

Étude des propriétés physiques et chimiques des parois cellulaires végétales par microscopie optique en champ proche multimodale

A. Charrier¹, A. Normand^{1,2}, A. Passian³, P. Schaefer⁴, A. L. Lereu^{2,*}

¹ Aix Marseille Univ, CNRS, CINaM, Marseille, France

² Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, Marseille, France

³ Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA

⁴ Neaspec GmbH, Munich, Germany

*Contact Email: aude.lereu@fresnel.fr

En tant que ressource durable, le bois est devenu un matériau de choix non seulement pour les marchés de la construction, du papier et des biocarburants, mais aussi pour le développement de composants de bâtiments intelligents, ou pour l'ingénierie de nouveaux matériaux d'origine végétale. Ce biomatériau est très attrayant pour ses propriétés mécaniques, chimiques, thermiques et optiques. Cependant, l'une des préoccupations majeures de l'industrie du bois est de gérer la biodégradabilité, l'instabilité et la rentabilité de ce biomatériau en développant des traitements chimiques et/ou physiques. Ces traitements induisent des changements locaux dans la composition chimique des parois cellulaires végétales (PCW), affectant ainsi leurs propriétés physiques et morphologiques. Malgré les récentes études sur ces matériaux à des échelles proches des distributions moléculaires, de nombreuses questions restent en suspens : "Comment les modifications chimiques impactent les propriétés physiques (mécaniques, hygroscopiques, thermiques, optiques) à l'échelle nanométrique ?", "Comment les propriétés physiques modifiées de la PCW peuvent-elles avoir un impact positif sur l'industrie du bois ?"...

La microscopie optique en champ proche dans le mode à diffusion couplé à de la spectroscopie IR permet de cartographier à l'échelle nanométrique les informations structurales, chimiques et physiques (Voir Figure 1). Cette technique est basée sur l'interaction de la paroi cellulaire avec une pointe nanométrique, amenée dans le champ proche de l'échantillon, à quelques dizaines de nanomètres. On ajoute à cela de la lumière envoyée sur l'ensemble pointe-paroi et par des jeux interférométriques et des traitements de l'information, on collecte le signal optique en champ proche. La lumière envoyée ici est absorbée différemment par les couches constituant la paroi végétale qui sont chimiquement différentes. Nous avons utilisé une source infrarouge à large bande pour obtenir des informations spectrales résultant de l'absorption de la lumière par la paroi. Nous avons choisi d'utiliser l'infrarouge car les fréquences de vibrations liées aux polymères de la paroi (cellulose, hémicellulose et lignine) se trouvent principalement dans cette gamme spectrale. Cela nous permet de remonter à la composition chimique de la

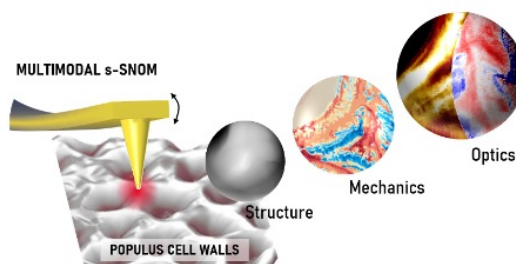


Figure 1 : SNOM multimodes utilisé sur de jeunes échantillons de peuplier pour corréler les propriétés mécaniques, chimiques et optiques avec une résolution à l'échelle nanométrique.

paroi. En plus de l'absorption, nous avons aussi mesuré la réflectivité. L'accès à ces deux paramètres nous permet ainsi de remonter aux constantes diélectriques à l'échelle de la paroi de façon non-destructive et in-situ, c'est-à-dire sans toucher à la structure interne du bois. Enfin, par la mesure de la phase mécanique, on arrive à extraire une information liée aux propriétés viscoélastiques des parois.

Nous présenterons les cartographies chimiques, optiques et mécaniques obtenue par la technique de microscopie optique en champ proche couplée à la spectroscopie infrarouge (nano-FTIR Neaspec GmbH). Pour illustrer l'apport de cette technique, nous étudierons un processus de délignification et mettrons plus particulièrement en évidence la récalcitrance de la lignine. La délignification est une étape majeure vers la production à grande échelle de biocarburant. Grâce aux différents traitements chimiques ou biologiques développés, la structure et les propriétés chimiques et physiques des PCW sont modifiées. Comprendre la décomposition de la biomasse en termes de changements structurels, de composition chimique ou de propriétés physiques, serait donc un atout majeur pour contrôler le processus de délignification. Nous montrerons que le protocole d'extraction chimique de la lignine proposé ne résout pas entièrement le problème de la récalcitrance. Notamment il a une efficacité limitée sur la lignine de faible densité qui est plus soluble.

Enfin, grâce au Nano-FTIR, nous avons également évalué in situ, pour la première fois, les propriétés optiques locales du PCW associées à sa variabilité chimique et structurelle locale. Ceci est illustré en Figure 2, par les cartographies de n et k pour la cellulose et pour la lignine extraites des mesures en réflectivité et absorption. Ces propriétés n'étaient pas mesurables auparavant avec les techniques optiques conventionnelles. Nous présenterons ainsi les variations de l'indice de réfraction complexe à l'échelle de la PCW.

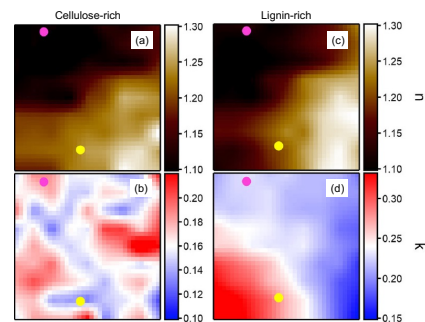


Figure 2 : Cartographie des parties réelles (n) et imaginaires (k) de l'indice de réfraction de la cellulose (a,b) et de la lignine (c,d)

Le contrôle de haute précision des propriétés mécaniques et optiques dans la production de bois reste une préoccupation majeure vers une utilisation plus efficace et raisonnée de ces biomatériaux qui n'ont pas fini de répondre à nos besoins. Dans ce cadre, nous montrons que la technique de microscopie optique en champ proche peut faciliter de manière unique la compréhension de la morphogenèse du bois à l'échelle des parois cellulaires. Par exemple, elle peut fournir des informations essentielles pour l'ingénierie contrôlée du bois en vue du développement de composants biodégradables de haute technologie.

Remerciements

Ces travaux sont issus d'une collaboration entre l'institut Fresnel – INSIS - CNRS et le CINaM – INP - CNRS, l'ORNL-Oak Ridge National Lab aux États-Unis, et la société Neaspec GmbH en Allemagne. Nous avons été sponsorisé par l'Idex Aix Marseille dans le cadre du programme Innovation et Emergence AAP2017 (projet N° : A-M-AAP-EI-17-10-170224-18.04-CHARRIER-

E), par le CNRS à travers le programme international de coopération scientifique - PICS 2019 (A. L. LEREU) et par le BioEnergy Science Center de l'ORNL.

Référence

A. Charrier, A. Normand, A. Passian, P. Schaefer and A. L. Lereu, “In-situ plant material hyperspectral imaging: determination of chemistry and optical properties using multimodal scattering nearfield optical microscopy”, **Comm. Mat.**, **2**, **59** (2021)