



HAL
open science

Modèles de structure des parois ligno-cellulosiques et leurs réactivités

Youssef Habibi, Véronique Aguié-Béghin, Laurence Foulon, Roger Douillard

► **To cite this version:**

Youssef Habibi, Véronique Aguié-Béghin, Laurence Foulon, Roger Douillard. Modèles de structure des parois ligno-cellulosiques et leurs réactivités. GDR Les assemblages des Molécules Végétales., Dec 2006, Lille, France. hal-02813078

HAL Id: hal-02813078

<https://hal.inrae.fr/hal-02813078>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Modèles de structure des parois ligno-cellulosiques et leurs réactivités

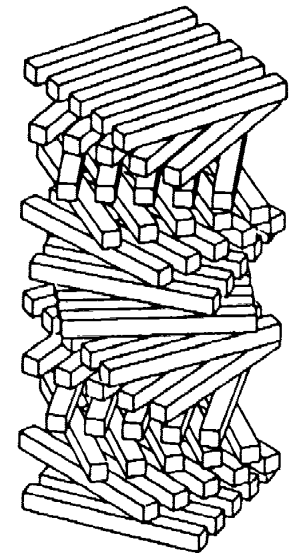
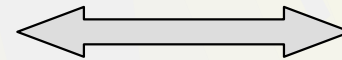
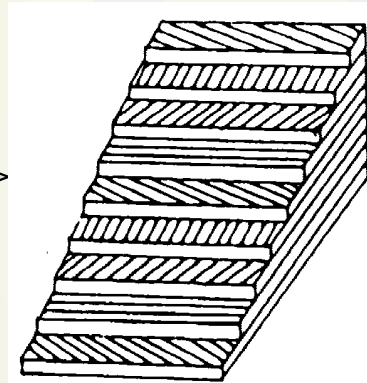
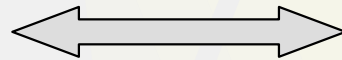
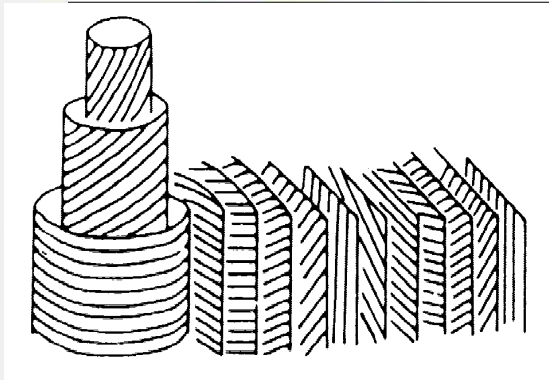
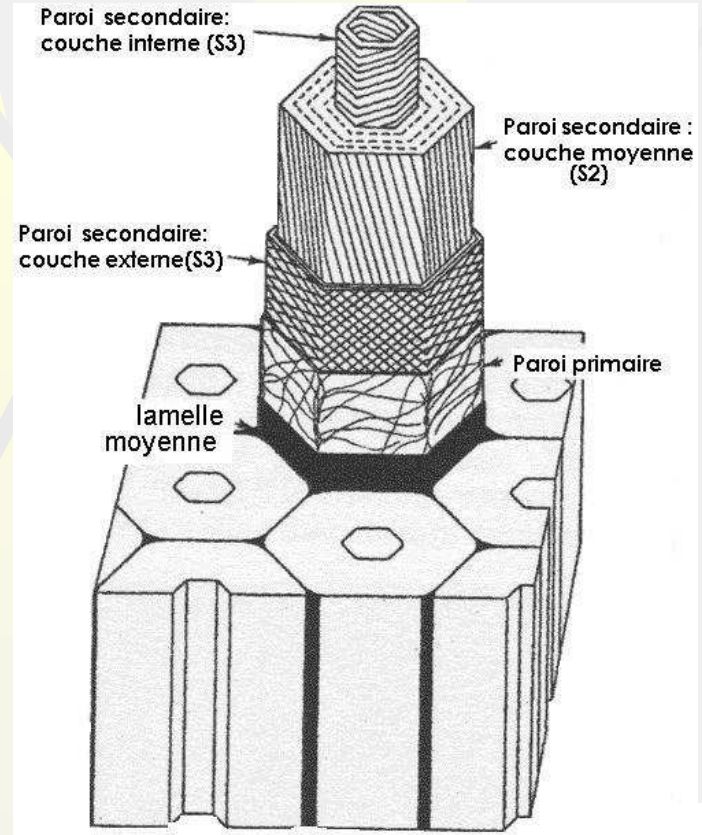
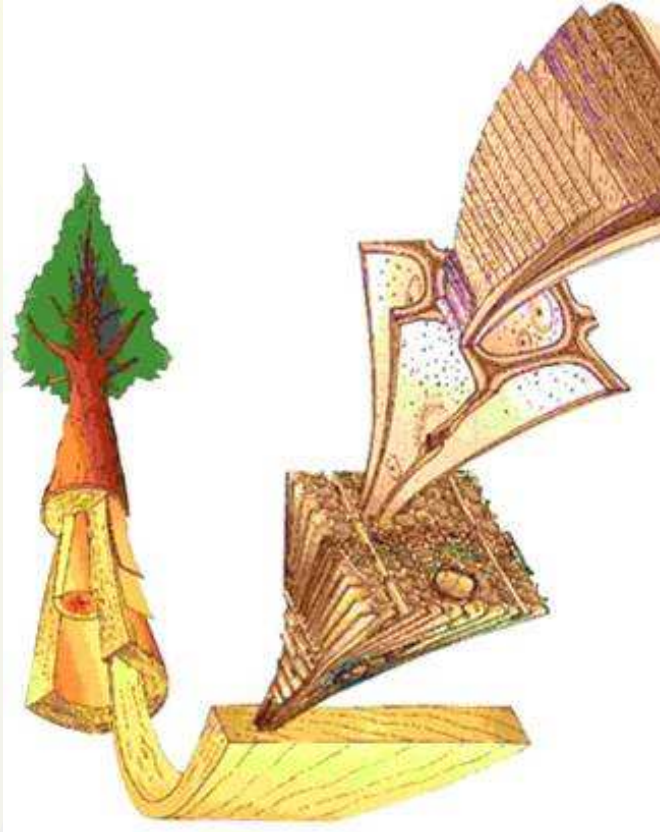
Y. HABIBI, V. AGUIÉ, L. FOULON et R. DOUILLARD

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

Plan

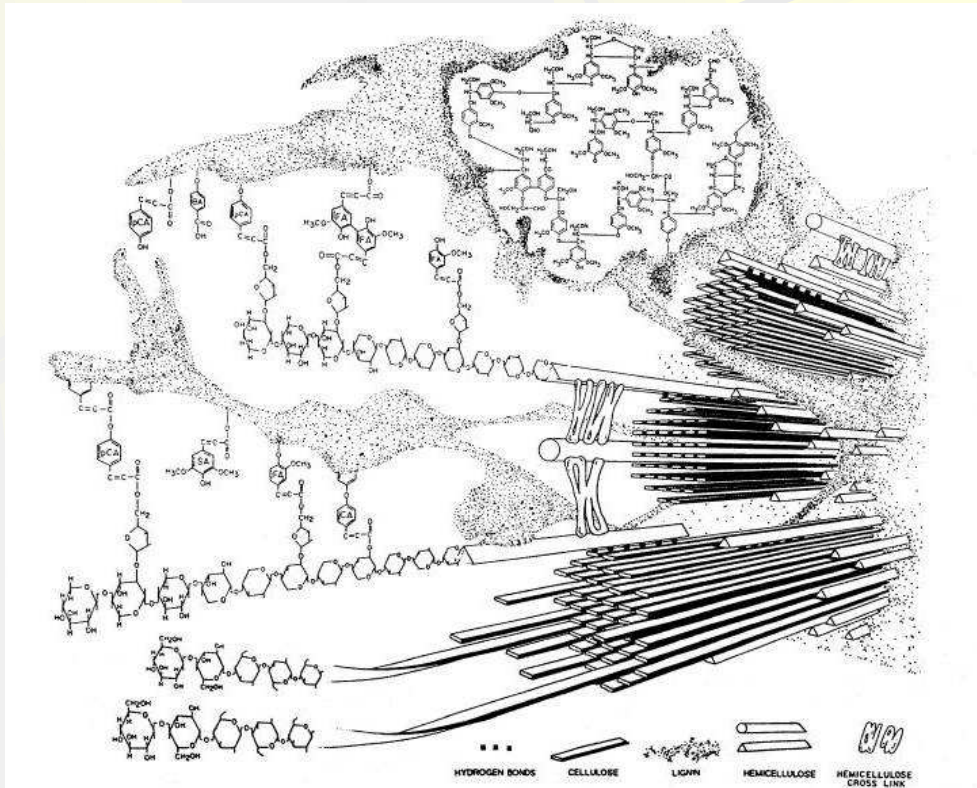
1. Généralités : paroi végétale; composition et ultrastructure
2. Objectif: Modélisation de la paroi
3. Modèles moléculaires existants
4. Méthodologies mises en œuvre: Langmuir-Blodgett, champs magnétique et/ou électrique
5. Perspectives
6. Collaborations

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

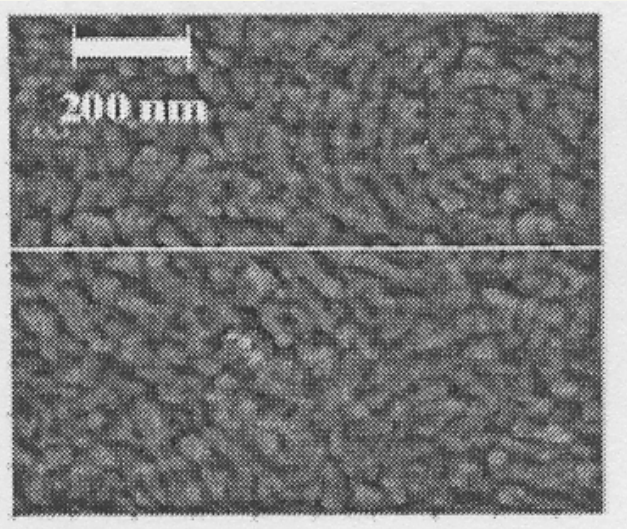
Dérivés de cellulose: TMSC

Cellulose solubilisée dans NMMO ou DMAc/LiCl

Techniques:

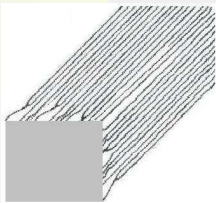
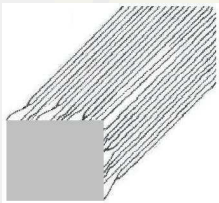
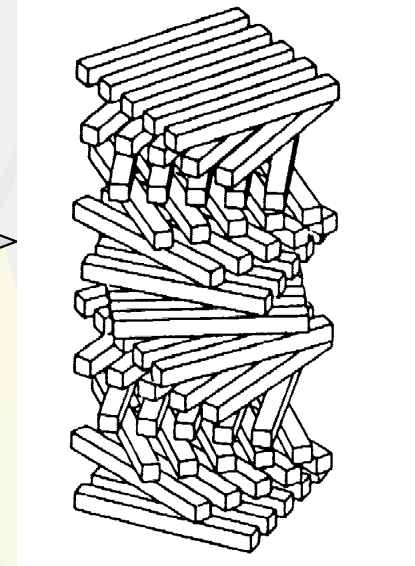
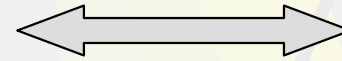
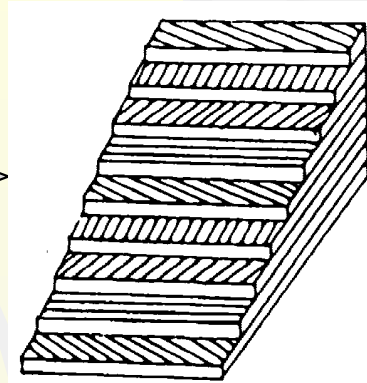
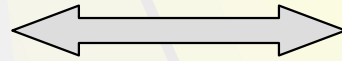
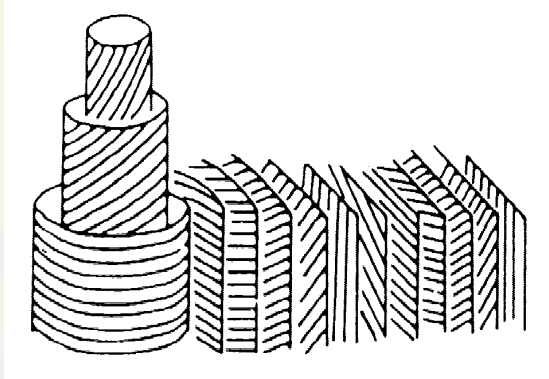
- ✓ La tournette (spin-coating)
- ✓ Langmuir-Blodgett
- ✓ Étalement sur des surfaces

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

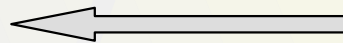


TMSC / SC
(Kontturi et al. 2003)

Nanocristaux de cellulose

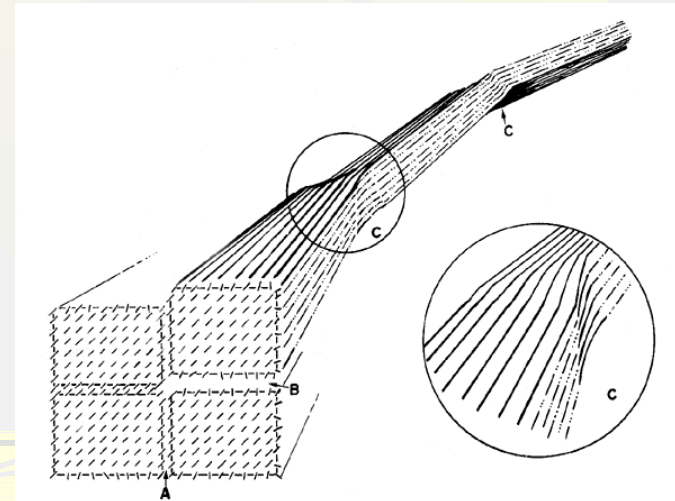


Hydrolyse acide



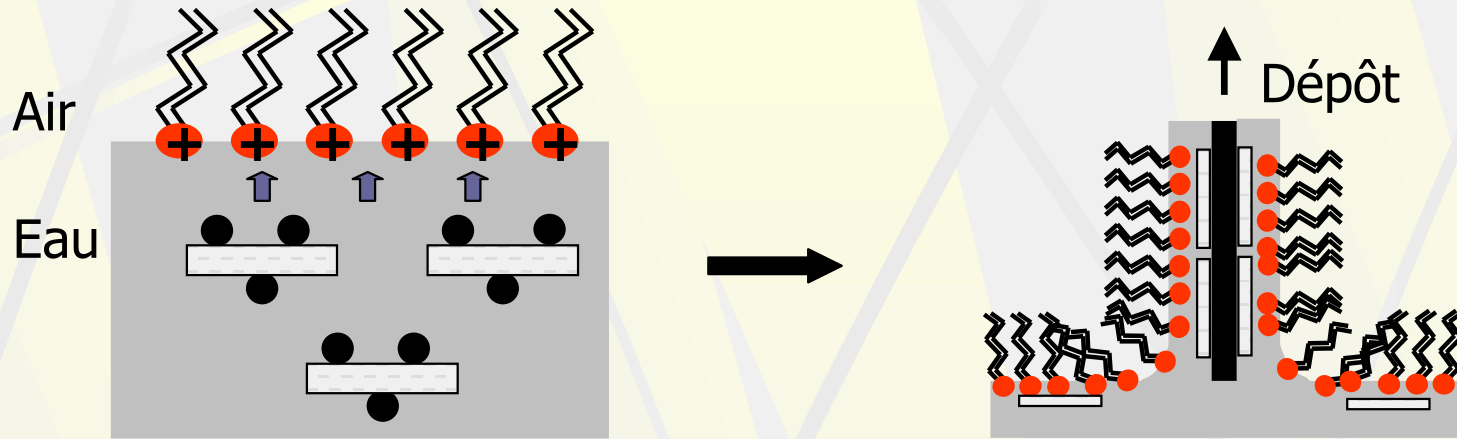
0,3 à 2 μm
3 à 25 nm

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

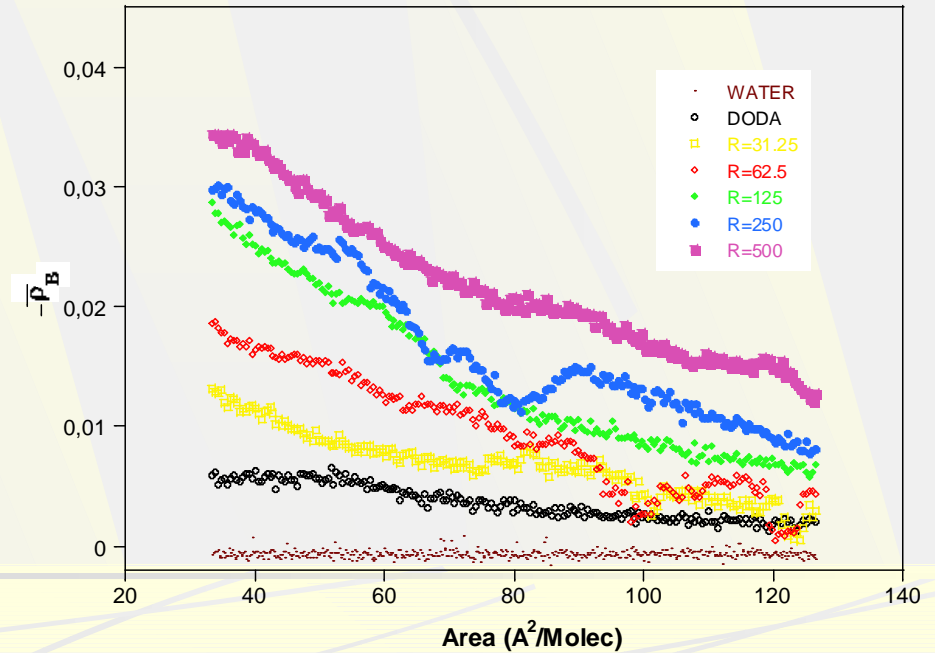
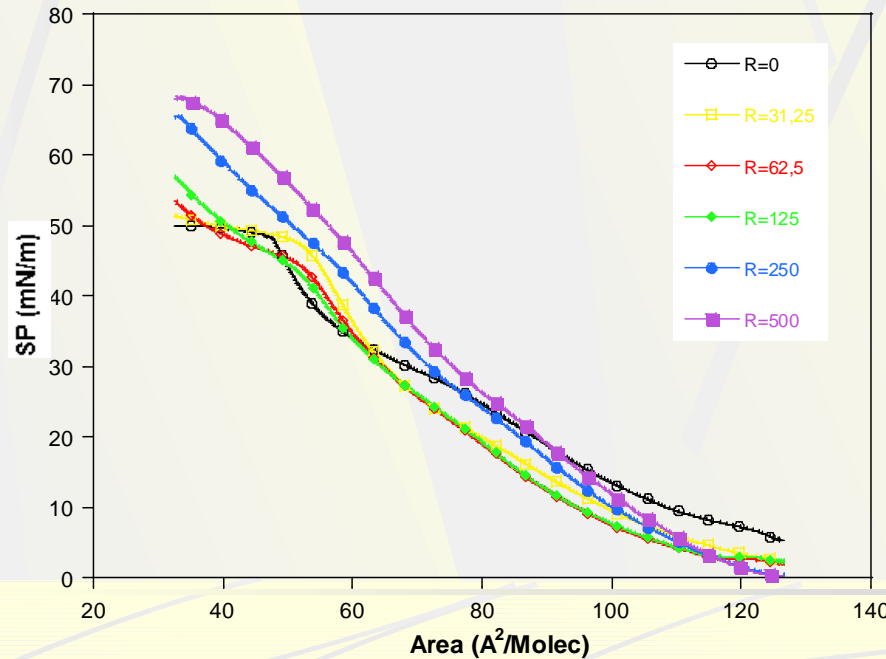


Méthode de Langmuir-Blodgett

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

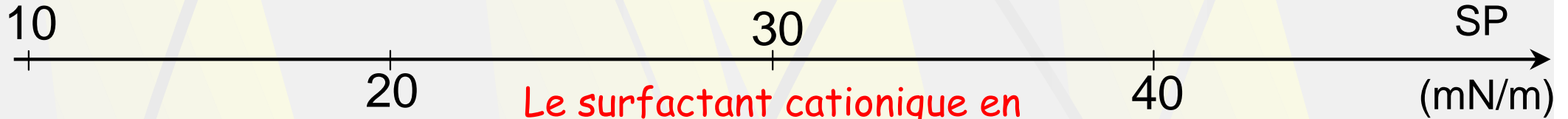
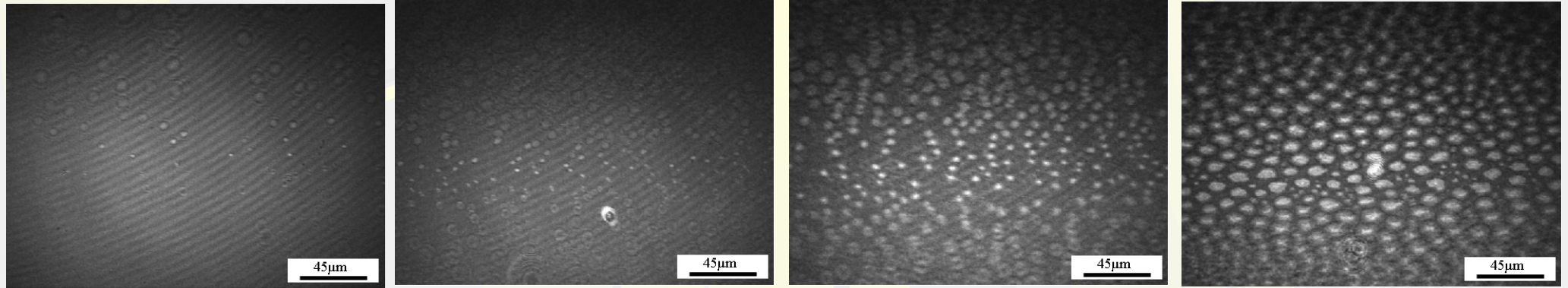


Isothermes

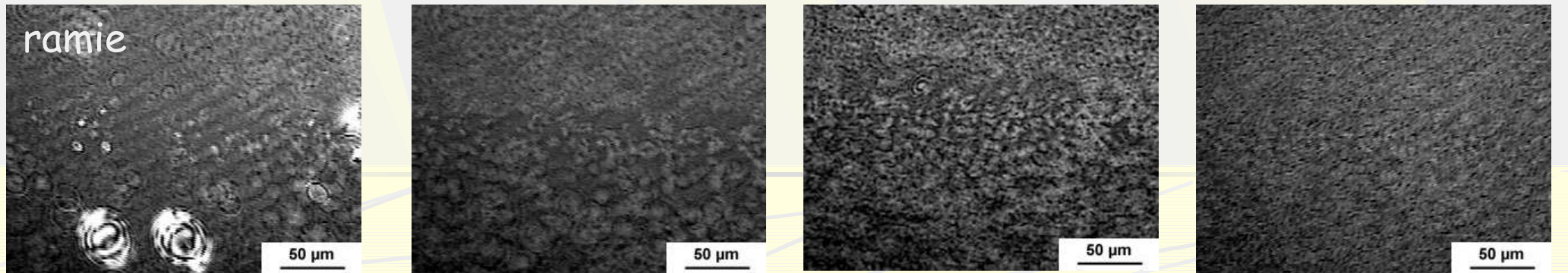
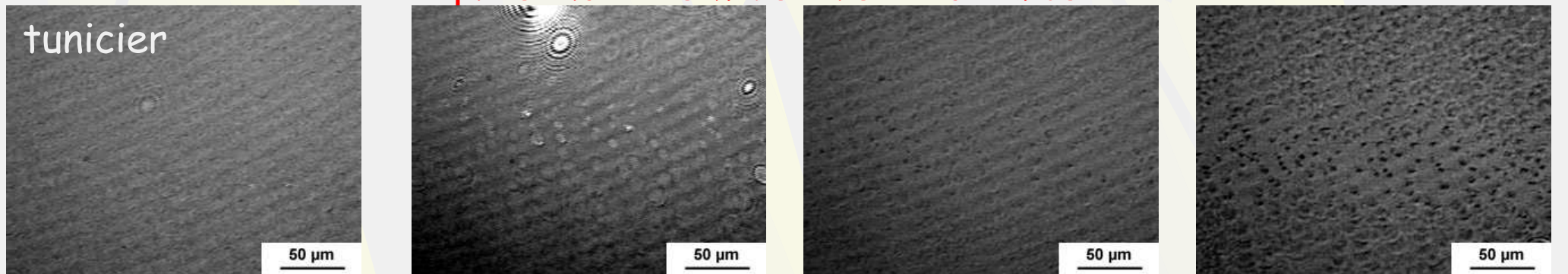


Microscopie à l'angle de Brewster

Le surfactant cationique seul



Le surfactant cationique en présence des whiskers de cellulose



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

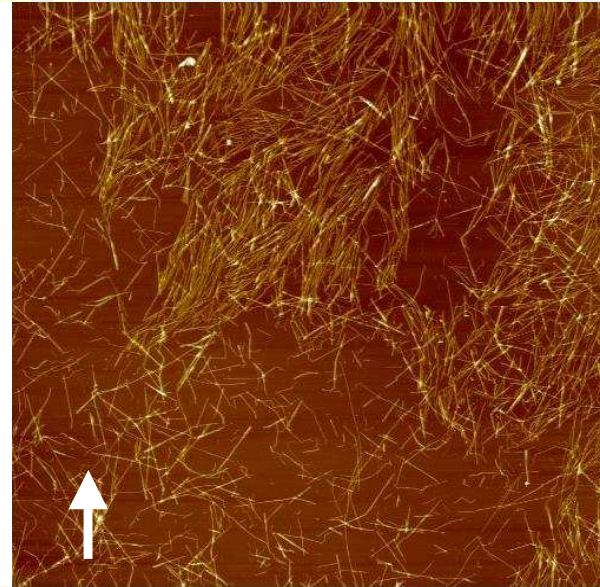
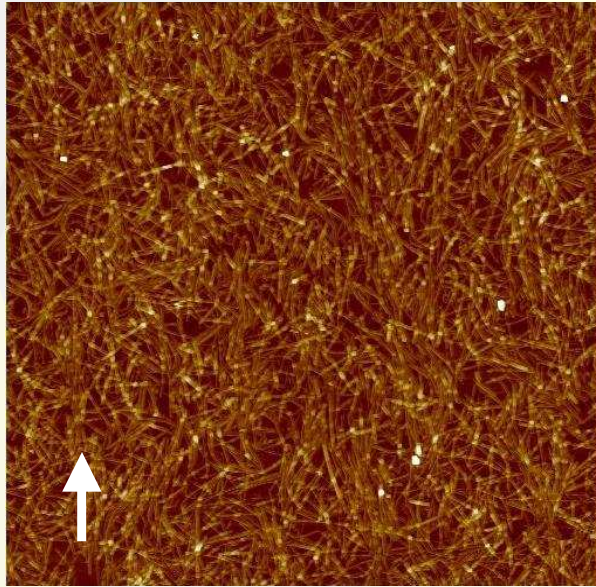
Echantillon	n_{couche}	n_{substrat}	Epaisseur (Å)
DODA	1.473	1.333	19.5
Whiskers de tunicier/DODA:			
R= 31.25	1.374	1.333	110
R=62.5	1.383	1.334	110
R=125	1.464	1.338	110
R=250	1.512	1.341	110
R=500	1.536	1.343	110
Whiskers de ramie/DODA:			
R= 31.25	1.394	1.335	90
R=62.5	1.430	1.336	90
R=125	1.492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

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

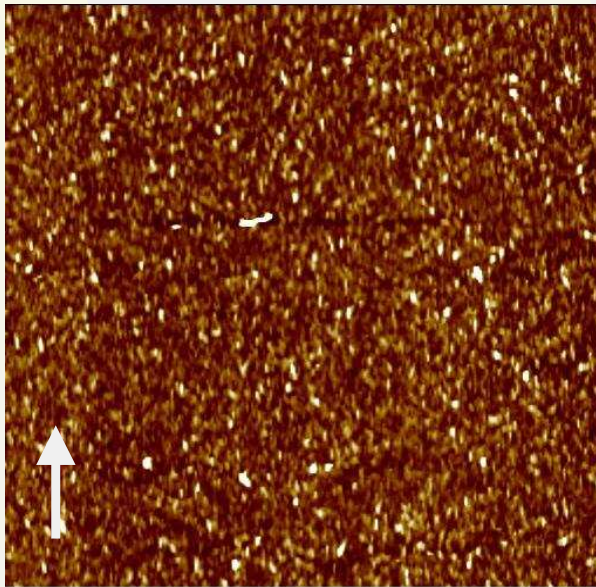
Tunicier: $\emptyset \sim 80\text{-}150 \text{ \AA}$ et $L \sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$
 Ramie: $\emptyset \sim 60\text{-}80 \text{ \AA}$ et $150\text{-}250 \text{ nm}$

AFM-monocouche de whiskers

tunicier
(30 μm \times 30 μm)



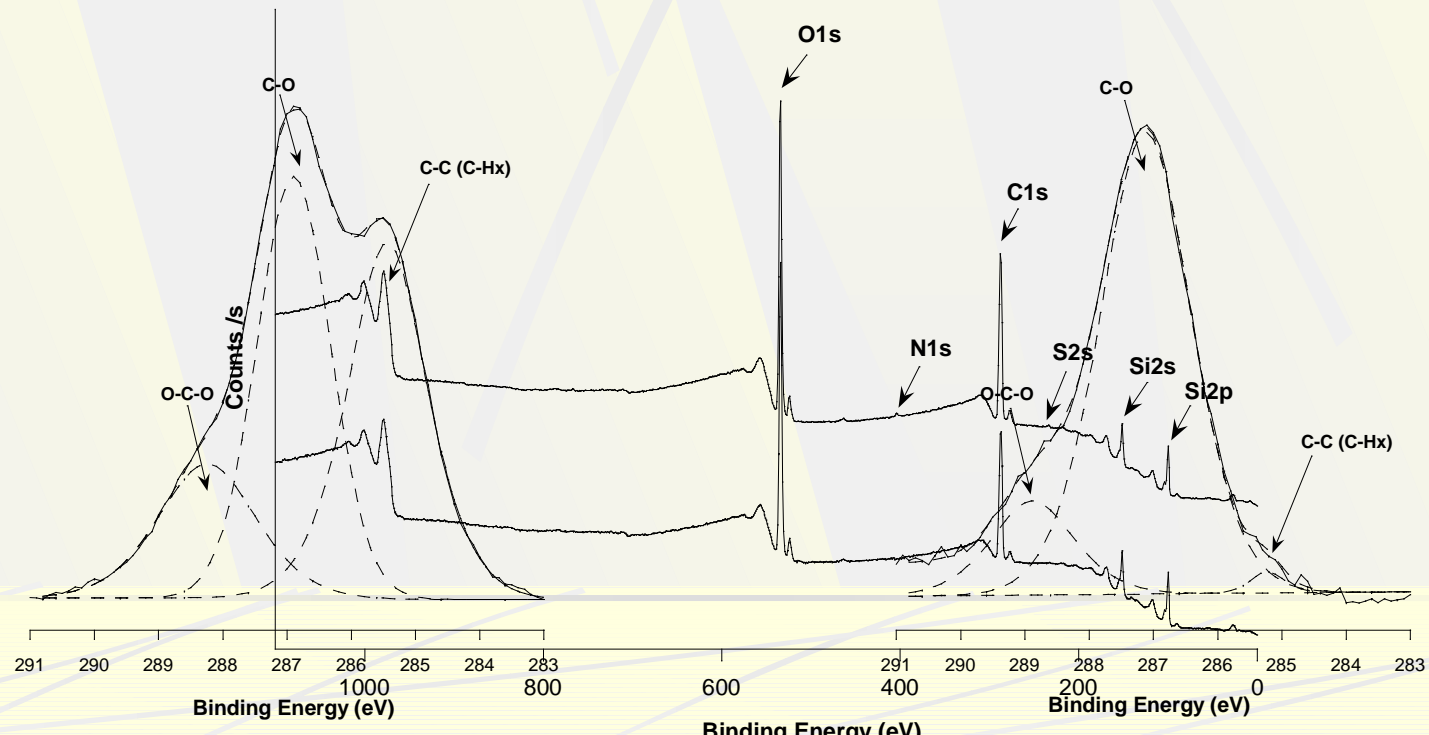
ramie
(15 μm \times 15 μm)



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

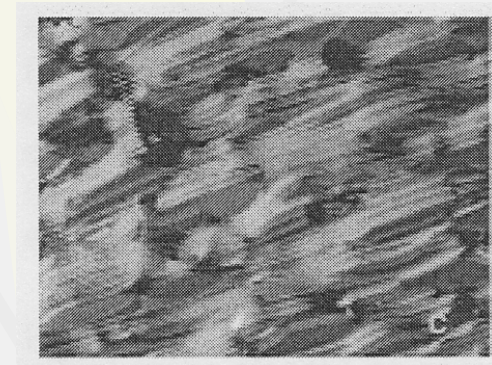
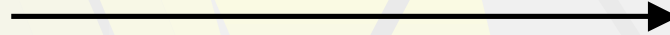
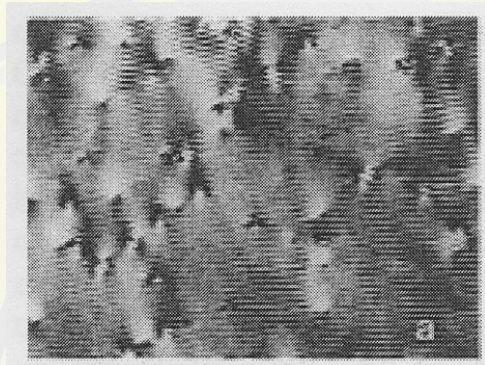
Ellipsométrie - XPS - monocouche de whiskers

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

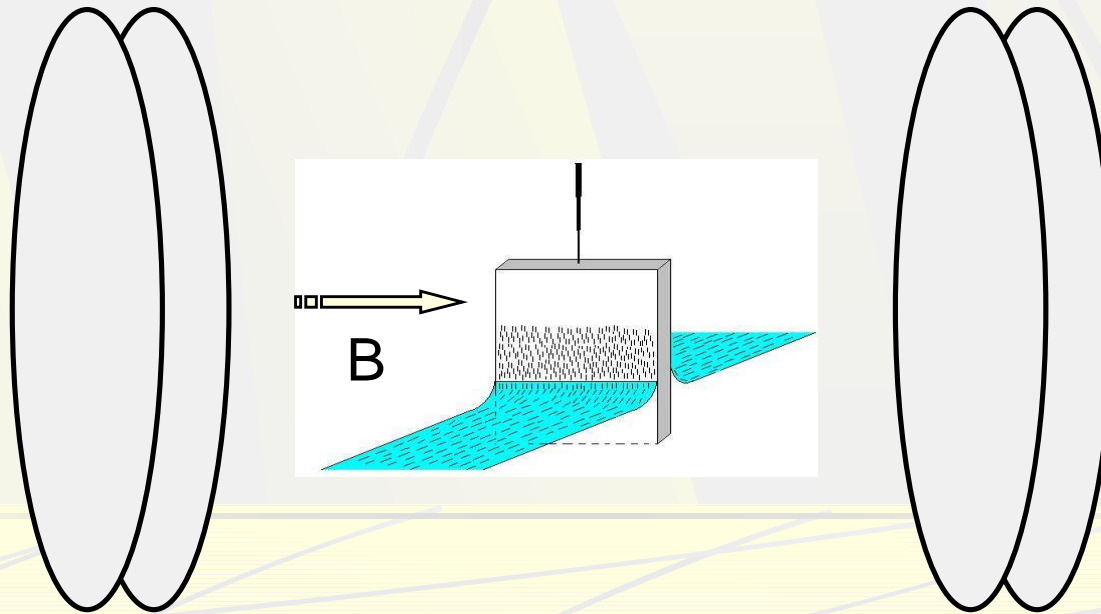


Langmuir-Blodgett sous Champ Electro magnétique

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



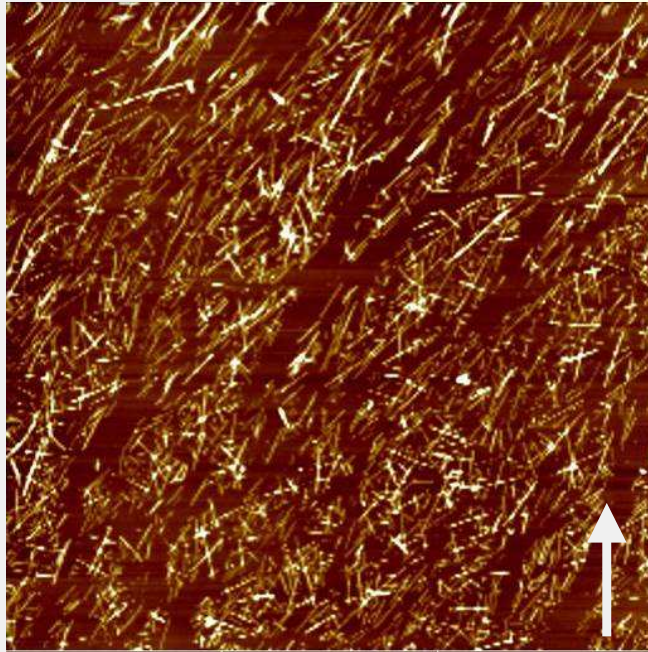
Optimiser l'orientation des whiskers \Rightarrow LB sous champ B:



Langmuir-Blodgett sous Champ Electro magnétique

tunicin

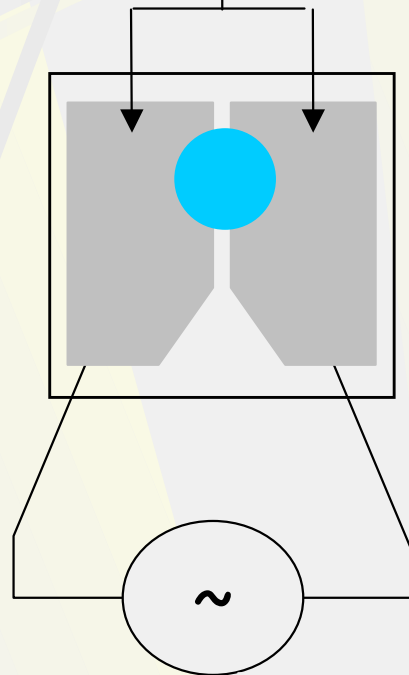
(30 μm x 30 μm)
(sous 1T pendant 2h)



En cours d'optimisation...

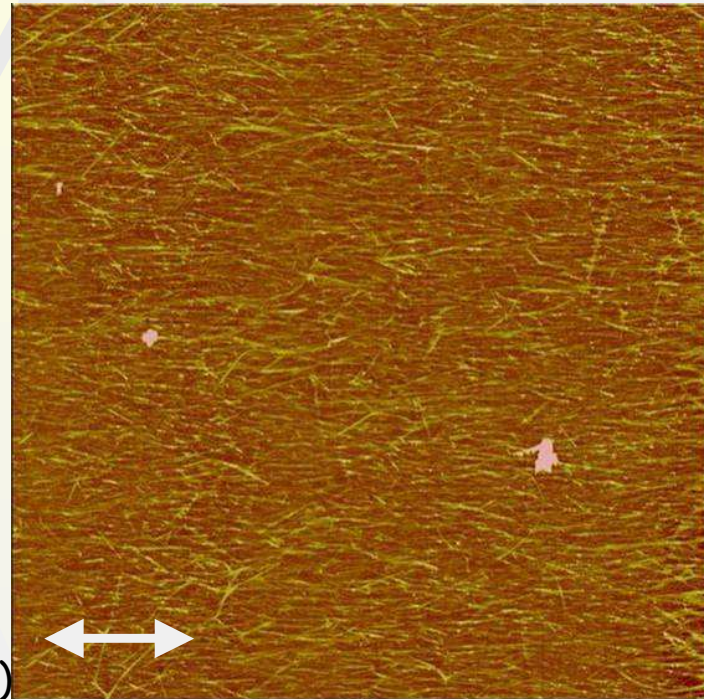
Dépôt sous Champ Electrique

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