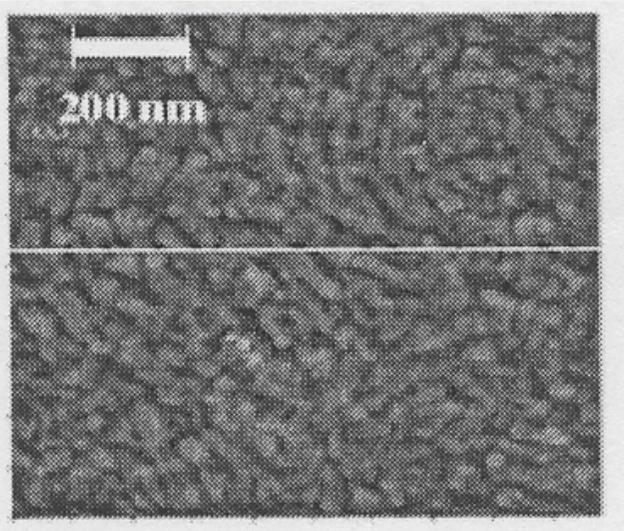
Dérivés de cellulose: TMSC

Cellulose solubilisée dans NMMO ou DMAc/LiCl

Techniques:

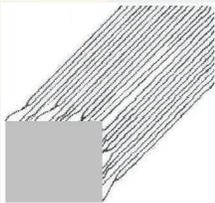
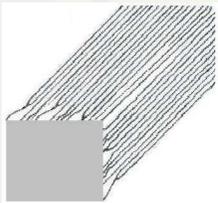
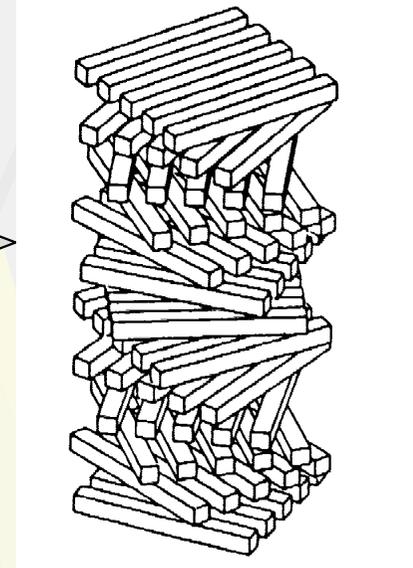
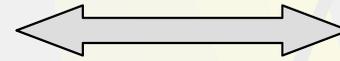
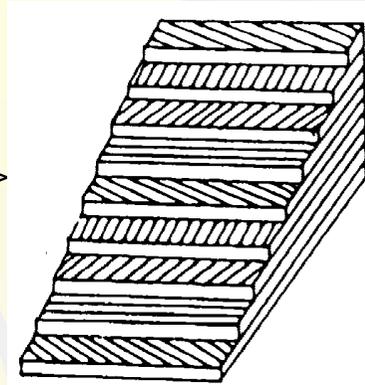
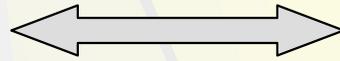
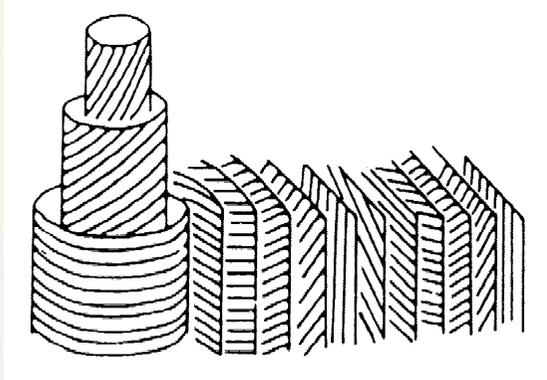
- ✓ La tournette (spin-coating)
- ✓ Langmuir-Blodgett
- ✓ Étalement sur des surfaces

- Destruction de la morphologie (aucune structure fibrillaire)
- Perte de la cristallinité (Cellulose régénérée) ou Cellulose II

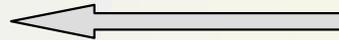


TMSC / SC
(Kontturi et al. 2003)

Nanocristaux de cellulose

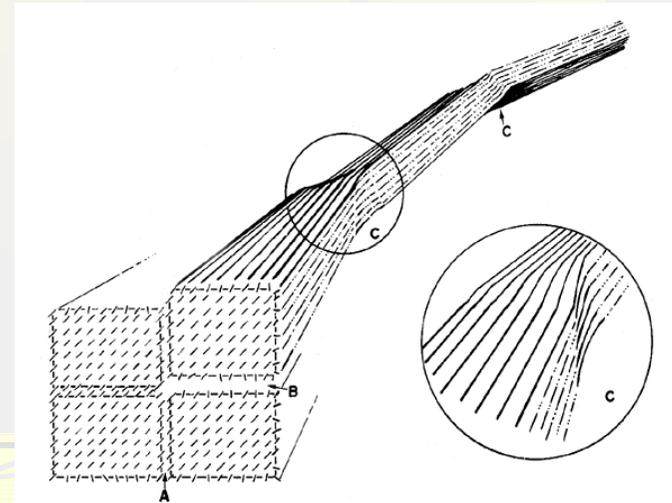


Hydrolyse acide



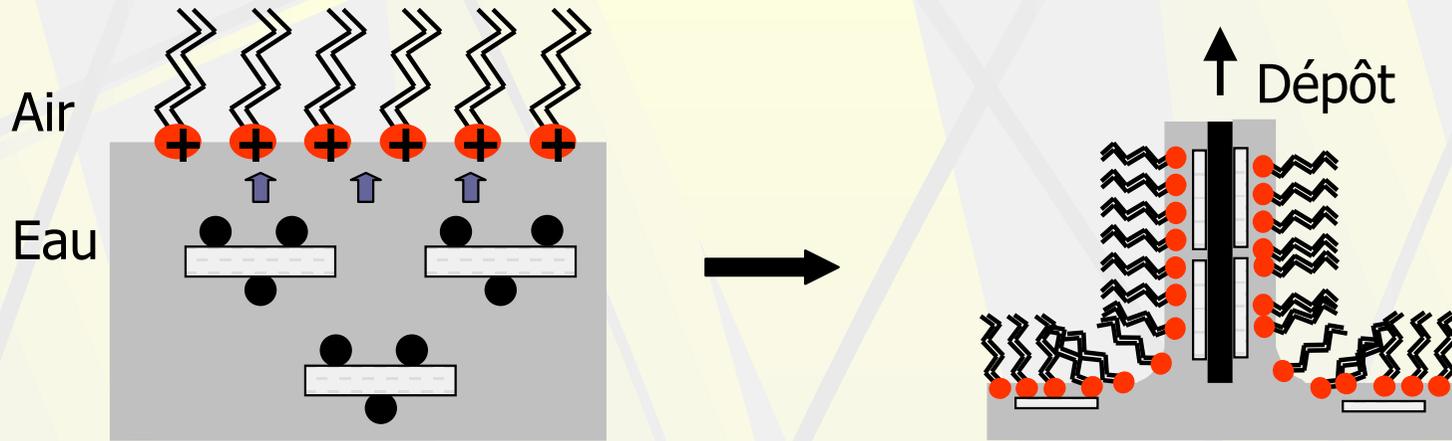
0,3 à 2 μm
3 à 25 nm

Tuniciers: $\varnothing \sim 80-150 \text{ \AA}$ et $L \sim 1-2 \mu\text{m}$
Ramie: $\varnothing \sim 60-80 \text{ \AA}$ et 150-250 nm

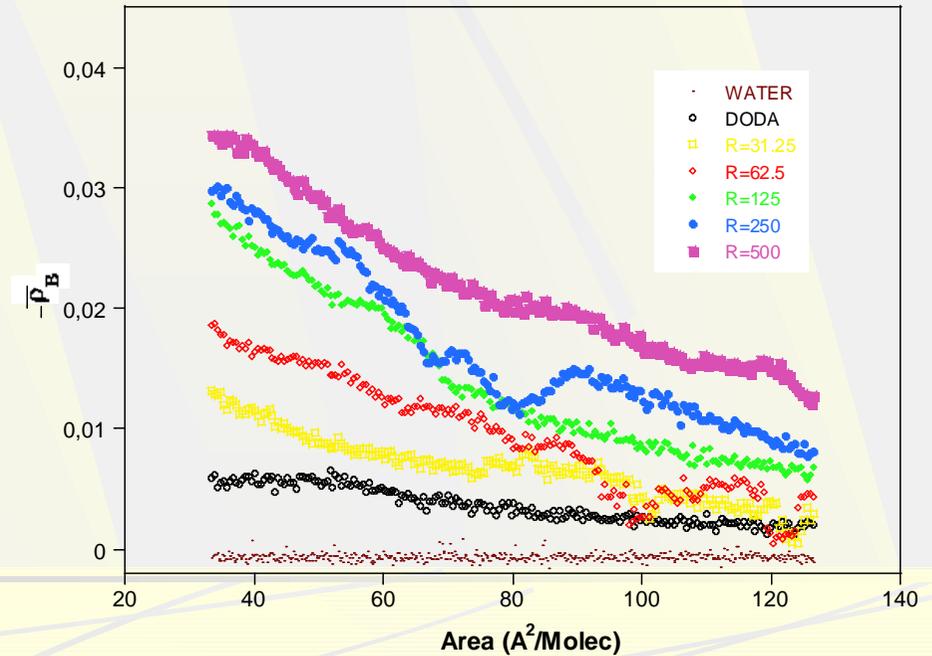
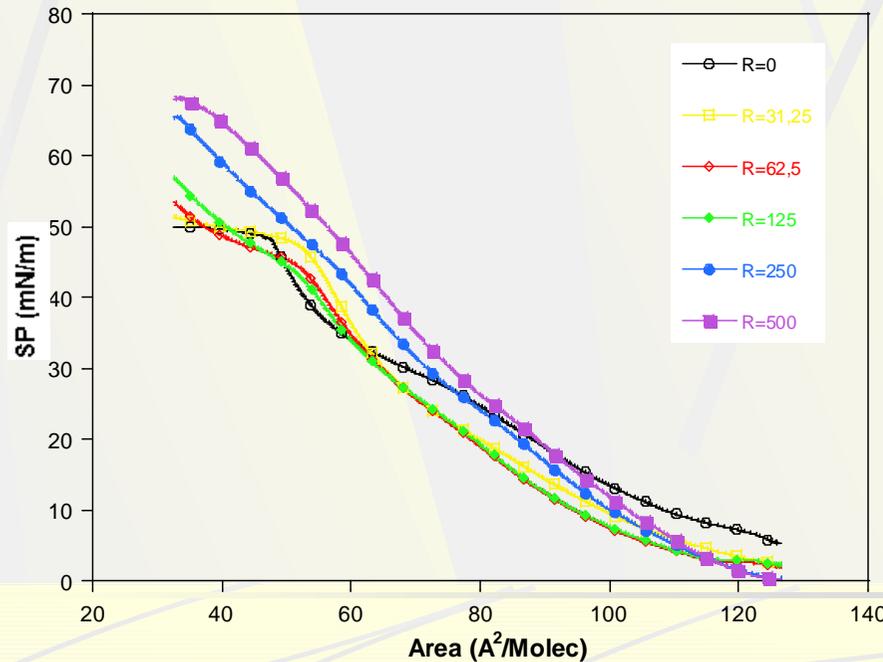


Méthode de Langmuir-Blodgett

Principe: en présence d'un surfactant cationique (DODA)

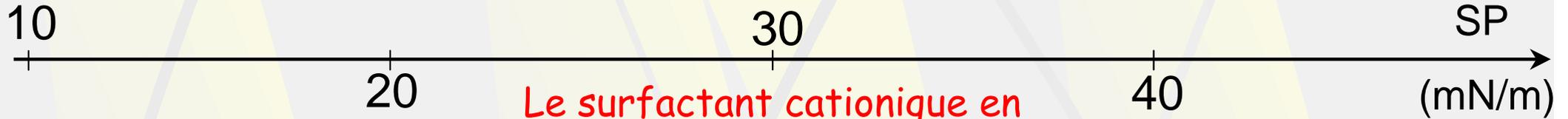
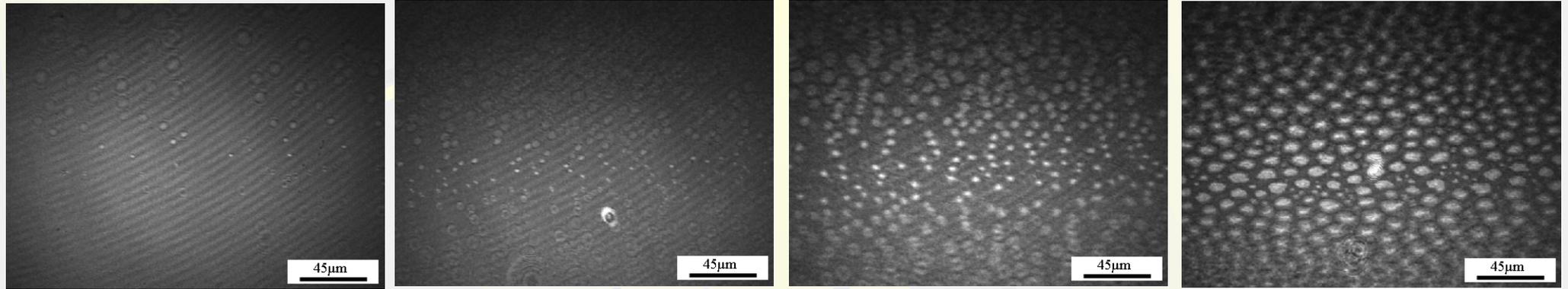


Isothermes

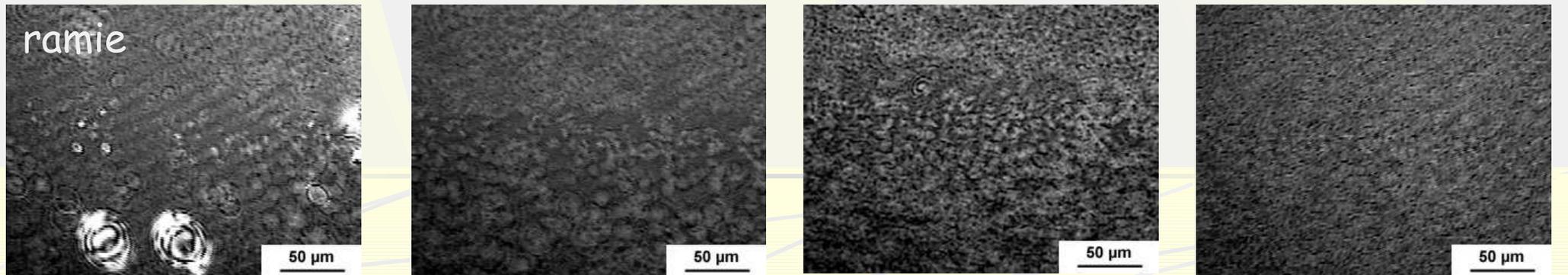
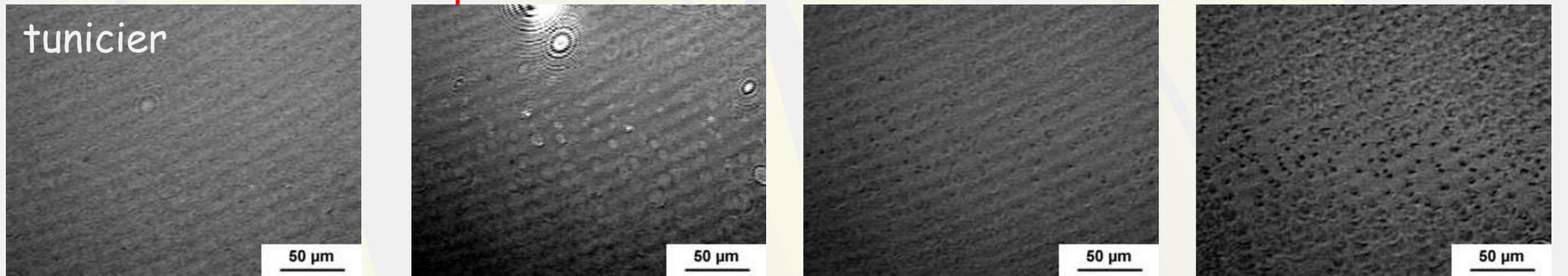


Microscopie à l'angle de Brewster

Le surfactant cationique seul



Le surfactant cationique en présence des whiskers de cellulose



Air/liquide interface - Ellipsométrie (π_{collapse})

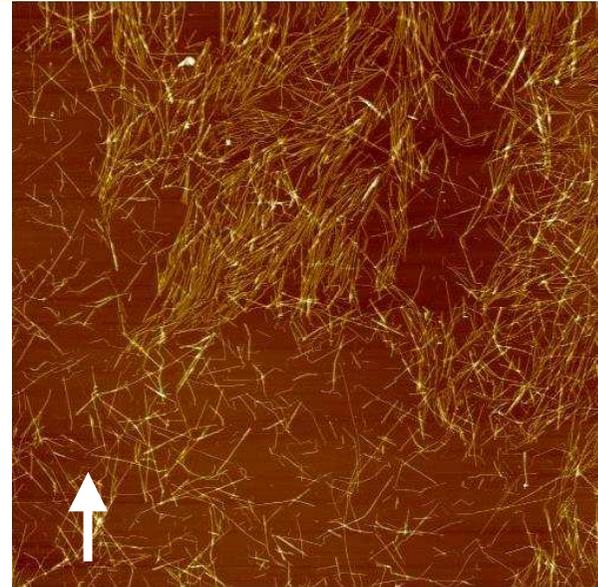
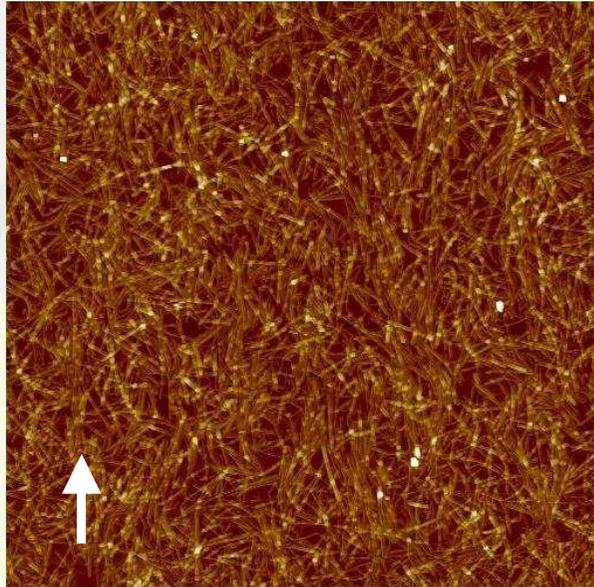
Echantillon	n_{couche}	n_{substrat}	Epaisseur (Å)
DODA	1.473	1.333	19.5
Whiskers de tunicier/DODA:			
R= 31.25	1.374	1.333	110
R=62.5	1.383	1.334	110
R=125	1.464	1.338	110
R=250	1.512	1.341	110
R=500	1.536	1.343	110
Whiskers de ramie/DODA:			
R= 31.25	1.394	1.335	90
R=62.5	1.430	1.336	90
R=125	1.492	1.340	90
R=250	1.506	1.341	90
R=500	1.518	1.341	90

Estimations selon 1 couche homogène
 $0.022 < \chi^2 < 0.050$

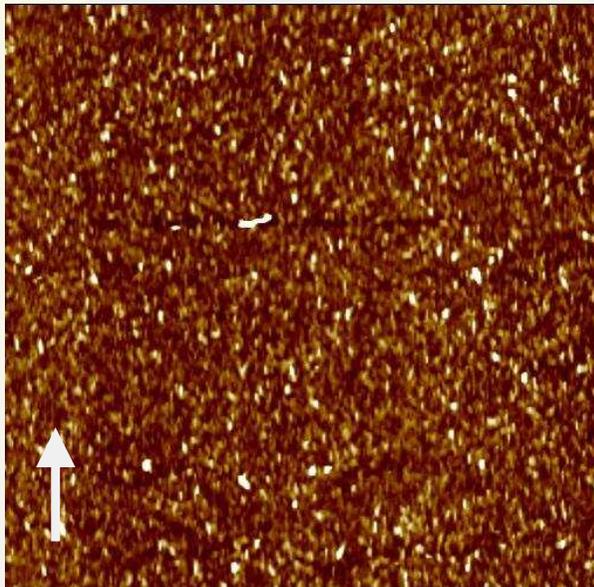
Tunicier: $\emptyset \sim 80\text{-}150 \text{ \AA}$ et $L \sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$
 Ramie: $\emptyset \sim 60\text{-}80 \text{ \AA}$ et $150\text{-}250 \text{ nm}$

AFM-monocouche de whiskers

tunicier
(30 μm \times 30 μm)



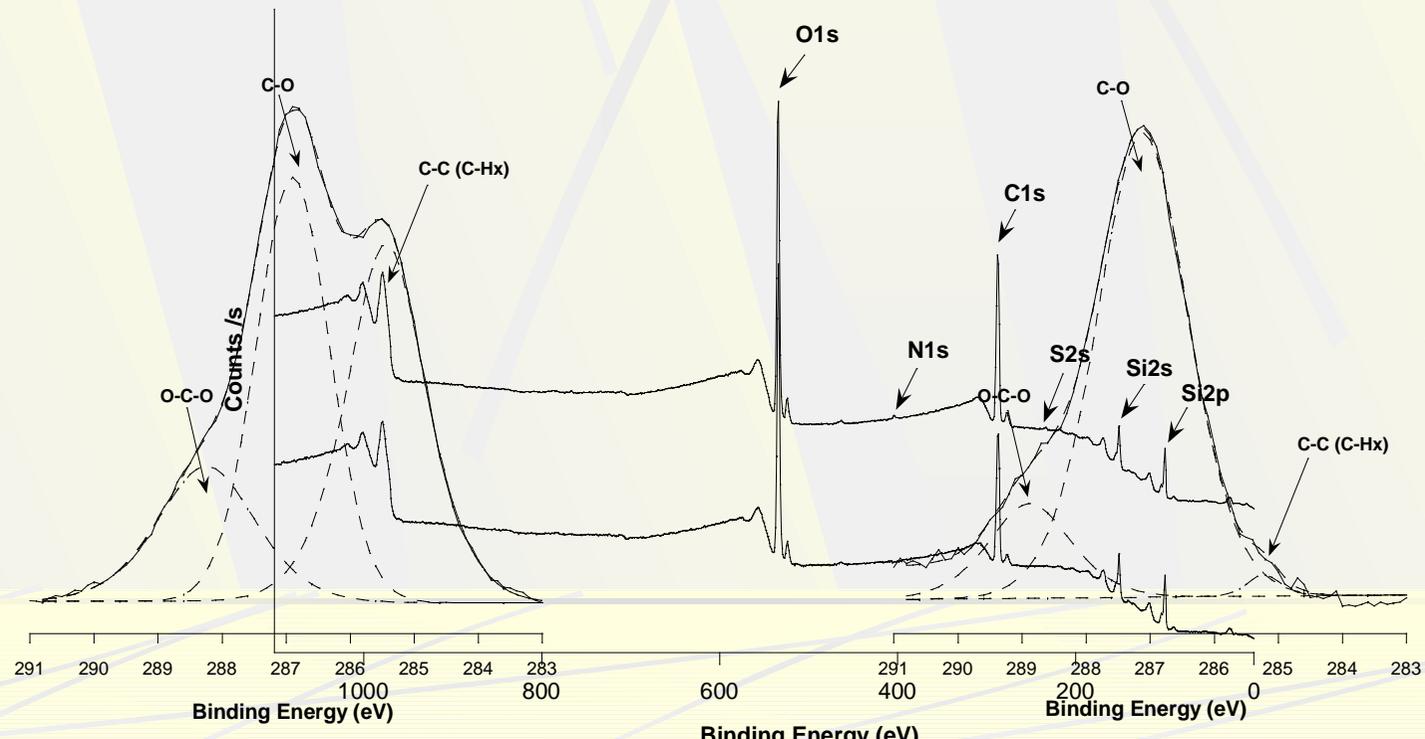
ramie
(15 μm \times 15 μm)



Tunicier: \varnothing \sim 80-150 \AA et $L \sim$ 1-2 μm
Ramie: \varnothing \sim 60-80 \AA et 150-250 nm

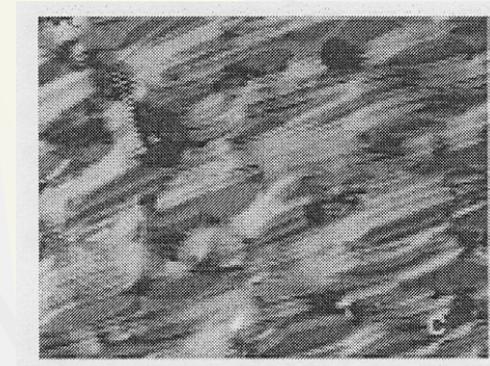
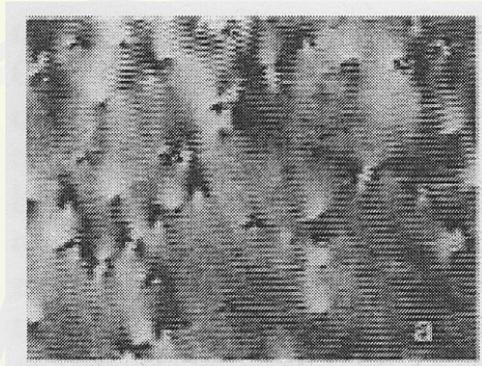
Ellipsométrie - XPS - monocouche de whiskers

Sample	n_{couche}	Epaisseur (Å)
SiO₂	1.458	20 ± 1
tunicien:		
Avant traitement	1.502	101 ± 3
Après traitement	1.514	93 ± 3
Ramie:		
Avant traitement	1.500	78 ± 3
Après traitement	1.512	70 ± 3

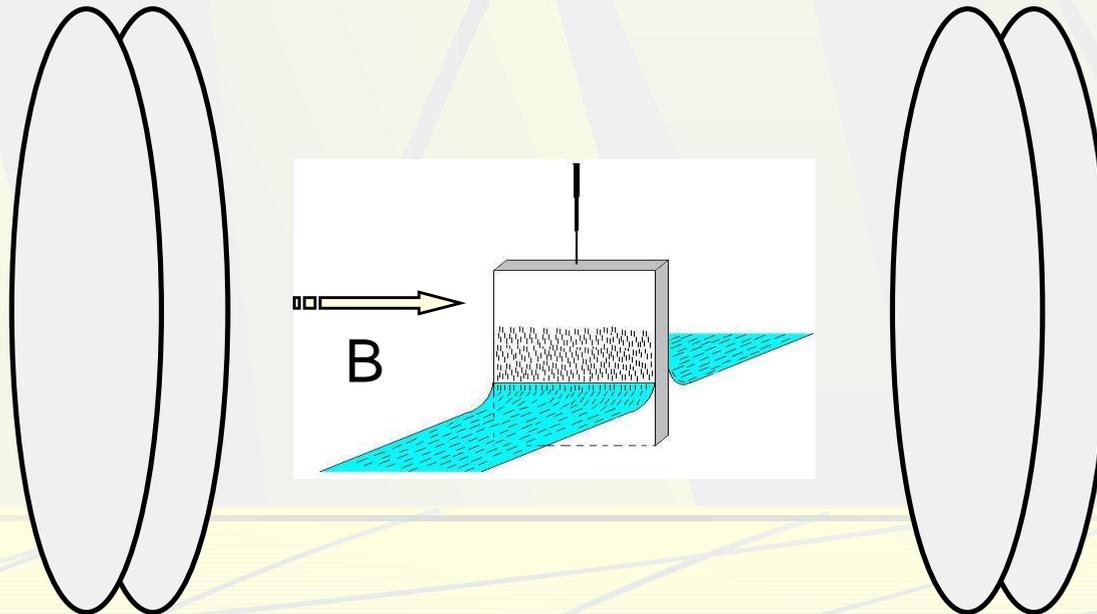


Langmuir-Blodgett sous Champ Electro magnétique

Whiskers de cellulose en suspension soumis à un champ électro-magnétique
Dong and Gray 1997, Revol and Chanzy, 1994



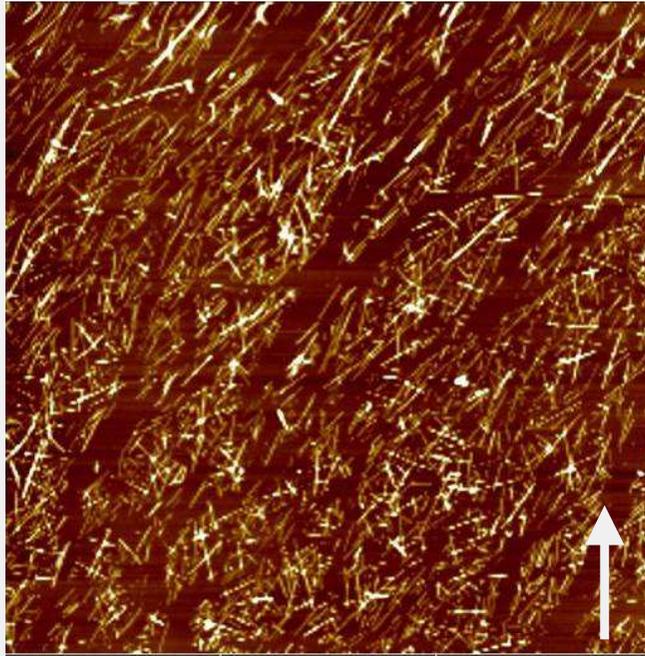
Optimiser l'orientation des whiskers \Rightarrow LB sous champ B:



Langmuir-Blodgett sous Champ Electro magnétique

tunicin

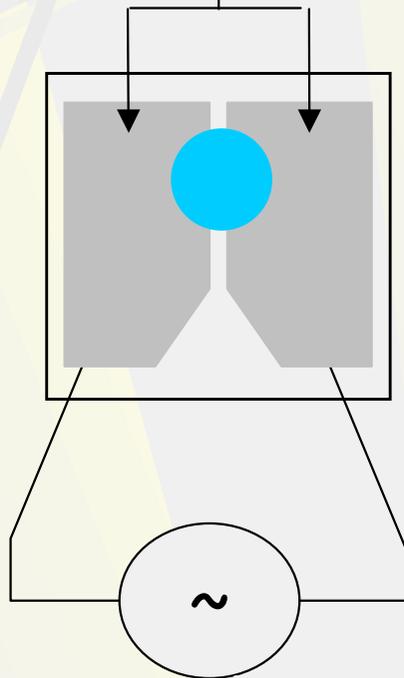
(30 μm x 30 μm)
(sous 1T pendant 2h)



En cours d'optimisation...

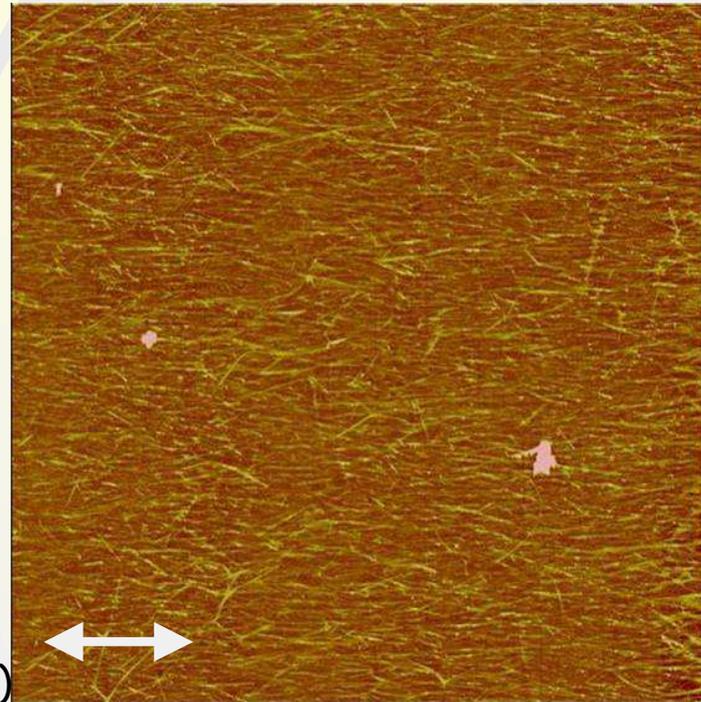
Dépôt sous Champ Electrique

Electrodes en Pt/Au avec
différents entrefers



Générateur
(F(Hz), A (V))

tunicin
(20 μm x 20 μm)



Perspectives

- ↪ Optimiser, en combinant, les différentes voies
- ↪ Caractériser les surfaces orientées (diffraction des RX,...)
- ↪ Étudier leurs propriétés de surface
- ↪ Étudier les interactions entre des hémicelluloses, lignines et d'autres molécules et ces monocouches orientées de cellulose
- ↪ Étudier la réactivité enzymatique de ces substrats modèles
- ↪ etc...

Principales collaborations scientifiques

- ↳ Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures (URCA, Reims)
- ↳ Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie **IEMN**, CNRS-Villeneuve d'Ascq
- ↳ Laboratoire de Dynamique des Transferts aux Interfaces (URCA, Reims)
- ↳ Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales **CERMAV**, Grenoble
- ↳ Laboratoire des surfaces moléculaires organisées ENS, Paris