

# Thèse de doctorat de

L'UNIVERSITE DE NANTES  
Comue Université Bretagne Loire

ECOLE DOCTORALE N° 600  
*Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation*  
Spécialité : *Génie des procédés agroalimentaires*

Par

**Raluca-Andreea NASTASE**

**Préparation de nanocelluloses aux propriétés interfaciales innovantes fonctionnalisées par traitement plasma non thermique à pression atmosphérique**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 19 février 2019  
Unité de recherche : BIA-INRA Nantes

## Rapporteurs avant soutenance :

Gilles SEBE                      Maître des conférences, Université de Bordeaux  
Michael TATOULIAN          Professeur, Chimie ParisTech

## Composition du Jury :

Président :	Olivier CHAUVET	Professeur, Université de Nantes
Examineurs :	Gilles SEBE	Maître des conférences, Université de Bordeaux
	Michael TATOULIAN	Professeur, Chimie ParisTech
	Karine DE OLIVEIRA VIGIER	Professeure, Université de Poitiers
Directrice de thèse :	Isabelle CAPRON	Directrice de recherche, BIA-INRA Nantes
Co-directrice de thèse :	Elodie FOURRE	Chargée de recherche, IC2MP Poitiers

## Invité(s)

Alice GUEUDET                  Ingénieur Service Bioressources, ADEME  
Xavier COQUERET                Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne



## Remerciements

Au tout début de ma thèse, en Octobre 2015, j'étais loin de saisir complètement l'impact qu'une telle décision aurait sur ma vie. Au quotidien, ces trois années ont été difficiles, mais si c'était à refaire, je le referai sans hésitation.

La réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce au financement accordé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Région Pays de la Loire. Je souhaite inclure la Fédération INCREASE qui en a assuré le fonctionnement, me permettant des nombreux déplacements entre les deux laboratoires d'accueil : l'INRA Nantes et l'IC2MP Poitiers.

Il n'aurait pas été possible de faire ce travail sans le soutien et les conseils que j'ai reçus de nombreuses personnes.

Je remercie Madame Isabelle CAPRON, Directrice de Recherche à l'INRA Nantes pour avoir dirigé mes recherches et Madame Elodie FOURRE, Chargée de Recherche à l'IC2MP Poitiers pour m'avoir encadré. Je vous remercie d'avoir encouragé mes recherches et de m'avoir permis de progresser et d'améliorer la qualité de mes travaux et de ce mémoire. Vos conseils et vos remarques constructives ont été inestimables.

Je remercie Monsieur Gilles SEBE, Maître de conférences à L'Université de Bordeaux et Monsieur Michael TATOULIAN, Professeur à Chimie ParisTech d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Madame Karine DE OLIVEIRA VIGIER, Professeure à l'Université de Poitiers pour l'honneur qu'elle me fait d'être membre de mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes de l'INRA qui ont contribué à l'enrichissement de mon travail pour leurs explications, leur conseils et leur sympathie. Un grand merci aux personnes de l'IC2MP qui m'ont soutenu au niveau technique et analytique pendant ces trois années. J'aimerais aussi particulièrement remercier les membres de l'équipe E4 de l'IC2MP pour l'excellent accueil, les conseils avisés, les discussions plus ou moins scientifiques et la bonne humeur partagée autour des pauses café (et pas que). J'ai retrouvé en vous une deuxième famille.

Merci à tous les collègues qui entre temps sont devenus des amis (la liste est longue !) Merci pour votre appui dans les hauts et les bas de ce périple. Vous avez tous eu un impact émotionnel plus important que vous ne pouvez le soupçonner et votre présence dans ma vie a énormément favorisé mon épanouissement personnel et professionnel. Merci infiniment !

Un merci spécial va à ma famille. Les mots ne peuvent pas exprimer à quel point je suis reconnaissante pour vos sacrifices et votre soutien inconditionnel (malgré les 3000 km qui nous séparent) tout au long du chemin parcouru. C'est grâce à vous si j'en suis là aujourd'hui.

Merci au Grand Amiral de la Flotte Impériale, Corentin, une des plus belles choses qui me soit arrivée pendant cette thèse. Pour ton amour, ton soutien, ton écoute et ta patience. Tu es l'épaule sur laquelle je m'appuie et sans conteste, mon rayon de soleil.

En regardant en arrière, je suis reconnaissante pour tout ce que cette aventure a placé en travers de mon chemin, ce qui m'a fait comprendre que des désirs peuvent être réalisés même sans baguette magique. Cela a dépassé toutes mes attentes et m'a montré à quel point il est important d'être entourée par les bonnes personnes : la famille, les collègues et les amis. Je les remercie pour leur amour, leur respect, leurs encouragements, leurs larmes et leurs sourires ainsi que pour tous les moments qui m'ont coupé le souffle.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>9</b>
1. La cellulose.....	10
2. Les nanocristaux de cellulose (NCC) .....	12
2.1. L'hydrolyse acide .....	15
2.2. La modification chimique de NCC.....	16
2.2.1. L'oxydation .....	16
2.2.1.1. L'oxydation TEMPO.....	16
2.2.1.2. L'oxydation avec le periodate .....	17
2.2.2. Modifications par greffage .....	17
2.3. Les applications des NCC.....	19
2.3.1. Le potentiel de renforcement des NCC dans les composites .....	19
2.2.2. Les émulsions et hydrogels stabilisés par les NCC .....	20
2.2.2.1. Les émulsions de Pickering.....	20
2.2.2.2. Les émulsions à haute phase interne (HIPE).....	21
2.2.2.3. Les hydrogels .....	21
2.2.3. L'autoassemblage contrôlé de matériaux cellulosiques fonctionnels .....	22
2.2.4. Biocapteurs.....	22
2.2.5. Les NCC dans la biomédecine et pharmaceutique .....	24
2.4. Considérations sur l'environnement, la santé et la sécurité des NCC.....	25
2.5. Objectifs .....	26
3. Le plasma non thermique.....	27
3.1. Principe.....	27
3.2. Les domaines d'application du plasma non thermique .....	29
3.2.1. Le domaine agro-alimentaire.....	29
3.2.2. Le domaine de la protection environnementale .....	30
3.2.3. Le domaine de la médecine .....	32
3.2.4. La modification de la cellulose.....	33
3.3. Objectifs .....	37
4. Le plasma non thermique dans et en contact avec les liquides .....	38
4.1. Principe.....	38
4.2. Les réactions générées dans un plasma dans et en contact avec les liquides .....	41
4.2.1. La production de ROS .....	42
4.2.2. La production de RNS .....	46
4.3. Les applications des plasmas dans et en contact avec les liquides .....	49
4.4. Objectifs .....	52
<b>CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	<b>55</b>
1. Le dispositif utilisé .....	57
2. Les paramètres électriques.....	60
3. Origine des produits utilisés .....	62
3.1. Les NCC.....	62
3.2. Le cellobiose.....	63
3.3. Le glucose.....	63
3.4. L'acide glucuronique.....	63
3.5. Le cellopentaose .....	63
3.6. L'inuline .....	63
4. Méthodes analytiques .....	64
4.1. La chromatographie en phase liquide .....	64

4.1.1. Colonne d'exclusion stérique .....	64
4.1.2. Colonne acides organiques .....	65
4.1.3. Colonne NH <sub>2</sub> .....	65
4.2. La spectroscopie infra-rouge .....	65
4.2.1. En transmission sur pastille de KBr .....	65
4.2.2. En mode réflectance totale atténuée (ATR) .....	66
4.3. MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization/Time Of Flight) .....	71
4.4. La résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	71
4.4.1. RMN solide .....	71
4.4.2. RMN liquide .....	71
4.5. Spectrométrie de masse à électrospray (MS).....	72
4.6. Analyse élémentaire .....	72
4.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) .....	72
4.8. Distribution des masses molaires .....	73
4.9. Spectrométrie UV-Vis .....	75
4.10. Diffraction à Rayons X (DRX).....	75
4.10. Microscopie électronique à transmission (MET).....	76
<b>CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION D'UN REACTEUR PLASMA PERMETTANT LE TRAITEMENT D'UNE PHASE LIQUIDE.....</b>	<b>77</b>
Introduction .....	79
1. Effet du plasma en fonction du volume de solution.....	80
2. Effet du plasma en fonction de la nature chimique des gaz .....	82
3. La distribution des degrés de polymérisation .....	89
4. Organisation moléculaire.....	92
5. Facteurs responsables de la dépolymérisation .....	96
5.1. La température .....	96
5.2. Le pH.....	96
➤ En fonction de la nature chimique du gaz.....	97
➤ En fonction du débit de gaz .....	97
➤ En fonction du temps de traitement .....	98
➤ En fonction du volume de solution .....	99
5.3. L'acide.....	99
5.4. Les ROS.....	101
5.5. Les RNS.....	102
Conclusions .....	103
<b>CHAPITRE IV : L'OXYDATION DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE .....</b>	<b>105</b>
Introduction .....	107
1. L'oxydation par un plasma d'air.....	107
1.1. La modification des NCC .....	107
1.2. Le traitement du cellobiose.....	118
1.3. Le traitement du glucose.....	122
1.4. Le traitement de l'acide glucuronique .....	128
2. L'oxydation par un plasma d'oxygène .....	136
2.1. La modification des NCC .....	136
2.2. Le traitement du cellobiose.....	139
2.3. Le traitement du glucose.....	141
2.4. Le traitement de l'acide glucuronique .....	145
2.5. Le traitement du cellopentaose .....	150
Conclusions .....	153
<b>CHAPITRE V: L'AMINATION DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE .....</b>	<b>157</b>

Introduction .....	159
1. L'influence du gaz .....	161
1.1. Le plasma d'azote .....	161
1.1.1 Le traitement de NCC .....	161
1.1.2. Le traitement du glucose .....	164
1.1.3. Le traitement du cellobiose .....	170
1.1.4. Le traitement de l'acide glucuronique .....	172
1.2. Le plasma de NH <sub>3</sub> .....	174
1.2.1. Mélange NH <sub>3</sub> -Ar .....	175
1.2.2. Mélange NH <sub>3</sub> -Ar-O <sub>2</sub> .....	178
2. NCC dispersés dans l'ammoniaque .....	184
2.1. Plasma d'azote et d'air .....	184
2.2. Plasma d'oxygène .....	189
Conclusions .....	192
<b>CHAPITRE VI: LA MODIFICATION HYDROPHOBE DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE ....</b>	<b>197</b>
Introduction .....	199
1. L'influence de la tension .....	200
2. L'influence du mélange gazeux .....	210
2.1. Mélange CF <sub>4</sub> -Ar .....	210
2.2. Mélange CF <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> .....	211
3. Effet du plasma CF <sub>4</sub> sur le réacteur .....	214
Conclusions .....	214
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>217</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>227</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>243</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Notre société est aujourd'hui confrontée à de nombreux défis liés à l'augmentation exponentielle de la population humaine et aux effets néfastes de l'activité anthropique sur les écosystèmes. La mise en place et le développement d'une chimie durable est une réponse à ces défis. L'idée de développement durable implique plusieurs domaines scientifiques, dans lesquels la chimie se retrouve à jouer un rôle central. La prise de conscience de l'impact sur l'environnement et les changements nécessaires pour que le développement soit durable pour les futures générations ont conduit à une révolution perçante dans le domaine de la chimie. Les procédés/technologies utilisés pour concevoir de nouveaux matériaux, de nouvelles molécules, doivent non seulement être innovantes mais également doivent répondre de manière adaptée aux contraintes énergétiques et écologiques de notre temps. La démarche reste compliquée, mais elle représente une excellente opportunité pour améliorer l'image de la chimie aux yeux du grand public.

Au cours de la dernière décennie, la chimie verte a démontré comment des méthodologies scientifiques fondamentales peuvent protéger la santé humaine et l'environnement d'une manière économiquement bénéfique<sup>1</sup>. Des progrès significatifs ont été réalisés dans plusieurs domaines clés de recherche comme, par exemple, la conception de produits plus sûrs et respectueux de l'environnement à partir de matières premières renouvelables<sup>2,3</sup>. Une technologie ou une voie de réaction peut être définie comme verte, mais la durabilité doit tenir compte de toute la chaîne de valeur d'un produit, son origine et les matières premières au processus de fabrication, l'impact sociétal et environnemental et la fin de vie du produit.

La durabilité, l'écologie industrielle, l'éco-efficacité et la chimie verte guident le développement de la prochaine génération de matériaux, produits et processus<sup>4</sup>. Les plastiques biodégradables et les produits à base de polymères biosourcés basés sur des matières premières agricoles et biomasse renouvelable, peuvent former la base d'un portefeuille de produits durables et éco-efficaces qui peuvent être compétitifs et attirer des marchés actuellement dominés par des produits exclusivement pétrosourcés.

La biomasse en général et notamment les ressources cellulosiques sont utilisées dans la fabrication des matériaux depuis des milliers d'années sous la forme de papier ou textiles.

Cependant, les propriétés, la fonctionnalité, la durabilité et l'uniformité requises pour la prochaine génération de produits à base de cellulose et leurs applications techniques ne peuvent pas être obtenues avec des matériaux cellulosiques traditionnels. En extrayant la cellulose à l'échelle nanométrique, la plupart des défauts associés à la structure hiérarchique peuvent être éliminés pour rendre disponibles des nouveaux 'ingrédients' pour la prochaine génération de matériaux<sup>5</sup>. La capacité à ajuster les propriétés interfaciales et fonctionnelles des nanomatériaux de cellulose a été identifiée comme une étape critique pour l'utilisation complète de la nanocellulose dans le développement de nouveaux matériaux<sup>6</sup>.

La chimie durable implique une recherche à la frontière de plusieurs disciplines et est, dans ce contexte, un terrain fertile pour l'émergence de technologies innovantes, comme celle d'activations non conventionnelles incluant le plasma non thermique, le broyage, les ultrasons, les micro-ondes, l'électrochimie ou la photochimie. L'attractivité de ces méthodes d'activation réside généralement dans leur haute sélectivité, car elles permettent l'activation de molécules ou de matériaux (souvent récalcitrants), à des températures beaucoup plus basses que celles normalement requises dans le cas d'activation traditionnelle. Il est important de souligner que le couplage de ces méthodes d'activation avec la catalyse a déjà ouvert de nouvelles possibilités en particulier dans la dépolymérisation sélective de biopolymères mais aussi dans la fonctionnalisation de matériaux ou la production de blocs de construction pour la synthèse organique. Ces technologies émergentes permettent de rompre les liaisons covalentes ou van der Waals, d'induire des changements conformationnels, de réduire la taille des particules, de faciliter les phénomènes de solvatation, d'accélérer les réactions, etc. Dans certains cas, ces technologies d'activation peuvent également permettre d'éliminer l'utilisation d'un catalyseur ou d'un solvant.

L'objectif de cette thèse s'inscrit dans la compréhension des interactions prenant part entre les espèces actives d'une décharge plasma et la partie cristalline de la cellulose : les nanocristaux de cellulose. Le développement et l'optimisation d'un réacteur plasma a représenté une grande partie de ce travail. Il s'agissait de développer un réacteur plasma adapté pour la modifications de surface de nanocristaux de cellulose dispersés dans l'eau.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un état de l'art sur les deux principaux mots clés de ce sujet de thèse : les nanocristaux de cellulose et les plasmas non thermiques. La première partie de ce chapitre a pour but de rappeler les connaissances actuelles sur la

production de nanocristaux de cellulose, leur modification chimique et leurs applications. La seconde partie de ce chapitre est basée sur les plasmas non thermiques en phase gaz, et plus particulièrement sur les domaines d'applications de ces plasmas. Cette partie décrit la génération des plasmas non thermiques dans et en contact avec les liquides et se concentre sur les réactions générées et les domaines d'application.

Le deuxième chapitre concerne la présentation de la partie expérimentale et décrit les diverses méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude ainsi que les caractéristiques des composés utilisés et les divers réacteurs élaborés.

Le chapitre trois présente le développement et l'optimisation d'un réacteur plasma de décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique. Ce réacteur permet de générer un plasma dans la phase gaz et à l'interface gaz-liquide. Les tests d'optimisation ont été effectués sur la réaction de dépolymérisation de l'inuline.

Le chapitre quatre relate l'oxydation de surface de nanocristaux de cellulose par le plasma non-thermique en faisant varier la nature chimique des gaz (air et oxygène) et le temps de traitement. Les résultats acquis concernant la réaction d'oxydation de nanocristaux sont détaillés. L'impact du traitement plasma sur plusieurs composés (cellopentaose, cellobiose, glucose et acide glucuronique), ainsi que le rôle des espèces générées dans le plasma sont discutés afin de proposer un mécanisme réactionnel.

Le chapitre cinq consiste dans l'étude de la réaction d'amination de nanocristaux de cellulose, par deux approches différentes. Des études ont été réalisées sur l'influence de la nature des gaz et des solvants, et l'activation du solvant par le plasma a été discutée. L'efficacité de l'amination de nanocristaux et la relation entre les paramètres du traitement et la modification de surface résultante sont présentées pour l'utilisation de l'azote et du  $\text{NH}_3$  sous forme gazeuse et sous forme aqueuse. Le rôle des espèces présentes dans la phase gaz et leur influence sur l'efficacité du solvant est également discuté.

Le chapitre six concerne la modification hydrophobe de nanocristaux de cellulose par l'utilisation d'un gaz fluoré ( $\text{CF}_4$ ) pour la génération du plasma. L'effet du  $\text{CF}_4$  sur les nanocristaux de cellulose a été étudié en fonction de la tension et du temps de traitement. Une étude a également été effectuée en diluant le  $\text{CF}_4$  dans l'Ar et l' $\text{O}_2$ .



# **CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 1. La cellulose

D'après les recherches actuelles, la cellulose (**Figure 1**) est le polymère naturel le plus répandu et est considérée comme une source inépuisable de matière première pour la demande croissante pour les produits écologiques et biocompatibles<sup>7</sup>.

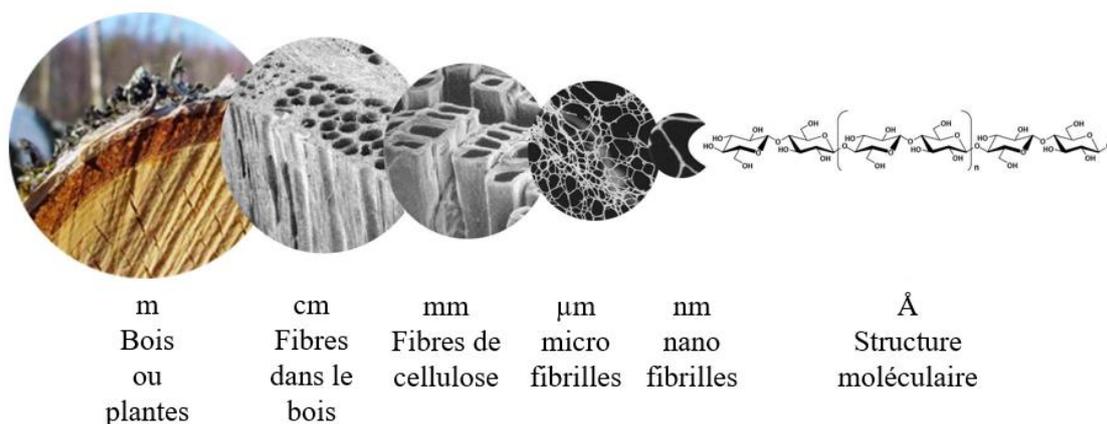


Figure 1: Structure hiérarchique de la cellulose, traduite depuis Weidmann Fiber Technology<sup>8</sup>

Malgré un effort de recherche intense sur la biosynthèse, l'assemblage et les caractéristiques structurelles de la cellulose, de nombreuses interrogations subsistent et notamment l'essor des nanotechnologies a soulevé un fort intérêt sur la structuration à l'échelle nanométrique.

Indépendamment de la source, la cellulose peut être décrite en tant qu'homopolymère d'anhydro-D-glucose de masse molaire élevée dans lesquelles l'angle entre chaque unité est de  $180^\circ$ <sup>9</sup>. L'unité de répétition de la cellulose est le cellobiose, le dimère de glucose. Chaque chaîne de cellulose possède une asymétrie chimique directionnelle par rapport aux extrémités de son axe moléculaire (**Figure 2**) : une extrémité est réductrice (unité hémiacétal) et l'autre unité possède un groupe hydroxyle terminal de chaîne (unité non réductrice)<sup>10</sup>.

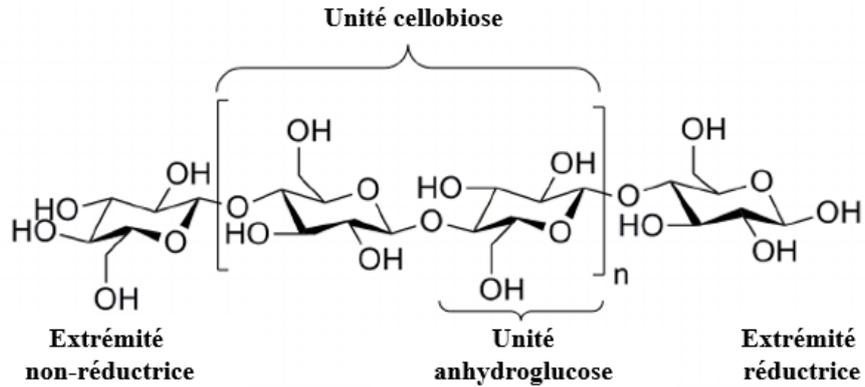


Figure 2: Représentation de la chaîne polysaccharidique de cellulose

Les groupements hydroxyle (OH) et hydroxyméthyle (-CH<sub>2</sub>-OH) sont situés dans des positions équatoriales, conduisant à une flexibilité réduite des liaisons glycosidiques. Chaque unité d'anhydroglucose forme deux liaisons hydrogène intramoléculaires avec des unités adjacentes, ajoutant une rigidité à la cellulose.

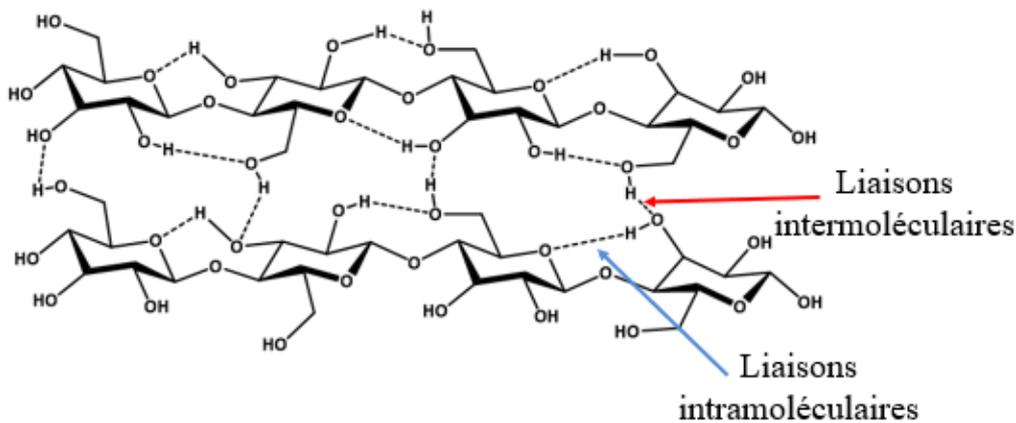


Figure 3: Représentation des liaisons inter- et intramoléculaire de la cellulose

La conformation équatoriale des groupements hydroxyle et hydroxyméthyle permet la formation d'un vaste réseau de liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose en feuillets (**Figure 3**). Les liaisons de van der Waals associées permettent un empilement des feuillets dense et ordonné. En conséquence de cette pluralité de liaisons (liaisons hydrogène, liaisons de van der Waals), la cellulose est un matériau semi-cristallin, difficile à pénétrer par les enzymes, les molécules de solvant et les catalyseurs<sup>11</sup>. Du point de vue de la distribution des domaines amorphes, ces régions sont distribuées comme des dislocations tout au long de la fibrille élémentaire. Cependant, des études récentes indiquent que les régions amorphes peuvent être de petites tailles et/ou légèrement désordonnées et pas complètement amorphes. Elles

pourraient probablement former une carapace ou un noyau externe autour des régions plus cristallines<sup>12</sup>. Pour la production et l'application des nanocelluloses, la compréhension de la structure de la cellulose est un point important. De nombreuses études ont été réalisées afin de proposer une structure supramoléculaire de la cellulose, comprenant la structure cristalline, les dimensions, les défauts et les domaines amorphes, mais actuellement sans consensus scientifique.

## 2. Les nanocristaux de cellulose (NCC)

De nos jours, les NCC sont produits à partir de nombreuses sources lignocellulosiques. Le bois est la source principale de fibres cellulosiques et représente la plus importante matière première. Néanmoins, la diversité de secteurs d'activité, tels que l'industrie des meubles, des pâtes et papiers et des produits de construction, génère une forte concurrence<sup>13</sup>. D'autres types de sources comme les parois cellulaires végétales, le coton, la cellulose microcristalline, les algues, les tuniciers et les bactéries peuvent être utilisées pour obtenir les NCC. Des nanocristaux de structures, propriétés et applications variables ont pu être obtenus<sup>14</sup> en fonction de la source, de la maturité, de l'origine des celluloses, des méthodes et paramètres réactionnels.

Il existe de nombreuses méthodes pour isoler les nanocristaux à partir d'une source de cellulose, mais ces procédés s'effectuent généralement en deux étapes principales. La première étape consiste à purifier la matière première (plante, tuniciers, algues, bactéries, etc.) afin d'éliminer la plupart des constituants non cellulosiques de la biomasse. La seconde étape consiste en une hydrolyse acide pour déconstruire le matériau cellulosique en ses composants cristallins durant laquelle les régions amorphes des microfibrilles de la cellulose sont préférentiellement éliminées.

Les NCC obtenus sont des particules ressemblant à des bâtonnets dont la cristallinité et les caractéristiques dépendent fortement de la source et de la méthode de préparation. Lors de l'hydrolyse acide, le processus de libération des régions cristallines des fibres cellulosiques commence par l'élimination des polysaccharides liés à la surface de la fibrille et est suivi par le clivage et la destruction des régions amorphes, plus facilement accessibles, pour libérer des sections cristallines sous la forme de bâtonnets (**Figure 4**) :

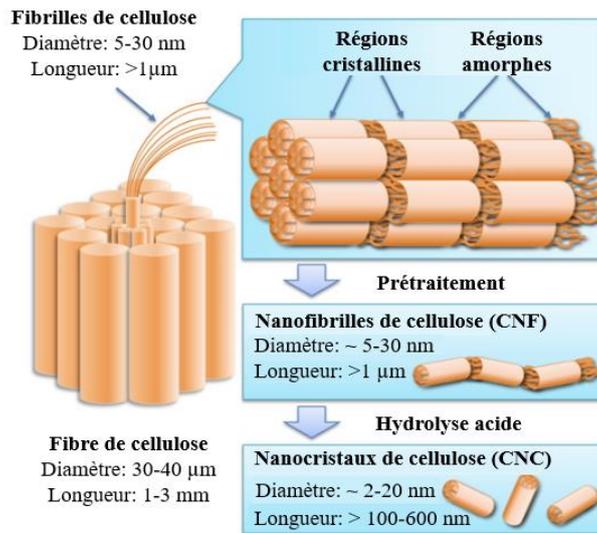


Figure 4: Représentation schématique des nanocelluloses obtenues à partir de fibres de cellulose de bois, traduite depuis Tampere University of Technology<sup>15</sup>

A la suite de l'hydrolyse acide, une diminution du degré de polymérisation peut être observée jusqu'à un degré de polymérisation constant (*LODP-Level-Off Degree of Polymerization*)<sup>16</sup>. La valeur de ce degré de polymérisation varie selon l'origine de la cellulose<sup>17,18,19</sup>: la cellulose dérivée du coton possède un LODP de 250, la cellulose issue des fibres de ramie un LODP de 300, 140-200 pour les fibres de pâte de bois blanchies et jusqu'à 6000 pour la cellulose provenant des algues. Une hydrolyse acide peut conduire à une réduction supplémentaire de la masse molaire pour obtenir des nanocristaux. Les domaines cellulosiques hautement cristallins résistent à l'hydrolyse et peuvent être facilement séparés du milieu acide. Les conditions de traitement utilisées pendant le processus d'hydrolyse, telles que le temps de réaction et la température sont très importantes pour contrôler le rendement et la qualité des nanocristaux. Si le temps d'hydrolyse ou la température sont insuffisants, des fractions amorphes demeurent, ce qui peut entraîner une réduction de la cristallinité et une modification de la morphologie des particules. De même, permettre à la réaction de se poursuivre peut conduire à une dépolymérisation de la cellulose cristalline, ce qui diminue le rapport d'aspect des nanocristaux<sup>20</sup>.

Des protocoles spécifiques d'hydrolyse et de séparation ont été développés en fonction de l'origine des fibres cellulosiques. La nature de l'acide est notamment un paramètre important dans la préparation de nanocristaux, et sera discutée plus en détail dans la section 2.1.

Selon les analyses de marché<sup>21</sup>, la demande mondiale pour les nanocelluloses était estimée à 65 millions de dollars en 2015 et devrait atteindre 530 millions de dollars en 2021. Le marché des nanocelluloses s'établissait à 13 870 tonnes en 2015. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) ont représenté la plus grande part de marché des nanocelluloses et plus de 45% de part de marché au total en 2015. La cellulose nanocristalline était le deuxième segment en importance. Cependant, bien que la cellulose d'origine bactérienne représente la plus faible part, celle-ci devrait connaître la plus forte croissance au cours de la période de prévision, en raison du potentiel qu'elle offre pour s'adapter à différents domaines. L'Amérique du Nord domine le marché régional de l'industrie de la nanocellulose en raison d'une forte demande des Etats-Unis. Elle représentait plus de 30% de la consommation totale en 2015 et devrait rester le principal marché régional de nanocelluloses au cours des 5 prochaines années. Les principaux acteurs du marché des nanocelluloses sont Innventia AB, Sappi Ltd, Borregard ASA, CelluForce Inc., Fpinnovations, American Process Inc., Kruger Inc., Diacel Finechem Ltd., Nippon Paper Group Inc., Melodea Ltd., J. Rettenmaire et Sohne GmbH (JRS) et UPM-Kymmene OYJ<sup>22</sup>. Concernant strictement la production de NCC, les principaux producteurs sont situés au Canada et aux Etats-Unis, suivis par des producteurs en Suède et Inde (**Tableau 1**).

Tableau 1: Principaux producteurs de NCC à l'échelle commerciale, pré-commerciale et pilote

<b>Pays</b>	<b>Institution</b>	<b>kg/jour en 2015<sup>23</sup></b>
Canada	CelluForce	1000
USA	American Process	500
Suède	Holmen (Melodea)	100
Canada	Alberta Innovates	20
USA	USA Forest Products Laboratory	10
Canada	Blue Goose Bbiorefineries	10
Inde	India Council for Agricultural Research	10
Canada	Cellulose Lab(net)	5
Canada	FPInnovations	3

L'utilisation de nanocellulose est assez faible dans les autres régions du monde (Brésil, Israël) avec seulement quelques applications utilisant la nanocellulose, dont les industries des pâtes et papiers et des emballages<sup>24</sup>.

L'extraction est une étape essentielle pour poursuivre la transformation des NCC en matériaux fonctionnels de haute valeur ajoutée et par conséquent, pour surmonter les inconvénients des méthodologies conventionnelles, tels que la réduction des coûts et d'élargir la production sont continuellement rapportées dans la littérature. En particulier, la réduction du coût de production est souvent prise en compte car elle pourrait augmenter le nombre de marchés appropriés pour l'utilisation de ces matériaux<sup>25</sup>.

## 2.1. L'hydrolyse acide

Lors de l'extraction des NCC par hydrolyse acide, une première modification est observée. L'acide le plus communément utilisé est l'acide sulfurique, suivi de l'acide chlorhydrique. Si les nanocristaux sont traités avec de l'acide chlorhydrique, leur surface est seulement hydroxylée. De plus, leur capacité à se disperser est limitée et leurs suspensions aqueuses ont tendance à flocculer<sup>36</sup>. L'acide sulfurique réagit avec les hydroxyles de surface pour donner des groupements esters sulfate chargés négativement qui favorisent la dispersion des nanocristaux dans l'eau, avec des propriétés chimiques, optiques et électriques notables: leur taille, leur forme et leur charge qui conduisent à un comportement unique dans les solutions et la réactivité chimique élevée de la surface, qui rend les NCC adaptés pour diverses applications. Cependant, l'introduction de groupes sulfate chargés diminue la thermostabilité de nanocristaux<sup>37</sup>.

De la même façon que l'acide chlorhydrique, l'acide bromique a été utilisé pour l'hydrolyse des fibres de coton<sup>38</sup>. L'utilisation de l'acide phosphorique a aussi été rapportée<sup>39</sup>. Le choix de l'acide affecte les propriétés des nanocristaux. Ceux isolés en utilisant de l'acide sulfurique ou phosphorique ont une charge de surface négative en raison de l'incorporation d'un certain nombre de groupements sulfate ou phosphate à la surface des nanocristaux entraînant une stabilisation électrostatique des suspensions. Le nombre de groupements sulfate dépend de la température, du temps d'hydrolyse et de la concentration en acide sulfurique. L'acide sulfurique entraîne une densité de charge de surface beaucoup plus élevée sur les nanocristaux que l'acide phosphorique<sup>39,40</sup>.

La structure de surface et la réactivité des nanocristaux sont liées à la présence de ces groupes ionisables. L'ampleur de la modification pendant la production de NCC est habituellement déterminée par titrage conductimétrique.

## **2.2. La modification chimique de NCC**

En raison de leur surface hydrophile et de la présence des liaisons hydrogène, les nanocristaux ont tendance à s'agréger ce qui rend difficile leur dispersion dans des solvants de faible polarité. Cependant, les propriétés dispersives, interfaciales et d'autoassemblage de NCC peuvent être adaptées par la fonctionnalisation de surface. Les NCC sont capables de combiner les propriétés de la cellulose (hydrophilicité, large capacité de modification chimique, etc.) avec les caractéristiques spécifiques des matériaux nanométriques. Pour cette raison, la modification chimique des NCC est un sujet de plus en plus répandu dans la littérature, car elle permet d'obtenir des nanomatériaux avec des propriétés améliorées dans le but de développer des produits innovants de haute valeur ajoutée avec des fonctionnalités avancées.

### **2.2.1. L'oxydation**

La modification la plus courante est l'oxydation. Elle peut être utilisée comme précurseur d'une modification ultérieure de NCC pour conférer de nouvelles propriétés à la surface des nanocristaux notamment pour améliorer la compatibilité des NCC avec différentes matrices. Les réactions d'oxydation sont effectuées pour introduire des groupements carboxyle ou aldéhyde<sup>41</sup>.

#### **2.2.1.1. L'oxydation TEMPO**

L'oxydation en présence d'un radical TEMPO (tetraméthylpipéridinyloxy) permet une meilleure individualisation des NCC par répulsion électrostatique à la suite de l'introduction de groupes de surface chargés négativement. L'oxydation TEMPO de NCC, obtenus via l'hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique, permet aux échantillons de conserver leur intégrité morphologique initiale et leur cristallinité. Les groupes hydroxyméthyle de surface sont sélectivement convertis en groupes carboxyliques, conférant ainsi une charge de surface négative. La dispersion dans l'eau ne conduit pas à la floculation et les suspensions apparaissent biréfringentes, mettant en évidence un comportement cristal liquide<sup>42</sup>.

### 2.2.1.2. L'oxydation avec le periodate

Un autre type d'oxydation, avec du periodate, se fait par rupture sélective des diols vicinaux : le 2,3-diol casse le cycle glucopyranosique et forme deux fonctions aldéhyde<sup>43</sup>. La réaction se fait par coordination du diol par l'anion periodate pour former un intermédiaire cyclique qui se transforme rapidement en dialdéhyde avec perte d'iodate<sup>44</sup>. Cette réaction a été étudiée pour l'utilisation des NCC modifiés comme additif de résistance pour le papier<sup>45</sup> ou pour l'utilisation de NCC comme adsorbant pour la créatinine dans le traitement de l'insuffisance rénale chronique<sup>46</sup>.

### 2.2.2. Modifications par greffage

La modification chimique de NCC a été rapportée dans plusieurs publications<sup>6,9,26-34</sup>. Selon la revue de Lin<sup>35</sup>, la modification chimique des NCC (**Figure 5**) peut être classée en trois groupes distincts : (1) la substitution des groupements hydroxyle (indiquée par les flèches rouges), (2) greffage de polymères basé sur la stratégie de « greffage sur » avec différents agents de couplage (indiqué par les flèches bleues) et (3) greffage de polymères basé sur l'approche « greffage à partir de » avec une polymérisation radicalaire impliquant une polymérisation par ouverture de cycle (ROP), polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) et polymérisation radicalaire par transfert d'un électron unique (SET-LP) (indiqué par les flèches jaunes).

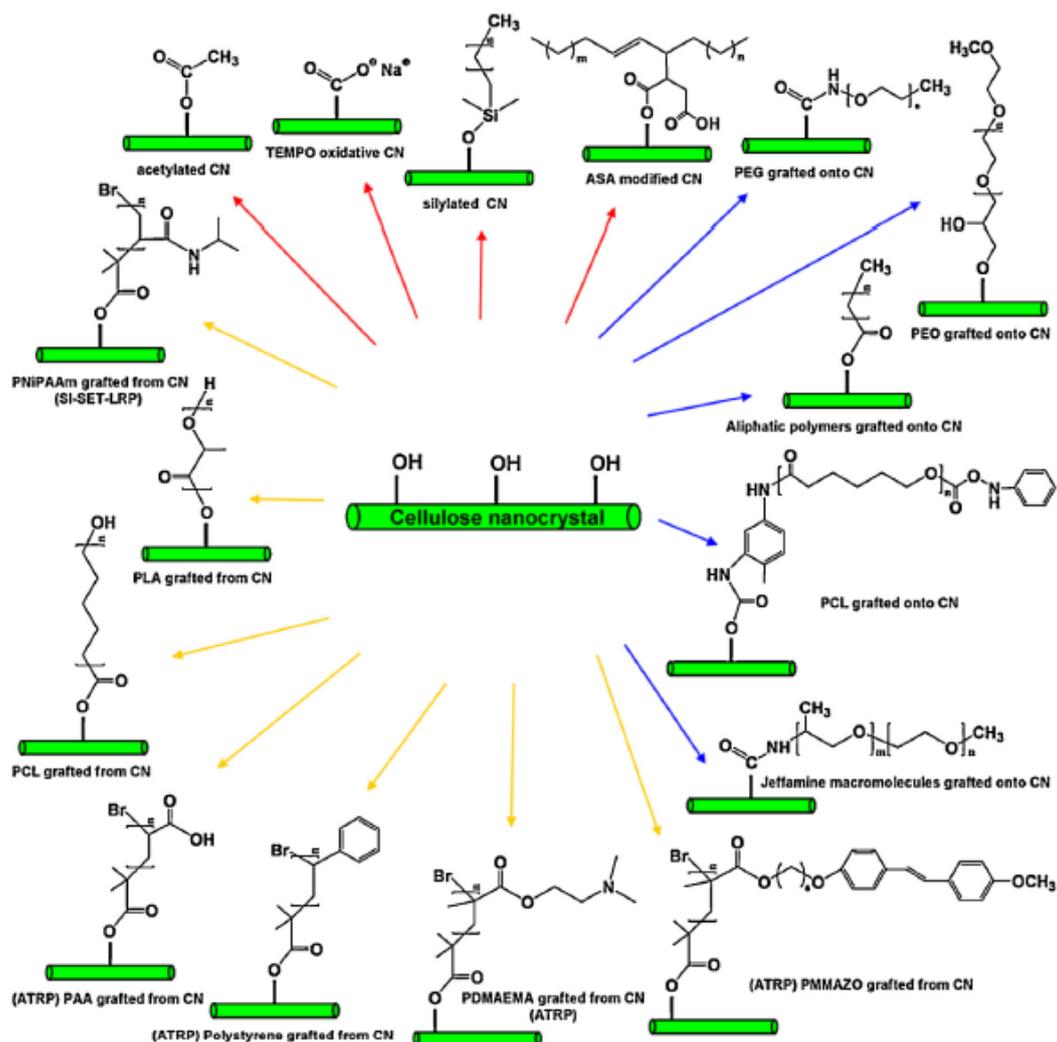


Figure 5: Modifications chimiques courantes à la surface de NCC: PEG-polyéthylène glycol, PEO-polyoxyde d'éthylène, PLA: acide polylactique, PAA: acide polyacrylique, PNiPAAm: poly N-isopropylacrylamide, PDMAEMA: polyméthacrylate de N,N-diméthylamonoéthyle

La revue de Eyley<sup>29</sup> analyse les types de réactions de modification de NCC qui ont été publiées à ce jour dans la littérature. Les principales catégories de réactions effectuées sur les NCC sont les oxydations, les estérifications, les amidations, les étherifications, les substitutions nucléophiles ou bien la modification avec des groupements carbamates (uréthane).

## 2.3. Les applications des NCC

L'insertion des NCC dans des matériaux peut conduire à une meilleure résistance à la traction accrue, une masse réduite, de meilleures propriétés de barrière acoustique, de résistance à l'oxygène et potentiellement à l'humidité, de meilleures propriétés optiques pour les revêtements (couleur, transparence), une bonne biodégradabilité et renouvelabilité<sup>47</sup>. Ces propriétés combinées à une modification facile des NCC facilitent leur utilisation en tant que nanoparticules fonctionnalisées dans différents systèmes. Ainsi, une nouvelle variété de matériaux peut être fournie pour la production durable de produits de haute performance dans un large éventail d'applications.

### 2.3.1. Le potentiel de renforcement des NCC dans les composites

L'application de NCC comme renfort dans les matrices polymères a suscité un intérêt considérable dans le domaine, car elle offre une combinaison importante de propriétés physiques. Les propriétés peuvent être améliorées par rapport aux composites conventionnels, du point de vue thermique, mécanique et de résistance à l'oxydation. Les principales caractéristiques des NCC en tant qu'agents de renforcement sont leur grande surface spécifique, leur très haut module d'élasticité et leur grand rapport d'aspect (rapport de la largeur par la hauteur). Les autres avantages intéressants des NCC sont leur faible densité, leur caractère non abrasif et non toxique, leur biocompatibilité et leur biodégradabilité. De plus, les nanocristaux proviennent de sources naturelles renouvelables qui sont très abondantes et peu coûteuses. Il n'est donc pas nécessaire de les synthétiser et ils permettent la production de films composites facilement modifiables, avec une excellente transmission de la lumière visible<sup>48</sup>. Les NCC présentent un intérêt pour les matériaux composites pour deux raisons : la grande résistance apportée par leur structure cristalline et la surface spécifique élevée due à leur taille à l'échelle nanométrique. Dans le **Tableau 2** se retrouvent les propriétés physiques des NCC par rapport à d'autres matériaux de renforcement<sup>49</sup>.

Tableau 2 : Propriétés physiques des NCC comparées aux autres matériaux de renforcement

	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)
<b>NCC</b>	<b>1.5</b>	<b>10 000</b>	<b>140</b>	<b>6.7</b>
<i>Nanotubes de carbone simple/multi-feuillets</i>	1.2-2.6	30 000	1000-1280	6-12.5
<i>Carbone</i>	1.7	4 000	230-240	1.4-1.8
<i>Kevlar 29</i>	1.44	2800	183	4
<i>Aramide</i>	1.4	3000-3150	63-67	3.3-3.7
<i>Verre de type E</i>	2.5	2000-3500	70	2.5
<i>Verre de type S</i>	2.5	4570	86	2.8

Les matériaux à base de NCC sont utilisés dans la fabrication de films transparents, de films barrières, de membranes de haut-parleurs et de matrices polymères en tant que renforts thermiques et mécaniques. Deux types de composites peuvent être obtenus en utilisant des NCC : des composites à matrice polymère renforcée par les NCC et des composites contenant des NCC, qui sont ensuite modifiés/plastifiés<sup>5</sup>.

Différentes techniques de traitement qui ont été utilisées pour fabriquer des composites à matrice polymère renforcée par les NCC tel que la coulée en solution, le mélange à l'état fondu, la dissolution partielle et l'électrospinning<sup>50, 51</sup>. Parmi les composites structurés par les NCC on peut citer la structuration aérogel<sup>52</sup> ou par émulsion<sup>53</sup>.

## 2.2.2. Les émulsions et hydrogels stabilisés par les NCC

### 2.2.2.1. Les émulsions de Pickering

Les émulsions sont généralement des systèmes métastables de deux phases non miscibles stabilisées par des espèces tensioactives. Les émulsions stabilisées par des particules solides colloïdales adsorbées à l'interface (émulsions Pickering) offrent des avantages compétitifs par rapport aux émulsions classiques. La plupart des études publiées jusqu'à présent se sont axées sur des émulsions stabilisées par des particules inorganiques (silices, oxydes métalliques, argiles exfoliées, carbonates et phosphates) ou des particules polymères, tandis que les alternatives dérivées de la biomasse n'ont été explorées que dans une mesure limitée. Capron *et al.* ont rapporté pour la première fois la stabilisation des émulsions par des NCC non modifiés<sup>54</sup>. Les nanocristaux ont été utilisés sans addition d'aucun cotensioactif, pour stabiliser l'interface d'une émulsion huile dans eau. L'émulsion résultante a consisté en une couche très

cohésive à l'interface huile/eau responsable de la grande résistance à la coalescence de l'émulsion. Les NCC modifiés par des groupements hydrophobes permettent de stabiliser les émulsions eau-dans-huile, ce qui pourrait également améliorer la capacité de traitement et les performances des matériaux à base de nanocellulose dans les milieux apolaires. Il est finalement illustré que la grande stabilité de cette émulsion stabilisée par NCC permet également de modifier les émulsions préformées avec une couche supplémentaire conduisant à des capsules selon un procédé de couche par couche<sup>26</sup>.

#### **2.2.2.2. Les émulsions à haute phase interne (HIPE)**

Ces dernières années, les émulsions à phase interne élevée (HIPE) ont fait l'objet de recherches intenses en raison de leur large éventail d'applications dans de nombreux domaines tels que l'alimentation, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et les peintures et revêtements. Les HIPE sont des systèmes émulsifiés dont la fraction volumique de phase interne est supérieure à 0.74, ce qui correspond à la densité maximale de compaction des sphères dures monodisperses. Les HIPE sont généralement stabilisées contre la coalescence en utilisant une quantité importante d'agents tensioactifs qui sont solubilisés dans la phase continue. Il a été montré que les NCC non modifiés ont la capacité de produire des HIPE stables sur le long terme<sup>55</sup>. Ces émulsions sans tensioactif pourraient conduire à des matériaux à porosité contrôlée liquides et solides en utilisant de très petites quantités de colloïde aux interfaces.

Le groupe de Liu a démontré une autre stratégie produisant des HIPE huile-dans-eau via une émulsification en une étape pour préparer des hydrogels composites macroporeux pour la culture cellulaire. Les expériences de culture cellulaire *in vitro* ont suggéré que les hydrogels composites macroporeux présentent une bonne biocompatibilité ainsi qu'une adhésion et une prolifération cellulaires prometteuses, utilisables comme substrats biologiques actifs pour l'ingénierie tissulaire<sup>56</sup>.

#### **2.2.2.3. Les hydrogels**

Les hydrogels polymères sont des réseaux de polymères hydrophiles réticulés qui gonflent lorsqu'ils absorbent de grandes quantités d'eau. Les hydrogels ont été largement étudiés au cours de la dernière décennie pour une grande variété d'applications, telles que l'administration de médicaments, l'ingénierie tissulaire, les capteurs sensibles aux stimuli, ou d'autres<sup>57,58,59</sup>. En général, les hydrogels sont mous et cassants. Cependant, il existe des applications nécessitant

des charges mécaniques importantes, par exemple dans les implants médicaux, les applications industrielles et certains dispositifs électrochimiques<sup>60</sup>.

A titre d'exemple, il existe des hydrogels injectables à base de carboxyméthylcellulose et de dextrane, renforcés avec des NCC rigides en forme de baguette et des nanocristaux fonctionnalisés avec des aldéhydes (CHO-CNC)<sup>61</sup>. Des hydrogels nanocomposites avec des NCC modifiés avec du méthacrylate de glycidyle (GMA) en tant que domaine de réticulation et de renforcement préparés par polymérisation radicalaire. Il a été montré que le degré de sulfatation des NCC, ainsi que les interactions entre la densité de réticulation et le poids moléculaire des chaînes de réticulation ont des effets sur les performances mécaniques des hydrogels nanocomposites à base de NCC<sup>62</sup>.

### **2.2.3. L'autoassemblage contrôlé de matériaux celluloseux fonctionnels**

Les fibres de cellulose sont les principaux composants du papier, utilisé pour les billets de banque, la communication, le stockage d'informations, l'emballage, la construction, etc. Cependant, la structure dense du papier a été limitée aux rôles passifs. Compte tenu de la biodisponibilité de la cellulose, transformer cette ressource renouvelable en un matériau actif est une étape essentielle vers la durabilité. L'introduction d'une structure mésoporeuse ordonnée dans la cellulose est capable d'induire de nouvelles propriétés et pourrait transformer le substrat passif en un capteur structurel actif. La combinaison de la flexibilité et de l'iridescence (coloration créée suite à l'interaction avec la lumière) peut sérieusement augmenter les capacités de revêtement de films barrière par les nanocristaux, pour les applications biomédicales et les produits d'emballage de consommation durables. Les films de NCC affichent des propriétés photoniques dynamiques et bénéficient de réponses rapides aux stimuli externes, tels que la pression et la polarité des solvants, potentiellement applicables à des capteurs ou des filtres optiques efficaces<sup>49</sup>.

### **2.2.4. Biocapteurs**

Les biocapteurs représentent des systèmes fiables, rapides et sélectifs de détection. L'intégration d'éléments de reconnaissance biologique avec des transducteurs (dispositif permettant la conversion d'un signal en un autre, comme la conversion d'un signal lumineux en un signal nerveux) appropriés est un aspect important du développement des biocapteurs, en particulier l'immobilisation de biomolécules sur la surface du transducteur avec une meilleure orientation et stabilité. La nature multifonctionnelle des NCC a été adaptée. La

surface des NCC est ainsi fonctionnalisée pour être utilisée en tant qu'agents antibactériens et antiviraux, structure d'ingénierie tissulaire, biomarqueurs ou capteurs, vecteurs de gènes, véhicules d'administration de médicaments et substrat de biocatalyseurs<sup>63</sup>.

Les NCC ont été largement utilisés pour l'immobilisation de protéines, en tant que biocatalyseurs. Les NCC offrent un substrat stable qui améliore l'activité des protéines dans les environnements extrêmes et facilite la séparation des supports, ce qui permet de multiples utilisations. Les avantages de cette approche sont que la greffe de protéines peut être spécifique d'un site et d'une région dans des conditions physiologiques, permettant à la protéine de conserver sa structure et de ne pas compromettre son activité. La méthode est applicable à une large gamme de protéines ainsi qu'à des molécules bioactives<sup>64</sup>.

L'immobilisation de la glucose oxydase sur les NCC a été également rapportée. Les NCC ont été revêtus de polyéthylèneimine (PEI), suivi du dépôt de particules d'or et d'une chimisorption de thiol carboxylé avant le greffage covalent de la glucose oxydase sur la surface de cristaux<sup>65</sup>.

Des travaux ont été effectués sur l'immobilisation de la papaine sur la surface de nanocristaux revêtus de magnétite<sup>66</sup>. Les NCC ont d'abord été fonctionnalisées avec des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  pour faciliter la séparation magnétique, suivie du dépôt de particules d'or avant le greffage de l'enzyme papaine.

Bi *et al.* ont utilisé des nanocristaux oxydés TEMPO (TOCNC) dans des électrodes TOCNC/L-Cystéine/Or pour détecter les énantiomères des acides aminés phénylalanine, leucine et valine<sup>67</sup>. Les TOCNC présentaient des capacités d'adsorption plus élevées pour les acides aminés D, par opposition aux acides aminés L, en raison de la chiralité inhérente aux TOCNC. Des substrats NCC-PVA (alcool polyvinylique) fonctionnalisés avec de la fluorescéine ont également été développés pour diverses applications de biosensibilité<sup>68</sup>.

La demande récente de dispositifs de diagnostic dans le domaine de la santé est bien soutenue par les matériaux à base de NCC. Des tentatives ont été faites pour utiliser du papier à base de cellulose pour des applications de diagnostic et électroniques. Étant donné que le papier est flexible, léger, bon marché et jetable, les dispositifs fabriqués avec du papier apportent une amélioration technologique importante aux nouveaux appareils. Pour améliorer les propriétés du matériau cellulosique pour les applications électroniques et de détection, une modification

ou une fonctionnalisation de la cellulose a été réalisée. Les études ont montré qu'en ajoutant un oxyde métallique dans une matrice de cellulose, les propriétés du matériau en termes de stabilité chimique, de conductivité électrique, d'activité photocatalytique et de photosensibilité peuvent être améliorées<sup>69</sup>.

### **2.2.5. Les NCC dans la biomédecine et pharmaceutique**

Comme les NCC sont capables de se lier et de libérer des molécules solubles dans l'eau par le biais d'interactions ioniques, ils peuvent être considérés comme des systèmes d'administration de médicaments ou de dépôt de médicaments. Récemment, ces perspectives ont été discutées<sup>27</sup>. Cependant, bien qu'il y ait un consensus sur les progrès récents réalisés sur ce sujet, y compris l'étude de la biocompatibilité de la nanocellulose *in vivo*, les auteurs ont souligné que la plupart des études étaient menées à un niveau académique et ne visaient donc pas à préparer des médicaments spécifiques pour le traitement pratique des maladies. Une autre revue<sup>20</sup> s'est concentrée sur la structure chimique des NCC et des procédures d'isolation physique et chimique disponibles et a également décrit les caractéristiques optiques, mécaniques et rhéologiques des NCC. En outre, les nouvelles applications des NCC dans divers domaines tels que l'électronique, la science des matériaux, la catalyse et l'ingénierie biomédicale ont été décrites. Des développements récents des applications des nanocelluloses, comprennent la production de masques, bandages, remplacements cutanés pour implants, brûlures, manchettes pour chirurgie nerveuse, vaisseaux sanguins artificiels, porteurs cellulaires et soutien de matrices pour l'immobilisation d'enzymes<sup>70</sup>. Les exigences matérielles doivent s'adapter à chaque application thérapeutique<sup>71</sup> que ce soit dans les contextes de la biomédecine, de l'énergie, des nanocomposites et en particulier pour les questions environnementales<sup>72</sup>.

La cellulose microcristalline a souvent été utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour être mélangée à d'autres excipients pharmaceutiques afin de former des comprimés chargés de médicaments pour l'administration orale. Des dérivés de la cellulose tel que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthyle-cellulose et la méthyle-cellulose ont également été utilisés dans des formulations topiques, orales ou injectables. Les NCC sont à l'étude en tant que possibles nanomatériaux pour l'administration ciblée de médicaments en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles adaptées à l'internalisation dans la cellule. La modification chimique des groupes hydroxyles de surface des NCC permettrait le greffage de molécules cibles hydrophobes ou non ionisées (substance active et excipient de médicaments) qui ne serait pas possible sur des NCC non modifiés. Les études de toxicité menées sur les

NCC à l'aide de cellules endothéliales microvasculaires cérébrales ont démontré des effets non toxiques sur les cellules, suggérant que les NCC pourraient être utilisés comme vecteur dans l'administration ciblée de produits thérapeutiques<sup>73</sup>.

## **2.4. Considérations sur l'environnement, la santé et la sécurité des NCC**

L'incorporation de NCC dans les matériaux a suscité un engouement pour la fabrication de nouveaux nanomatériaux partiellement biosourcés à propriétés contrôlables. Cependant un manque de connaissances demeure sur le danger potentiel que peuvent représenter les nanocellulose pour la santé humaine (exposition et dose), compte tenu du large éventail de scénarios de cycle de vie potentiels. Bien que jusqu'à présent aucun effet indésirable aigu n'a été signalé lors de l'utilisation de nanocristaux, une variété de facteurs d'incorporation empêchent la compréhension de la recherche actuellement disponible. Les différentes caractéristiques des échantillons, découlant directement de protocoles de production, sources, dimensions, pureté, concentration, mode d'application et temps d'exposition, peuvent fortement influencer la réponse biologique observée *in vitro* ou *in vivo* et ne pas refléter une évaluation réaliste du risque des fibres en général et des NCC en particulier <sup>74</sup>.

Au cours des dernières décennies, le domaine de la nanotechnologie a connu une expansion constante, avec beaucoup d'accent sur la nécessité de développer une compréhension approfondie de l'impact biologique des matériaux nanométriques. Prenant en compte les effets toxiques associés à l'utilisation de nanomatériaux, il est nécessaire de déduire de manière holistique l'impact éventuel de NCC en raison de leurs propriétés nanométriques. La toxicité des nanocristaux dépend fortement de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier de la chimie de surface, y compris la charge de particules et du degré d'agrégation, qui détermine la forme et les dimensions des particules. Ces propriétés dépendent de la source de cellulose, de la procédure de préparation de nanocristaux et des méthodes de post-traitement ou de préparation d'échantillons, telles que la lyophilisation, l'aérosolisation, la sonication ou la stérilisation<sup>75</sup>.

## 2.5. Objectifs

Les matériaux fonctionnels à base cellulosique bénéficient d'un fort potentiel. Cependant, un travail important subsiste quant à la compréhension des concepts fondamentaux liés aux propriétés des NCC à l'état solide et des liens entre structure, propriétés et applications pour l'obtention de caractéristiques contrôlées, uniformes et reproductibles<sup>49</sup>.

L'un des défis fondamentaux du travail avec tout matériau biosourcé, y compris les nanocelluloses est la sensibilité à l'eau. Comprendre la relation fondamentale de la cellulose sous ses multiples formes avec l'eau est un sujet d'étude permanent. En raison de son hydrophilie, il est difficile d'obtenir un bon niveau de dispersion des NCC dans des matrices apolaires. Pour dépasser ce défi il est nécessaire de les fonctionnaliser et les prétraitements existants actuellement sont soit coûteux, soit font appel à une chimie de synthèse faisant perdre le caractère biosourcé des nanocristaux.

La valorisation de NCC nécessite de développer des stratégies en termes de méthodes de traitement respectueuses de l'environnement, économiquement viables et qui sont moins préjudiciables à la santé humaine que leurs équivalents traditionnels. L'utilisation des technologies non-conventionnelles telles que le plasma non thermique présente un potentiel très prometteur en raison de son efficacité, de sa facilité de mise en œuvre, de l'absence de solvants organiques et de sa faible consommation énergétique. Ce procédé ne requiert pas de réactifs réactionnels et nécessite uniquement un apport énergétique et un flux gazeux pour la modification des matériaux.

## 3. Le plasma non thermique

### 3.1. Principe

Il existe différents types de plasmas, les plasmas dit thermiques et les non-thermiques, dont la création dépend de la quantité d'énergie apportée au système. Le plasma est produit par l'application d'un champ électrique ou magnétique suffisamment fort entre deux électrodes, pour assurer l'ionisation d'un gaz. En raison de leur faible masse, les électrons présents naturellement dans le gaz sont accélérés par le champ et atteignent de hautes températures. Le gaz ionisé formé par impact électronique devient alors un fluide très conducteur constitué d'ions, de molécules neutres, d'électrons et d'autres espèces à des états d'excitation variés. Dans le cas d'un plasma dit thermique, l'énergie apportée entraîne la hausse de la température des électrons et de toutes les espèces actives et neutres du gaz, de l'ordre de  $10^4$  K. Le milieu est à l'équilibre thermodynamique. Ces plasmas se retrouvent soit à l'état naturel (éclaircs, nébuleuses, étoiles, aurores boréales...), soit artificiels (arc électrique, plasmas de fusion, propulsion par plasma, etc.).

Le plasma non thermique est défini par un milieu à l'état hors équilibre thermodynamique. L'énergie apportée au système est suffisante pour provoquer l'accélération des électrons et leur collision avec les molécules environnantes, sans entraîner l'augmentation de leur température. Les ions et autres espèces excitées plus lourds restent relativement froids et font l'objet de diverses réactions chimiques.

Selon la géométrie des réacteurs, les plus importantes catégories de décharges électriques pouvant être générées à pression atmosphérique sont :

- **la décharge couronne** : des décharges électriques sont générées entre deux électrodes dont la géométrie présente une forte dissymétrie (par exemple, électrodes pointe – plan ; fil-cylindre). Cette dissymétrie permet d'obtenir un champ électrique plus important au voisinage de l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Ces décharges sont faciles à produire, mais peuvent produire un courant instable risquant le passage à l'arc électrique (**Figure 6**).

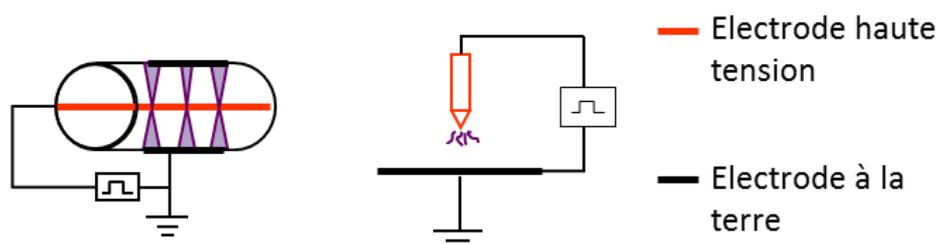


Figure 6: Représentation graphique des décharges de type couronne

- **la décharge à barrière diélectrique (DBD)** : ce type de décharge est formé lorsqu'un matériau diélectrique est placé entre les deux électrodes, évitant ainsi le passage à l'arc. La présence du matériau diélectrique (verre, quartz, alumine...) permet également la formation d'un plasma plus homogène.
- **la décharge Glidarc** : la décharge glissante est un streamer initié par un arc électrique entre deux électrodes, qui est entraînée par un flux de gaz (**Figure 7**). L'augmentation de l'écart inter électrode va conduire à la rupture du streamer et le plasma va s'éteindre. Les inconvénients de ce type de décharge sont le flux de gaz important pour pousser le streamer et l'irrégularité du streamer une fois que l'écart inter électrodes devient important.

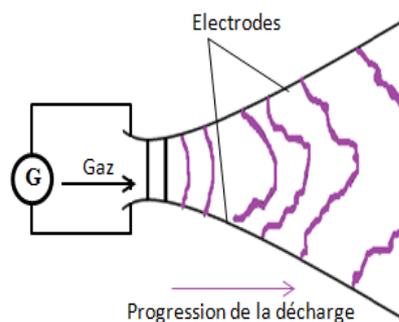


Figure 7: Représentation graphique de la décharge glissante de type Glidarc

D'autres techniques comme les faisceaux d'électrons ou les rayonnements électromagnétiques (micro-onde, ondes radio) peuvent être également employées pour la génération des plasmas non thermiques à pression atmosphérique, mais leur utilisation est plus coûteuse et moins facile à mettre en œuvre.

La communauté scientifique a déployé des efforts considérables pour maintenir et utiliser le plasma non thermique à pression atmosphérique en raison de ses applications scientifiques et industrielles. L'énorme potentiel de la technologie plasma provient de sa capacité remarquable d'être respectueuse de l'environnement et énergétiquement économique, de sa flexibilité et de sa capacité à créer de nouveaux produits.

Le traitement plasma utilise différents gaz (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air, etc.) pour insérer des fonctionnalités chimiques sur des substrats, afin d'améliorer leur adhésion ou leur biocompatibilité sans affecter la topographie de surface et les propriétés globales. Les substrats peuvent être de différents types, tailles, formes et géométries et le traitement plasma permet la fonctionnalisation spécifique, une bonne adhésion, une bonne reproductibilité, un minimum de pollution et déchets et éventuellement la stérilisation des produits dans le cas exigé.

## **3.2. Les domaines d'application du plasma non thermique**

Le plasma non thermique est aujourd'hui une technologie bien connue et a fait l'objet de nombreuses publications, revues et livres<sup>76-78</sup>. Elle est utilisée dans de très nombreux domaines d'applications<sup>79,80</sup> tels que (pour n'en citer que quelques-uns):

- la production de composés chimiques (pour l'énergie, ou l'industrie chimique)
- la protection de l'environnement en passant par la décontamination (de l'eau, des sols) et la dépollution de l'air (rejets effluents gazeux, air intérieur)
- la modification de surface (de graines, de terre, textiles, plastiques et polymères)
- la biologie et la médecine (stérilisation, ingénierie tissulaire...)

L'efficacité des plasmas non thermiques dans la modification de surfaces de matériaux est déjà démontrée<sup>81-83</sup>. Ce traitement permet d'accéder à des fonctionnalisations spécifiques (oxydation, greffage, hydrophilie, hydrophobie, dépolymérisation/ polymérisation...) et cela pour diverses familles de matériaux (textiles, polymères plastiques etc.).

### **3.2.1. Le domaine agro-alimentaire**

Un récent domaine d'application de ces systèmes réside maintenant dans les applications autour du traitement des matières végétales. L'expérience et les connaissances acquises en plasmas à ce jour, sont le point de départ et la base de la nouvelle discipline<sup>84</sup> qui porte sur l'utilisation du plasma dans l'agriculture.

Due à la croissance de la population mondiale et l'augmentation de la demande alimentaire, beaucoup d'accent est mis sur les rendements agricoles. Les techniques conventionnelles telles que l'irrigation, la fertilisation et l'utilisation de pesticides pour la protection des cultures ne suffiront plus et une solution envisageable est l'utilisation des graines à germination rapide et à haut rendement pour produire des plantes robustes. Le plasma dans l'agriculture peut augmenter le rendement de manière significative, sans augmenter l'utilisation d'eau ou d'engrais tout en ayant un impact faible sur les écosystèmes<sup>85</sup>.

L'émergence de nouveaux agents pathogènes, de processus de production innovants et les demandes des consommateurs posent de nouveaux défis. Par exemple, la consommation de produits frais et d'aliments crus est associée à un nombre croissant de maladies d'origine alimentaire, dû à la contamination des aliments par des agents pathogènes différents<sup>86</sup>. Etant donné que les procédés thermiques, largement utilisés pour leur efficacité sanitaire, peuvent affecter les propriétés organoleptiques et la valeur nutritionnelle des aliments, des technologies innovantes non-thermiques se sont développées<sup>87</sup>. L'intérêt pour l'application des plasmas dans la transformation des aliments augmente donc rapidement, en raison de leurs pertinences économiques et de leurs impacts sociaux<sup>88</sup>. Schluter *et al.*<sup>89</sup> ont rapporté que le traitement par plasma peut être considéré comme une alternative potentielle à d'autres méthodes chimiques ou physiques (HPP-*High Pressure Processing*, PEF-*Pulsed Electric Field* ou irradiation).

L'application du plasma n'est pas limitée seulement à son effet bactéricide, mais également dans le traitement de surface et la stérilisation des emballages. La modification de surface comprend l'ajout ou le retrait des groupes fonctionnels pour l'amélioration antimicrobienne et la résistance mécanique (adhérence, absorbance, étanchéité, revêtement, etc.). La stérilisation par plasma non thermique est moins longue et plus sûre pour les matériaux d'emballage tels que les films, les bouteilles en plastique, les récipients et les couvercles, sans effets secondaires et sans déchets<sup>90</sup>.

### **3.2.2. Le domaine de la protection environnementale**

L'utilisation des plasmas non thermiques, s'est révélée efficace pour traiter une large gamme d'émissions comprenant des hydrocarbures aliphatiques, des chlorofluorocarbones, du cyanure de méthyle, du phosgène, du formaldéhyde, ainsi que des composés organo-phosphorés et des oxydes d'azote<sup>91</sup>.

Par rapport aux techniques conventionnelles, l'application de la technologie plasma peut permettre une efficacité plus élevée dans l'élimination de la pollution de faible concentration (ppm), avec une consommation d'énergie réduite (**Tableau 5**). Une configuration universelle de plasma, adaptée pour le traitement des toutes les sources de pollution n'existe pas, mais le paramétrage peut facilement être réalisé en fonction de la nature du polluant et en fonction de la source de la pollution.

Tableau 3: Comparaison des technologies plasma non thermique pour l'abattement des COV

<i>Technologie plasma</i>	<b>Energie moyenne des électrons (eV)</b>	<b>Coût capital (\$/W)</b>	<b>Capacité de l'unité (kW)</b>	<b>Consommation d'énergie (kWh/m<sup>3</sup> polluant)</b>	<b>Applications connues</b>
<i>Faisceau d'électrons</i>	5-6	2	10-1000	10-70	Décomposition des SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> dans les centrales thermiques
<i>Couronne phase-gaz</i>	2-3	2.1	1-20	6-70	Précipitateurs électrostatiques
<i>Décharge couronne pulsée</i>	3-5	1	10	20-150	Décomposition des hydrocarbures polyatomiques dans les usines d'aluminium
<i>DBD</i>	2-3	0.2	0.1-1	20-200	Décomposition des SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> dans les générateurs industriels d'ozone
<i>GlidArc</i>	1-1.4	0.1	120	20-250	Décomposition du méthanol et o-xylène

Les espèces réactives du plasma ont montré leurs effets dans la décontamination et la dégradation des produits chimiques et le plasma non thermique pourrait être adapté pour le traitement de l'eau utilisée dans la transformation des aliments pour le nettoyage et le lavage des équipements et des matières premières. L'impact positif de la technologie a amené la demande d'une mise à l'échelle efficace de la technologie plasma en adaptant la conception de l'équipement à l'industrie de la transformation des aliments pour qu'elle puisse traiter les déchets à grande échelle<sup>92</sup>. Un exemple d'utilisation concerne le contrôle des indicateurs microbiens clés rencontrés dans les effluents de l'industrie alimentaire<sup>93</sup>. Le traitement plasma a été effectué dans un réacteur de décharge à barrière diélectrique sous air, à température ambiante et après 2 minutes à 80 kV le traitement a conduit à l'inactivation complète des bactéries présentes (*E coli* et *E. faecalis*). Cependant, l'efficacité du plasma variait en fonction des paramètres expérimentaux, de la composition de l'effluent cible et de l'état physiologique du micro-organisme.

Ces dernières années, le plasma a été étudié comme une alternative écologique aux produits chimiques pour la décontamination et la modification des sols<sup>94,95,96</sup>. Le plasma peut être utilisé pour améliorer la viabilité des micro-organismes bénéfiques tels que les bactéries fixatrices d'azote et pour réduire les effets nocifs, par exemple, pour tuer les parasites et augmenter la santé du sol. Le processus de traitement du sol assisté par plasma non-thermique est très complexe puisqu'il implique simultanément les propriétés du sol (composition, valeur nutritive, contaminants et microbiologie), les espèces actives (électrons, atomes d'oxygène et d'azote excités, ozone, oxydes d'azote, radicaux), et les différents paramètres (pression, température, teneur en humidité, durée d'exposition), qui jouent tous un rôle dans le plasma. Les oxydes d'azote, présents dans le sol à cause de l'activité microbienne des bactéries nitrifiantes et des processus de fertilisation, peuvent réagir avec l'ozone et les composés azotés produits par les décharges, ce qui peut influencer fortement les caractéristiques physiques et chimiques du sol, sa fertilité et la croissance des plantes. Les résultats obtenus ont montré que l'ozone a une forte influence sur les propriétés chimiques et biologiques du sol et de la croissance des plantes<sup>97</sup>.

### **3.2.3. Le domaine de la médecine**

Une des principales applications du plasma dans le domaine de la santé est la décontamination biologique ou microbienne pour l'élimination des microorganismes, mais aussi la stérilisation du matériel chirurgical et médical, le matériel d'emballage primaire et la prévention de la transmission des maladies infectieuses.

Le potentiel de la technologie plasma dans la médecine a été démontré dans des applications comme la cicatrisation<sup>98</sup>, la coagulation<sup>99</sup>, la stérilisation<sup>100</sup>, le traitement des cavités dentaires<sup>101</sup> et le traitement du cancer<sup>102</sup>. A ce jour, plusieurs surfaces ont été modifiées par plasma pour différentes applications et il est attendu que le développement des nouvelles surfaces augmente encore plus l'utilisation des plasmas dans la science et la technologie des biomatériaux. Une liste exhaustive comprend : des surfaces adhésives/répulsives pour les cellules, des surfaces pour l'immobilisation des biomolécules, des surfaces résistantes au développement bactérien ou plus récemment, des nano-biocomposites, structures à porosité micrométrique ou des nano-films ultra-minces<sup>103,104</sup>.

L'utilisation du plasma dans la médecine thérapeutique est de très près liée au développement de sources de plasma froid pour le traitement des plus petites cavités à des plaies de grande surface, qui nécessitent différentes durées d'application. Cela montre qu'une seule source de plasma ne peut pas répondre à toutes les exigences et les configurations du plasma doivent être adaptées à un problème spécifique. La compréhension des interactions plasma-cellule est aussi essentielle pour le développement des traitements médicaux. Pour une optimisation des traitements plasma, les espèces actives doivent être identifiées et leurs effets sur les systèmes biologiques doivent être bien connus. Malheureusement, l'identification des composants clés du plasma est difficile et la réponse cellulaire dépend d'une variété de paramètres environnementaux. On pourra citer la pureté des systèmes biologiques, la température ambiante et celle du plasma, le débit et l'humidité du gaz, la durée du traitement ; des paramètres chimiques tels que la valeur du pH, la concentration ou la concentration osmotique des ions, le potentiel antioxydant, ainsi que des paramètres biologiques comme la densité cellulaire, le rapport entre les cellules et le volume, les milieux de culture cellulaire<sup>105</sup>.

#### **3.2.4. La modification de la cellulose**

Plusieurs études ont été menées sur l'utilisation du plasma pour la modification des biopolymères pour conférer différentes propriétés telles que hydrophiles, hydrophobes, oléophobes ou antibactériennes. Le traitement par plasma non thermique a été utilisé pour traiter les tissus de coton pour l'amélioration de la mouillabilité<sup>106</sup>, pour conférer des fonctions antibactériennes<sup>107</sup> ou hydrofuges<sup>108,109</sup>. La modification chimique de la farine de blé a permis de moduler ses propriétés physiques<sup>110,111</sup>. La dépolymérisation, les propriétés de gélification,

turbidité ou hydrophobicité de l'amidon traité par plasma ont été également reportées<sup>112,113,114,115</sup>.

Le plasma non thermique a été utilisé pour l'activation de la cellulose afin d'améliorer sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse chimique et enzymatique ou sa solubilité dans l'eau. La modification de surface de la cellulose a été réalisée en utilisant un système plasma DBD fonctionnant à pression atmosphérique et température ambiante dans l'air et dans un mélange gazeux 10% NH<sub>3</sub> / 90% N<sub>2</sub> (v/v). Dans chaque cas, des changements chimiques et topographiques très différents de la surface de la cellulose ont été observés. Une légère oxydation et une importante augmentation de la rugosité de la surface ont été observées sous plasma d'air. Le degré de modification de la surface est dépendant de la puissance de la décharge et du nombre de cycles appliqués. Lorsque la cellulose a été traitée dans un environnement contenant 10% NH<sub>3</sub> / 90% N<sub>2</sub>, des groupements fonctionnels (amine, amides) ont été identifiés. Les groupements OH ont été fonctionnalisés avec des groupes NH, tandis que les alcools primaires ont réagi avec les espèces actives du plasma, conduisant à la formation de CONH<sub>2</sub>. Les résultats ont indiqué que le traitement de la cellulose par un plasma d'air peut être utilisé pour créer une surface spécifique pour favoriser l'adhésion et la prolifération cellulaire. En outre, le traitement dans une atmosphère riche en ammoniac sous les mêmes conditions énergétiques offre la possibilité de créer des surfaces qui peuvent activement promouvoir la différenciation cellulaire, par l'utilisation des molécules qui peuvent être liées de façon covalente aux atomes d'azote de la surface de la cellulose modifiée<sup>116</sup>.

Dans une autre étude, un plasma non thermique à décharge luminescente a été utilisé pour fonctionnaliser les fibres de cellulose en implantant du polystyrène entre les fibres et la matrice, pour améliorer l'adhérence des deux composants. Les fibres de cellulose ont été exposées au plasma dans un réacteur dans lequel le styrène réagit, se polymérise et adhère aux surfaces. Les décharges luminescentes ont été générées sans gaz vecteur à une radio fréquence de 13.5 MHz, à une température de 30 °C et une puissance moyenne de 12 W. L'interface du polystyrène a été synthétisée par des décharges luminescentes continues et périodiques à la surface des fibres de cellulose. Les résultats ont montré que l'adhérence dans l'interface fibre-matrice augmente avec le temps au cours des 4 premières minutes de traitement mais que des temps d'exposition plus longs conduisent à la dégradation de la fibre et à la réduction de son adhérence à la matrice<sup>117</sup>.

Les fibres de cellulose ont été modifiées par décharges lumineuses sous Ar en faisant varier le temps d'exposition 10 à 300 s à une puissance de 5 W et température ambiante. Le traitement plasma a conduit à la dégradation de la surface de la fibre en modifiant la morphologie de surface et la largeur des fibres. La capacité d'absorption de l'eau a diminué avec l'augmentation des périodes d'exposition au plasma et dans les conditions utilisées, aucun effet n'a été observé sur la croissance des colonies *E. Coli* utilisées pour évaluer l'effet antibactérien des fibres<sup>118</sup>.

La rigidité des fibres kraft blanchies et mouillées a été reliée au degré de modification des fibres après traitement plasma<sup>119</sup>. Le traitement plasma de feuillets de fibres kraft blanchies ne s'accompagne que de modifications mineures de la chimie de surface. Par contre, des modifications importantes des propriétés physiques ont été observées. Des intensités de traitement de 1 et 5 Kw.m<sup>-2</sup>.min ont été appliquées aux feuilles à température ambiante et pression atmosphérique dans un réacteur de décharge à barrière diélectrique. La diminution de l'énergie de surface et l'augmentation de la résistance à la rupture et de la rigidité des fibres mouillées à des énergies élevées (5 Kw.m<sup>-2</sup>.min) permettent d'établir que la modification des fibres suit un mécanisme de réticulation covalent.

Il a été montré<sup>120</sup> que le plasma non-thermique est capable de favoriser le clivage partiel de la liaison glycosidique  $\beta(1-4)$  de la cellulose, conduisant à la libération de cellodextrines à chaîne courte qui sont réassemblées préférentiellement en position C6, conduisant à des glucanes ramifiés présentant un glucosyle ou anhydroglucosyle terminal. La mesure dans laquelle la chaîne cellulosique est réorganisée dépend de l'indice de cristallinité de la cellulose. La ramification de la chaîne cellulosique (en moyenne 1 ramification par 6 unités glucosyle) après le traitement plasma entraîne la formation de glucanes solubles dans le DMSO et même partiellement dans l'eau, ouvrant une voie directe d'obtention de polysaccharides à partir de la cellulose. La réorganisation des chaînes cellulosiques induite par le traitement plasma se produit en seulement 10 minutes et sans solvant ou catalyseur, facilitant ainsi le traitement en aval (aucune purification n'est requise). De plus, le plasma n'endommage pas l'unité glucosyle et les glucanes sont récupérés sous forme d'un solide blanc à la fin du traitement. Les expériences ont été conduites dans un réacteur de décharge à barrière diélectrique, sous air à un voltage de 10 kV et une fréquence de 2.2 kHz. La cellulose microcristalline Avicel PH 105 présente un degré de polymérisation (DP) moyen de 200. Sous air, le plasma a été capable de cliver partiellement les liaisons glycosidiques : après 3h de traitement plasma, le DP a diminué à 120. Après un temps de réaction prolongé (jusqu'à 8h) aucune diminution supplémentaire du

DP n'a été observée, suggérant que le plasma n'affecte que la partie amorphe de la cellulose. L'hypothèse a été corroborée par l'analyse DRX, qui a révélé que l'indice de cristallinité avait légèrement augmenté de 78 à 81% après plasma<sup>121</sup>.

Benoit et *al.* ont démontré que la combinaison du broyage et plasma en tant que traitements physiques permet la déconstruction extensive de la cellulose en cello-oligomères de très faible masse molaire (DP=36) sans ajout de catalyseur ou de solvant. Plus important, leur méthode a permis de contrôler de près le processus de dépolymérisation de la cellulose microcristalline, offrant ainsi la possibilité d'accéder à un large éventail d'oligomères avec des différents degrés de polymérisation<sup>122</sup>.

Des fibres de pâte kraft entièrement blanchie et de pâte thermomécanique ont été greffées avec de l'acrylamide via un traitement plasma dans un réacteur de décharge à barrière diélectrique, à différentes doses de traitement. L'augmentation du traitement par décharge à barrière diélectrique a conduit à une polymérisation accrue et à l'incorporation d'acrylamide sur les surfaces des fibres<sup>123</sup>.

La solubilité de la cellulose dans une solution alcaline a été étudiée après le traitement plasma dans une configuration DBD. La surface de la cellulose traitée par un plasma d'argon a été significativement attaquée et la force de liaison hydrogène correspondante a diminué, conduisant à une amélioration de la solubilité de la cellulose dans une solution alcaline diluée<sup>124</sup>.

Des procédés plasma à basse température sont en cours de développement en tant que technologie alternative pour le prétraitement de la biomasse. Plusieurs interactions chimiques et physiques entrent en jeu lors de l'application du plasma sur les substrats lignocellulosiques. Le plasma d'oxygène bénéficie de la présence d'électrons énergétiques, qui peuvent entrer en collision avec des fibres et induire des charges négatives à la surface des fibres. L'attraction des protons peut se produire pour équilibrer les charges. En particulier, la présence d'eau pourrait générer un effet autocatalytique de la cellulose amorphe. La revue de Vanneste<sup>11</sup> montre que le plasma non thermique affecte clairement tout type de biomasse. Les plasmas contenant de l'oxygène sont les plus efficaces. Les effets sont généralement marqués lors de l'utilisation de petites particules et en présence d'eau. Cela est dû à un effet de surface et à des effets de solubilisation et diffusion, qui sont particulièrement utiles si l'ozone et les NOx sont

les espèces réactives. D'autres effets bénéfiques sont les modifications de la structure de la cellulose, telles que la réduction du DP et la formation de surfaces polaires dues à l'oxydation. Ces deux changements aboutissent finalement à des échantillons de cellulose plus réceptifs à des réactions chimiques et biochimiques.

### 3.3. Objectifs

Les défis à venir consistent en l'amélioration des performances des équipements industriels et à développer de nouveaux produits ou processus. Pour relever ces défis, une compréhension de la physique et de la chimie sous-jacente est nécessaire. La création de bases de données scientifiques, la compréhension fondamentale des processus chimiques, de la décharge électrique et le développement d'outils de diagnostic optimum permettront de répondre aux exigences technologiques du futur<sup>125</sup>.

L'une des principales limites de la technologie plasma est la diversité des groupes fonctionnels produits par la multitude de réactions chimiques qui se produisent dans le plasma. Le plasma conduit au clivage des liaisons, aux processus d'ionisation, ainsi qu'aux collisions secondaires des molécules de gaz. Fragments moléculaires, réactions et processus d'ionisation subséquents entraînent une propagation des fonctionnalités sur les surfaces à traiter<sup>125</sup>. L'optimisation de la fonctionnalité souhaitée sur une surface traitée par plasma peut être réalisée en modifiant les paramètres électriques de la décharge (tension, fréquence).

Les différences dans la conception d'un réacteur plasma représentent un autre défi clé dans la comparaison des résultats entre les différents laboratoires. Le plasma produit des surfaces réactives avec des amines, carboxyles, hydroxyles et groupements aldéhydes qui sont utilisés par de nombreux scientifiques en raison de leur compatibilité avec les réactions chimiques de greffage. Cependant, la fonctionnalisation doit satisfaire certains critères : la liaison doit être une liaison covalente et stable pour éviter le déplacement du groupement pendant la durée d'application prévue, les substrats ne doivent pas être dénaturés et le greffon ne doit réagir qu'avec les groupements ciblés.

Bien que la technologie plasma reçoive de plus en plus d'intérêt, son utilisation pour le traitement en phase liquide a été à peine étudiée et offre un nouveau domaine de recherche à exploiter.

## 4. Le plasma non thermique dans et en contact avec les liquides

### 4.1. Principe

La possibilité de produire des réactions chimiques à pression atmosphérique dans des plasmas liquides devient de plus en plus attrayante et ce domaine devrait se développer de manière significative dans les années à venir, grâce à une très large gamme de liquides disponibles. Le processus impliqué dans la génération des décharges plasma dans les liquides est légèrement différent par rapport à la décharge à pression atmosphérique. Trois facteurs principaux différencient les décharges dans les liquides de celles dans les gaz : la densité des particules chargées, la rigidité diélectrique, la présence d'ions et leur mobilité dans une solution aqueuse. La génération des plasmas en phase gazeuse consomme moins d'énergie que la génération dans les liquides : les décharges plasma dans un liquide ont besoin d'un champ électrique plus grand, traduit par une tension plus élevée, afin de se déclencher dans les bulles de gaz produites à l'intérieur du liquide<sup>126</sup>.

Tout comme les plasmas en phase gazeuse, les systèmes plasma-liquide peuvent être classés en fonction des configurations : décharges directes dans les liquides, décharges en phase gazeuse avec une électrode liquide et décharges dans les bulles de gaz. La classification est également possible en fonction de la méthode de génération de la décharge plasma (**Tableau 4**). Cependant, le type d'interaction avec le liquide revêt une importance particulière pour les systèmes plasma-liquide car il influence fortement les propriétés du plasma<sup>127</sup>. La **Figure 8** présente quelques exemples d'installations expérimentales développées pour les décharges dans les bulles et dans la phase vapeur de liquide réalisées par Bruggeman et Leys<sup>128</sup>.

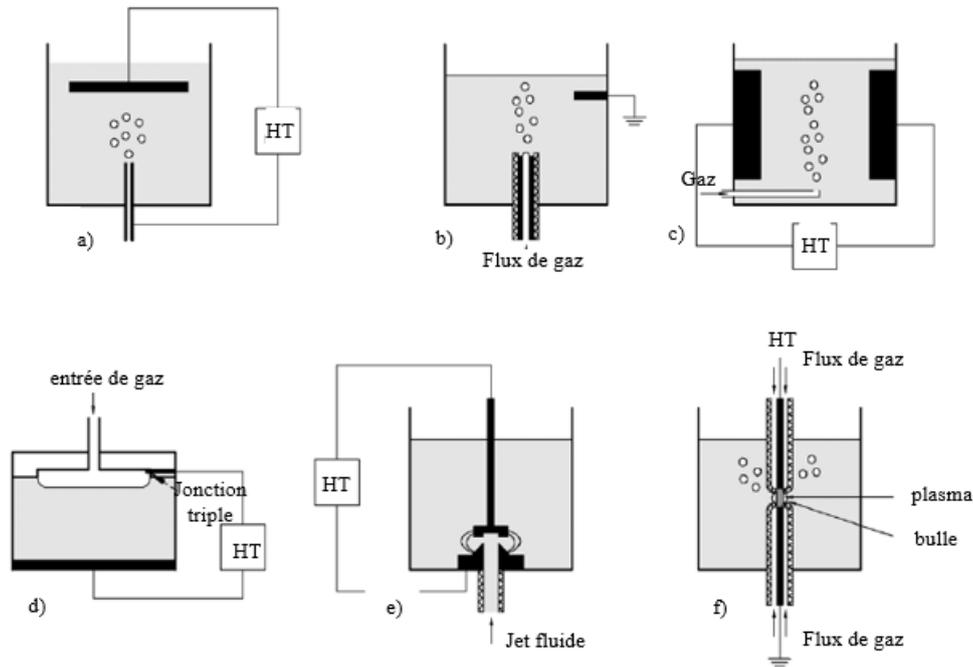


Figure 8: a) Réacteur de décharge couronne dans les bulles ; b) Réacteur à flux de gaz capillaire ; c) Réacteur à décharges pulsées de volume ; d) Réacteur à décharge à la surface de bulle ; e) Réacteur à décharge liquide immergée ; f) Réacteur de décharge à arc dans un canal de gaz avec les parois liquides

Dans une configuration pointe/plan, l'électrode pointe sert d'injecteur de bulles de gaz dans le liquide afin d'augmenter la formation de radicaux (**Figure 8a**). Dans la configuration décrite **Figure 8b**, la tension utilisée est continue pour générer une décharge dans la phase gazeuse lors de l'application d'un flux de gaz à travers le capillaire. Dans une géométrie similaire, (**Figure 8c**) l'excitation doit être pulsée, car le courant de déclenchement doit être plus grand que le courant conducteur (à cause de la conductivité de l'eau). Dans le cas contraire, le liquide dans le réacteur agit comme une résistance. Même si les bulles ne sont pas en contact avec l'électrode métallique, les décharges peuvent être générées à l'intérieur des bulles en raison de la grande différence de densité entre le gaz et la phase liquide. Dans la configuration décrite dans **la Figure 8d**, la couche de gaz est séparée de l'électrode par une couche d'eau. Dans ce cas, la décharge est formée le long de la surface de la bulle. Dans la **Figure 8e**, la tension de déclenchement est considérablement réduite par les phénomènes de cavitation, ce qui facilite considérablement le déclenchement. Dans la **Figure 8f**, la décharge générée est une décharge en arc refroidie et stabilisée par le mur d'eau<sup>128</sup>.

Tableau 4: Classification de différents types de décharges

<b>Décharges directes dans les liquides</b>	<b>Plasmas en phase gazeuse produisant une réactivité dans le liquide</b>	<b>Plasmas multi phases</b>
<p>Très dynamiques et transitoires</p> <p>Déclenchement rapide</p> <p>Champs électrique puissant</p> <p>Décharges à streamer ou à effet couronne</p> <p>Le déclenchement dépend des tensions d'excitation, la forme du signal et les propriétés du liquide.</p>	<p><b>Sans contact direct/couplage avec le liquide</b></p> <p>Plasma jet</p>	<p><b>Décharges en phase gaz avec la phase liquide dispersée (aérosol)</b></p> <p>Les plasmas à couplage inductif (ICP)</p>
	<p><b>Avec contact direct/couplage avec le liquide</b></p> <p>Plasma en phase gaz avec une électrode liquide</p>	<p><b>Décharges dans les bulles ou dans les mousses</b></p> <p>Utilisation d'un tube capillaire de gaz d'alimentation pour injecter du gaz dans le liquide, qui sert également d'électrode de haute tension. Avec une tension suffisamment élevée, le plasma se forme à l'intérieur de la bulle avant de se détacher du capillaire.</p>
	<p><b>A l'interface plasma-liquide</b></p> <p>Décharge de surface</p>	<p><b>Décharges générées en phase vapeur par chauffage local</b></p> <p>Le courant électrique est resserré par un trou dans une barrière diélectrique séparant deux réservoirs remplis d'un liquide conducteur à différents potentiels électriques. L'application d'une haute tension entre les deux électrodes métalliques à l'intérieur de chaque réservoir produit un chauffage par effet Joule qui évapore le liquide dans le diaphragme ou le capillaire</p>

Jusqu'à présent, aucune théorie complète décrivant le déclenchement électrique dans les systèmes comprenant une phase liquide n'a été établie. La raison pour laquelle le mécanisme de déclenchement dans les liquides est plus compliquée que le déclenchement dans les gaz est évidente : les liquides sont beaucoup plus denses en comparaison avec les gaz. De plus, la pureté du liquide et les microbulles formées suite à la dissolution du gaz dans le liquide jouent un rôle important dans le processus de déclenchement. Il a été supposé que l'initiation de la décharge se fait via un mécanisme de multiplication des électrons suite à la création d'une avalanche d'électrons dans la phase gaz. Cependant, ces processus sont presque négligeables dans une solution, compte tenu de l'énergie cinétique nécessaire pour l'ionisation. De plus, les électrons libres sont généralement absents dans le liquide car ils sont rapidement solvatés. Par conséquent, la probabilité de présence d'électrons libres dans le liquide est négligeable<sup>128</sup>.

## **4.2. Les réactions générées dans un plasma dans et en contact avec les liquides**

Les décharges dans une phase gaz en contact avec un liquide et à l'interface gaz-liquide génèrent un cocktail d'espèces actives telles que des radicaux, ions, électrons et photons qui peuvent initier une variété d'effets chimiques à l'interface gaz-liquide et dans le liquide. Selon le type de décharge, son énergie et la composition chimique du milieu (des phases gazeuses et liquides), différents types de réactions chimiques peuvent être initiées et un certain nombre d'espèces primaires et secondaires peuvent être formées. Ces espèces peuvent pénétrer ou se dissoudre dans le liquide et initier différents processus chimiques, conduisant ainsi à différentes modifications<sup>129</sup>. Les produits des réactions se produisant à l'interface plasma-liquide ont tendance à rester dans la phase liquide, ce qui conduit à une chimie liquide en cascade dominée par les potentiels moléculaires et les énergies d'activation de la réaction. Ceci diffère de la chimie en phase gazeuse de plasma non thermique où les espèces (en particulier les espèces chargées) se comportent comme des entités isolées et ce sont les énergies cinétiques qui jouent un rôle important dans les réactions. D'autre part, il y a aussi le cas des électrons qui atteignent la phase liquide et qui donnent lieu à deux cas de réactions plasma-liquide. Dans le premier cas, les réactions ont lieu à l'interface plasma-liquide où les électrons se déplacent encore avec une énergie cinétique donnée et dans le second cas, les électrons font partie de la phase liquide et par conséquent les réactions peuvent avoir lieu à une certaine profondeur. Cette profondeur dépend d'un grand nombre de facteurs, y compris l'état de liaison des électrons (par exemple si

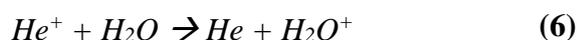
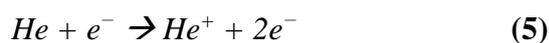
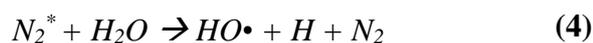
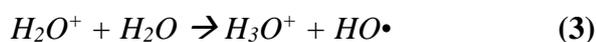
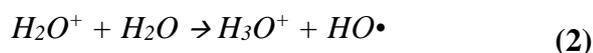
les électrons sont hydratés, partiellement solvatés, électrons solvatés en surface ou en masse, etc.), la densité d'électrons et la densité du solvant parmi d'autres<sup>130</sup>.

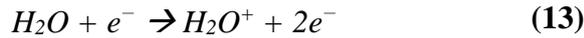
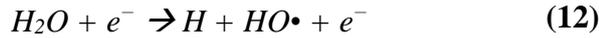
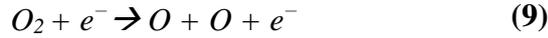
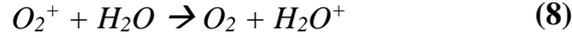
Il a été montré<sup>131</sup> que les réactions à l'interface plasma-liquide jouent un rôle prépondérant dans l'oxydation des espèces au cours du traitement. Si les effets des espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS) générées par le plasma sur des cibles biologiques spécifiques ont été bien étudiés, le rôle de l'interface plasma-liquide dans la médiation de ces effets est moins connu.

#### 4.2.1. La production de ROS

Parmi les différentes espèces chimiques produites par plasma à l'interface gaz-liquide, les radicaux HO•, l'oxygène atomique, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont les principales espèces réactives de l'oxygène (ROS) généralement reconnues pour jouer un rôle dominant dans le processus d'activation à pression atmosphérique des systèmes plasma.

Les travaux de Zhao et *al.*<sup>132</sup> se sont concentrés sur la formation des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'oxygène dans une configuration pointe/plan, sous air, azote et hélium. La réaction des ions avec l'eau est considérée comme la principale source de radicaux HO•. Les ions positifs énergétiques et les molécules de gaz à l'état excité réagissent avec l'eau pour former des radicaux HO• et des molécules de gaz à l'état fondamental. Les principales réactions chimiques survenant au cours des traitements sont résumées dans les équations (1)- (24).





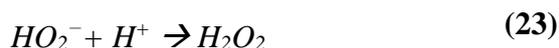
En phase gazeuse, où la concentration en oxygène est élevée et la concentration locale en radicaux  $HO\cdot$  est faible, il est généralement admis que le peroxyde d'hydrogène est principalement formé par les réactions (14)-(16) :



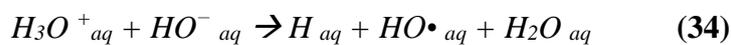
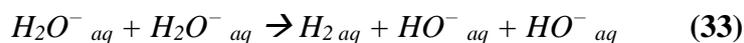
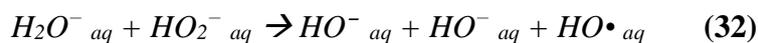
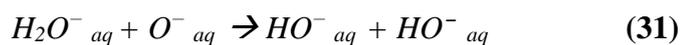
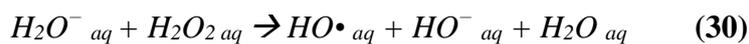
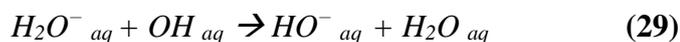
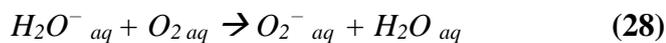
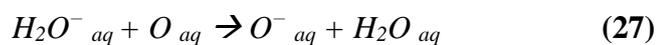
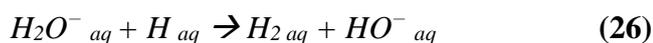
De plus, dans l'air, la voie possible de formation de l' $H_2O_2$  consiste dans la réaction d'atomes d'hydrogène avec  $HO_2$  et  $HO_2$  dimérisé.  $HO_2$  peut conduire à la formation de  $H_2O_2$  par des réactions dans la vapeur d'eau. Les réactions des molécules d'oxygène excitées et des atomes avec l'eau peuvent entraîner la formation de  $H_2O_2$  dans la solution. En plus, l'attachement des électrons aux molécules d'oxygène peut également conduire à la formation de  $H_2O_2$ .

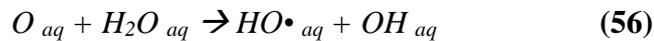
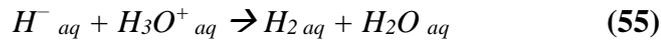
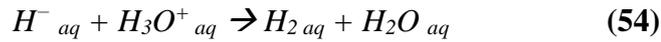
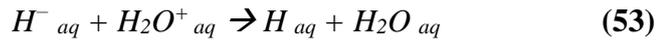
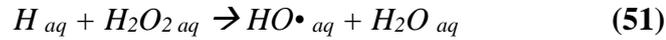
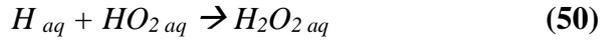
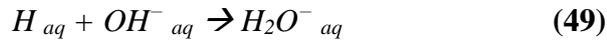
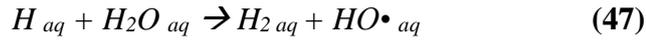
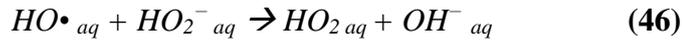
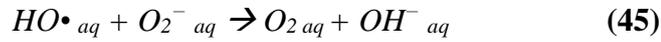
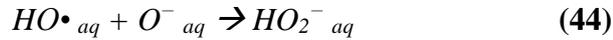
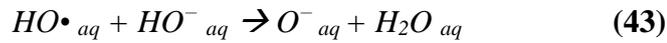
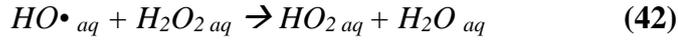
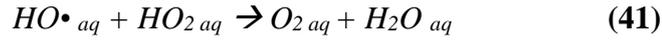
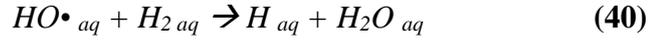
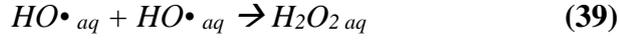
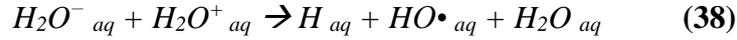
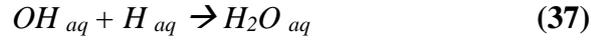
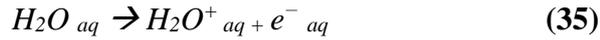


Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle clé dans la chimie de plasma à pression atmosphérique. La chimie de la phase liquide dans l'eau implique la formation de l'anion superoxyde  $O_2^-$ , résultats de la réaction de l'oxygène avec des électrons hydratés (20).

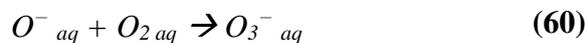
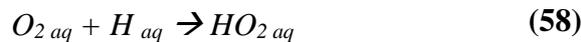


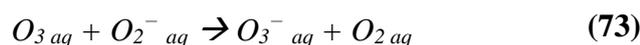
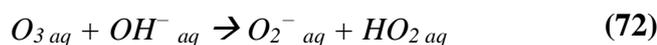
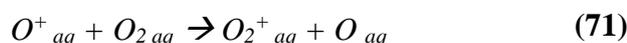
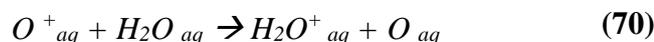
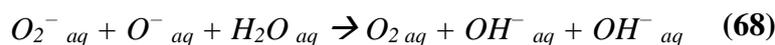
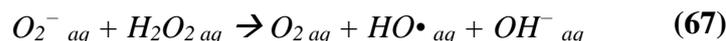
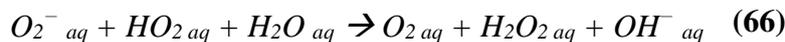
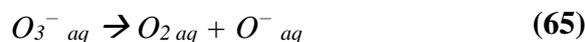
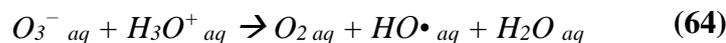
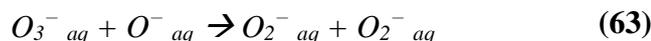
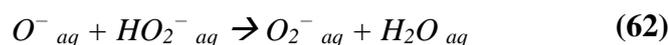
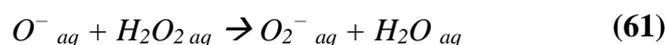
Pour étudier l'activation par plasma d'une couche liquide en contact avec le plasma, Lietz et Kushner<sup>133</sup> ont développé un modèle cinétique dans lequel ils ont inclus les espèces en phase gazeuse, mais également les espèces solvatées. L'interaction entre les espèces de la phase gaz et les espèces de la phase liquide ne se fait que par l'interface entre les deux. Les espèces gazeuses en contact avec l'eau sont solvatées et forment les espèces aqueuses (aq). Le mécanisme de réaction complète (qui comprend les espèces associées à un plasma d'air humide interagissant avec l'eau) contient 79 espèces en phase gazeuse, 83 espèces en phase liquide, 1680 réactions en phase gazeuse et 448 réactions liquides. Bien que le nombre de réactions possibles soit très grand, les réactions les plus couramment proposées sont les suivantes:





Le  $H_{aq}$ , qui est produit par la photolyse de  $H_2O_{aq}$ , réagit avec  $O_2_{aq}$  dissout pour former  $HO_2_{aq}$  (58).





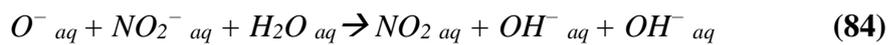
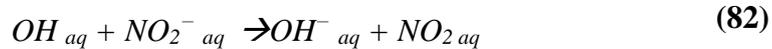
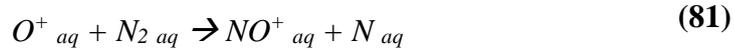
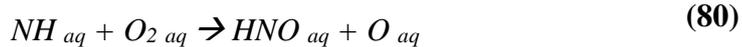
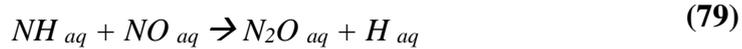
En raison de la hiérarchie dense des réactions donnant lieu à des produits de réaction intermédiaires stables et non stables, l'analyse chimique d'une phase aqueuse traitée par plasma reste très complexe. Il est difficile d'anticiper aussi l'effet global de la température sur l'efficacité du procédé, car de nombreuses contributions concourantes doivent être prises en compte, avec des effets éventuellement contrastés. Ainsi, une augmentation de la température devrait augmenter la constante de vitesse de certaines réactions, mais également réduire la durée de vie et/ou la solubilité de certaines espèces réactives<sup>134</sup>.

#### 4.2.2. La production de RNS

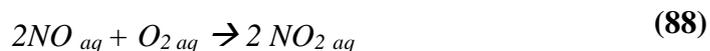
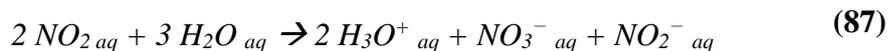
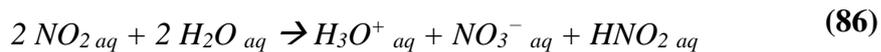
La contribution des espèces réactives à base d'azote (RNS) comme les oxydes d'azote et ses dérivés formés avec de l'eau (y compris les nitrites, les nitrates et les peroxy-nitrites) est également importante. Les réactions (74)-(116) ont été également proposées par Lietz et Kushner dans leur modèle<sup>133</sup>.

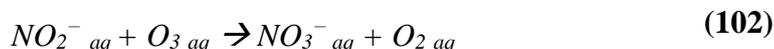
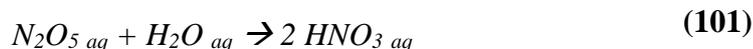
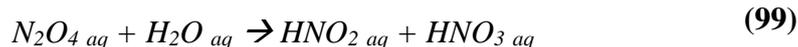
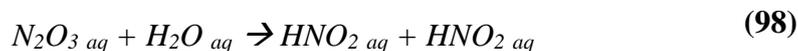
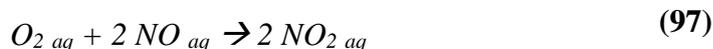
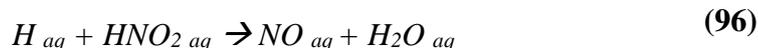
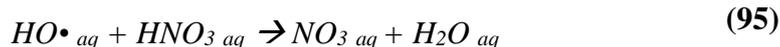
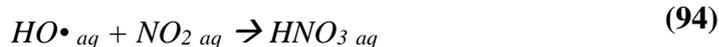
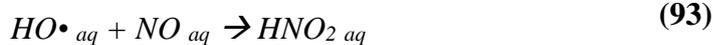
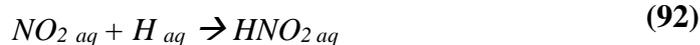
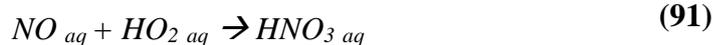
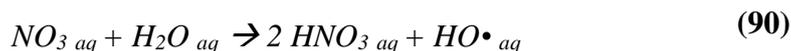
Dans le cas des plasmas d'air, les espèces transitoires produites par le plasma au niveau des interfaces gaz-liquide telles que les radicaux azotés  $NO\bullet$  et  $NO_2\bullet$  et le peroxy-nitrite présente un grand intérêt. Cependant, ils sont difficiles à mesurer en raison de leur courte durée de vie. Pour les ions issus de l'azote,  $N_2^+$  est d'abord formé par l'ionisation du  $N_2$  mais subit

rapidement un échange de charge pour former  $N_4^+$ . Les plus gros RNS tels que les  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  et  $HNO_3$  nécessitent plusieurs étapes pour se former<sup>133</sup>. Les nitrites et les nitrates se forment dans l'eau traitée par plasma par la dissolution des oxydes d'azote formés dans la phase gaz par la dissociation du  $N_2$  et  $O_2$ . Parallèlement à la formation de  $NO_2^-$  et de  $NO_3^-$  dans l'eau traitée par plasma, la dissolution des  $NO_x$  dans l'eau produit des ions  $H^+$ <sup>129</sup> (74)-(75).



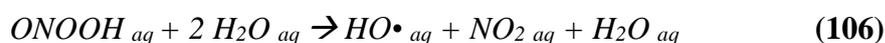
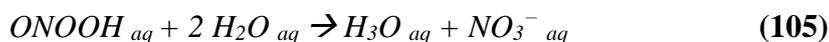
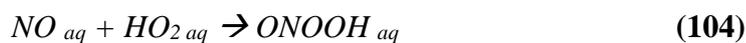
Les  $N_xO_y$  qui touchent le liquide sont solvatés et forment  $HNO_{2\ aq}$ ,  $HNO_{3\ aq}$  et  $HOONO_{\ aq}$ .  $HNO_{2\ aq}$  est un acide faible et seulement une petite partie est hydrolysée pour former  $H_3O^+_{\ aq}$  et  $NO_2^-_{\ aq}$ .



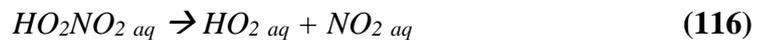
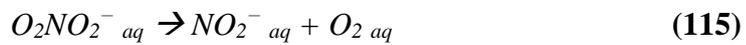
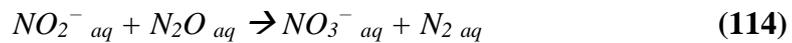
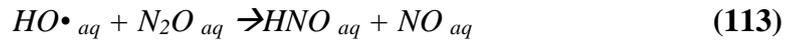
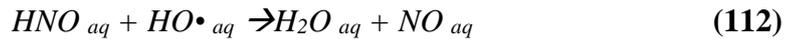
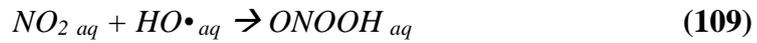
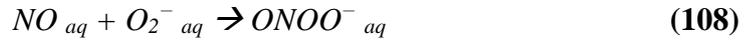


$HNO_3 \text{ aq}$  est un acide fort et peut complètement s'hydrolyser pour former  $H_3O^+ \text{ aq}$ ,  $NO_3^- \text{ aq}$  et  $ONOO^- \text{ aq}$ .

La réactivité du peroxyxynitrite est fortement dépendante du pH et les deux formes, anionique  $ONOO^-$  et protonée  $ONOOH$  peuvent participer aux réactions d'oxydation. Le peroxyxynitrite peut réagir directement ou, le plus souvent, indirectement par le biais de réactions de radicaux secondaires  $HO\bullet$  et  $NO_2\bullet$ , qui sont formés par la décomposition du peroxyxynitrite catalysée par  $H^+$ .



Le peroxyxynitrite peut être produit par réaction de radicaux oxyde nitrique et anions superoxyde (108) et par réaction de  $\text{NO}_2$  avec un radical  $\text{HO}\cdot$  (109)<sup>129</sup>.



En raison de la complexité des réactions qui donnent naissance à la fois à des produits stables et produits de réaction intermédiaires non stables, les effets biologiques dans l'eau traitée par plasma sont le résultat d'interactions complexes à l'interface plasma/gaz-liquide et de réactions subséquentes dans le volume du liquide<sup>129</sup>. L'intérêt croissant porté sur les plasmas dans les liquides provient des interactions et de la complexité chimique de l'interface plasma-liquide, utiles pour un grand nombre d'applications<sup>135,136,137,138,139</sup>.

### 4.3. Les applications des plasmas dans et en contact avec les liquides

Elles vont de l'assainissement de l'environnement à la science des matériaux et soins médicaux. Le carmin d'indigo, un colorant organique commun, a été utilisé comme indicateur de la force oxydative et en particulier de la production de radicaux  $\text{HO}\cdot$  dans une décharge à effet couronne sous air. Les expériences ont démontré que l'activité des  $\text{HO}\cdot$  (et d'autres espèces hautement oxydantes) à proximité de l'interface plasma-liquide, domine les effets du traitement par plasma. Plusieurs facteurs ont été proposés pour expliquer la décomposition du carmin d'indigo : soit une réaction directe avec des espèces produites par le plasma à l'interface, soit les concentrations élevées en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^{-}$  et/ou une diminution du pH, ou l'effet d'espèces générées par le plasma telles que les UV et/ou les ions directement sur le carmin d'indigo<sup>131</sup>.

La dégradation du bleu de méthylène a également été étudiée<sup>140</sup> en utilisant différents gaz (Ar, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) pour la génération d'un plasma non thermique. La production de peroxyde d'hydrogène a été évaluée sous chaque gaz et elle s'est révélée plus élevée sous un plasma d'oxygène. Lorsque la pyrite (FeS<sub>2</sub>) a été ajoutée au réacteur, la production de radicaux HO• a augmenté. Les solutions traitées sous un plasma de N<sub>2</sub> ont enregistré une diminution de pH par rapport aux autres gaz et ont montré aussi une toxicité envers *Artemia sp.* Deux voies de réactions ont été suggérées pour la dégradation du bleu de méthylène : la réaction de dégradation par impact électronique et l'addition de radicaux HO• aux noyaux benzéniques. Il a été observé que les deux voies de réaction se produisent simultanément pour tous les gaz étudiés, suivie de la minéralisation qui a entraîné l'élimination partielle de la teneur en carbone.

La dégradation par plasma de l'alcool polyvinylique (APV) contenu dans les eaux usées a été étudiée dans un réacteur multi-pointe/plan sous air<sup>141</sup>. L'APV est un composé récalcitrant bien connu, largement utilisé dans l'industrie textile, dans l'industrie du papier et dans l'industrie des tensioactifs. En milieu aquatique, l'APV se trouve sous forme de colloïdes et il faut environ 900 jours pour sa décomposition complète. Dans les conditions étudiées, la concentration d'APV a enregistré une diminution après l'optimisation des paramètres (tension, débit d'air), et il a été conclu que l'acidification du milieu, favorisée par la formation d'espèces actives telles que les radicaux HO•, a joué un rôle décisif dans les processus de dégradation de l'APV.

Le traitement de l'eau par un plasma DBD sous air, à une puissance de 5 W et a été effectué afin de tester l'activité biologique de l'eau après traitement sur des cultures bactériennes. Des suspensions d'*E. Coli* ont été exposées à l'eau activée par plasma produisant une réduction de la viabilité cellulaire. Suite au traitement plasma des anions de peroxyde d'hydrogène, de nitrate et de nitrite ont été détectés, expliquant ainsi la diminution du pH à 2. Les résultats ont mis en évidence la complexité des solutions d'eau activée par plasma ou de multiples composants chimiques exercent des effets biologiques variables sur différentes échelles de temps<sup>142</sup>.

Les différentes sources de plasma utilisées pour la génération de l'eau activée par plasma, ses propriétés physico-chimiques et les potentiels domaines d'application ont été étudiées par Thirumdas *et al.*<sup>143</sup>. Les propriétés physiques et chimiques ont été décrites en relation avec l'acidité, la conductivité, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration de ROS et RNS dans l'eau traitée. Un effet bactéricide du plasma observé lors de l'étude des interactions

plasma-solution a lieu non seulement pendant l'exposition, mais il persiste dans une durée de temps limitée. Le traitement plasma de l'eau (eau activée par plasma) crée un environnement acide qui modifie le potentiel d'oxydo-réduction, la conductivité et la formation d'espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS). La composition chimique de l'eau activée par plasma peut servir de méthode alternative pour la désinfection microbienne.

Le mécanisme de l'action de l'eau activée par plasma a récemment fait l'objet de nombreux travaux<sup>144,145,146,147</sup>, mais les conclusions de la recherche sont parfois controversées, en raison du spectre très large de sources engagées pour générer le plasma pour le traitement de l'eau.

La synthèse de nanomatériaux par des interactions plasma-liquide a augmenté de façon considérable au cours des dernières années, principalement grâce aux diverses sources de plasma récemment développées. En exploitant les processus physiques et chimiques ayant lieu à l'interface plasma-liquide, différents nanomatériaux ont pu être synthétisés, allant des nanoparticules de métaux nobles (Au, Pt, Pd), nanoparticules magnétiques (Ni, Fe), nanoparticules de Cu, nanoparticules d'oxydes métalliques, alliages, aux nanoparticules de graphène. Les travaux de Chen<sup>148</sup> se sont axés sur l'examen de l'état de la recherche sur les interactions plasma-liquide pour la synthèse de nanomatériaux, tout en mettant l'accent sur la compréhension globale du processus de synthèse et des perceptions sur les problèmes actuels et les défis futurs dans ce domaine.

Quelques exemples représentatifs d'interactions plasma-liquide présentant un intérêt pour la nanotechnologie ont été présentés dans les travaux de Mariotti<sup>149</sup>. Un microplasma à courant continu a été utilisé pour la synthèse des nanomatériaux et pour la fonctionnalisation de surface de nanomatériaux, où la contribution de radicaux en phase gaz a été minimisée et les réactions chimiques dans le liquide ont été déterminées par les électrons. Cette approche a permis d'isoler certains aspects des processus complexes et de clarifier les possibilités offertes par la chimie induite par le plasma non thermique en phase liquide pour la nanotechnologie. En particulier, la synthèse de nanoparticules d'or a été obtenue par des réactions induites par le plasma sans l'utilisation de tensioactifs ou de réactifs autres que l'or précurseur. La même technique a permis l'ingénierie de surface de nanocristaux de silice confinés avec des propriétés optiques améliorées et une stabilité colloïdale ayant des implications importantes pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Il a été montré que l'efficacité énergétique des oscillations générées par des microbulles dans un fluide conduit à une amélioration significative des taux de transfert de masse due au fort rapport surface/volume. Le but principal de cette étude était de déterminer l'efficacité du prétraitement par microbulles de plasma pour améliorer la solubilité de la cellulose. L' $\alpha$ -cellulose a été prétraitée en utilisant un réacteur plasma où la décharge se formait à proximité des sites de génération des microbulles. Suite à un traitement plasma de 2 h la solubilité de la cellulose a été augmentée de 17 à 70% (dans une solution tampon pH=3) et à 75% dans l'eau<sup>150</sup>.

Au cours des dernières années, la recherche sur les interactions entre les plasmas et les liquides s'est élargie à divers domaines d'application, notamment la chimie analytique, la dépollution environnementale (le traitement de l'eau et la désinfection), la synthèse de matériaux, le traitement des matériaux, la synthèse chimique et la stérilisation et les applications médicales. Ces opportunités ont mis la communauté du plasma face à de nombreux défis présentant des problématiques scientifiques multidisciplinaires<sup>127</sup>.

#### 4.4. Objectifs

La génération des plasmas dans et en contact avec les liquides est un domaine de recherche récent<sup>151</sup> et de nouvelles applications émergent rapidement. Les décharges dans et en contact avec les liquides génèrent des radicaux actifs ( $\text{HO}\cdot$ , oxygène atomique, peroxyde d'hydrogène, etc.), un rayonnement UV intense et des ondes de choc qui sont tous des agents efficaces contre de nombreuses matières biologiques et chimiques.

Les plasmas dans les liquides sont plus complexes que leurs équivalents dans la phase gazeuse : ils sont dans un état de non-équilibre extrême et sont générés à la fois à l'état gazeux et dans le liquide. De plus, comme le liquide agit dans une partie des cas comme l'une des électrodes, la déformation et l'évaporation des électrodes doit être prise en compte. Cela ajoute une complexité significative par rapport aux électrodes métalliques inertes pour les plasmas non thermiques en phase gazeuse. Bien qu'il soit important de comprendre fondamentalement les mécanismes distincts impliqués, une séparation complète des différents types de réactions est difficile et, en général, une combinaison de tous les types de réactions doit être prise en considération.

La variabilité de réactions chimiques est beaucoup plus grande puisque la densité moléculaire de la phase liquide est beaucoup plus élevée que celle de la phase gazeuse. La présence des interfaces plasma-gaz et gaz-liquide présente des propriétés uniques et peut favoriser des réactions rapides<sup>152</sup>.

Les interactions proches de la surface présentent un intérêt particulier et des efforts considérables sont déployés pour comprendre comment les espèces générées dans la phase gazeuse peuvent interagir avec le fluide et dans quelle mesure elles peuvent être utilisées à des fins spécifiques. Le cocktail d'espèces plasma telles que les radicaux, les ions, les électrons et les photons peut interagir, à des degrés différents, avec l'interface gaz/liquide et peut initier des réactions en cascade dans la phase liquide<sup>130</sup>. Cela conduit à des questions fondamentales sur la façon dont ces interfaces se comportent de manière physique et chimique<sup>128</sup>.

L'amélioration des diagnostics existants et la mise en œuvre de nouveaux diagnostics restent des questions importantes dans ce domaine, avec un rôle essentiel dans la compréhension, mais aussi dans le développement de nouvelles applications. Ceci est dû aux géométries des réacteurs complexes et aux différents types de liquides. Cela reste un sujet de recherche difficile, avec des implications non seulement pour les plasmas liquides mais aussi pour les plasmas atmosphériques non thermiques en général.



## **CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE**



## 1. Le dispositif utilisé

Ma thèse a débuté avec l'élaboration d'un réacteur et son optimisation afin de réaliser un traitement par plasma non thermique en phase liquide. Plusieurs dispositifs de traitement plasma ont été conçus afin de trouver une configuration optimale et les résultats obtenus ont conduit à la sélection d'un plasma de décharge à barrière diélectrique, configuration utilisée tout au long de cette étude.

Le premier réacteur testé était de type DBD multi pointe/plan (**Figure 9**). La forte dissymétrie entre les deux électrodes conduit à un champ électrique plus important au voisinage des pointes. Dans ce type de configuration, le passage à l'arc électrique est empêché grâce à un isolant placé entre les électrodes (dans ce cas, le diélectrique est représenté par la paroi en verre du réacteur).

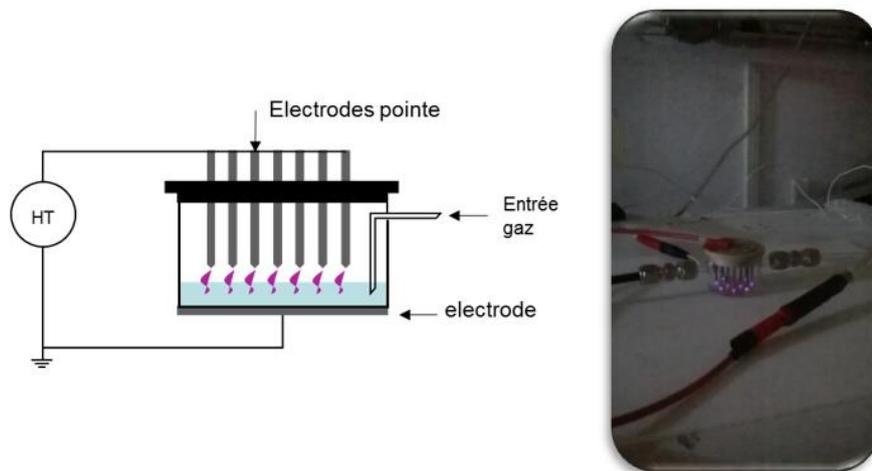


Figure 9: Représentation du réacteur multi-pointe/plan

Cependant, la chaleur émise par la décharge plasma a conduit à l'évaporation du liquide (1 mL), ce qui entraînait non seulement un changement de concentration, mais une modification du champ électrique et de la décharge (extinction des streamers).

Le deuxième réacteur de type pointe/plan consistait en un cylindre de verre où les deux électrodes étaient immergées dans le liquide, sans barrière diélectrique. C'est une décharge à effet couronne (**Figure 10**).

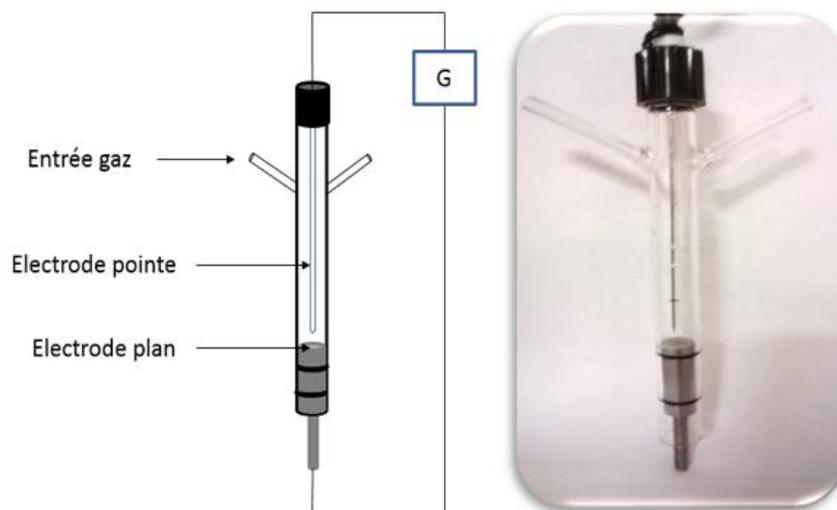


Figure 10: Représentation du réacteur pointe/plan

La première électrode était fixée au centre du cylindre et la deuxième électrode était placée au fond du cylindre permettant d'étanchéifier le réacteur via 2 joints sertis dans le cylindre métallique. Indépendamment des paramètres électriques et des solvants utilisés, la décharge était difficile à stabiliser.

La troisième configuration a consisté en un cylindre de verre à double paroi diélectrique (**Figure 11**). La première électrode (tube en cuivre de 5 mm de diamètre) était placée au centre du cylindre et protégée du liquide par une paroi diélectrique en verre. La seconde électrode était un fil de cuivre enroulé autour de la seconde paroi (aussi en verre) sur la partie extérieure. Un fritté en verre permettait le passage du gaz tout en retenant le liquide. La solution à traiter (un volume de maximum 2 mL) était introduite entre les deux tubes en verre dont le gap (distance entre les deux diélectriques en verre) est de 1 mm. Le gaz introduit par le bas du réacteur bullait à travers la solution.

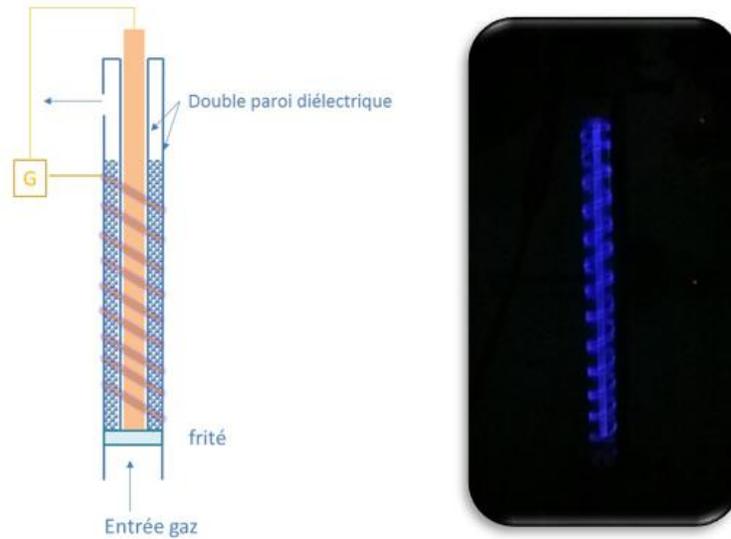


Figure 11: Représentation du réacteur DBD

La formation d'une importante quantité d'ozone a permis d'identifier que la décharge était générée à l'extérieur du cylindre en verre, le long du fil de cuivre, et à l'intérieur du second cylindre servant de diélectrique mais pas dans la solution. L'augmentation du gap de 1 à 3 mm et l'utilisation d'une tension plus élevée n'a pas permis de modifier la propagation de la décharge.

Suite à ces premiers essais infructueux, la configuration du réacteur a été modifiée. Le quatrième réacteur (**Figure 12**) a consisté en un cylindre en verre à double paroi diélectrique. Comme le troisième réacteur, la première électrode (tube en inox de 3 mm de diamètre) est placée au centre du cylindre (avec un diamètre de 2 cm) et est protégée du liquide par une première paroi diélectrique en verre. La seconde électrode est cette fois un ruban de cuivre adhésif (hauteur de 10 cm) collé autour de la paroi extérieure du cylindre. La solution à traiter introduite entre les deux tubes en verre est maintenue au-dessus du fritté par le gaz introduit par «l'entrée gaz». Dans cette configuration, la décharge est générée dans la phase gaz, au-dessus de la phase liquide (détaillée dans le Chapitre III). Une décharge stable et homogène est obtenue et cette configuration a été utilisée tout au long de la thèse.

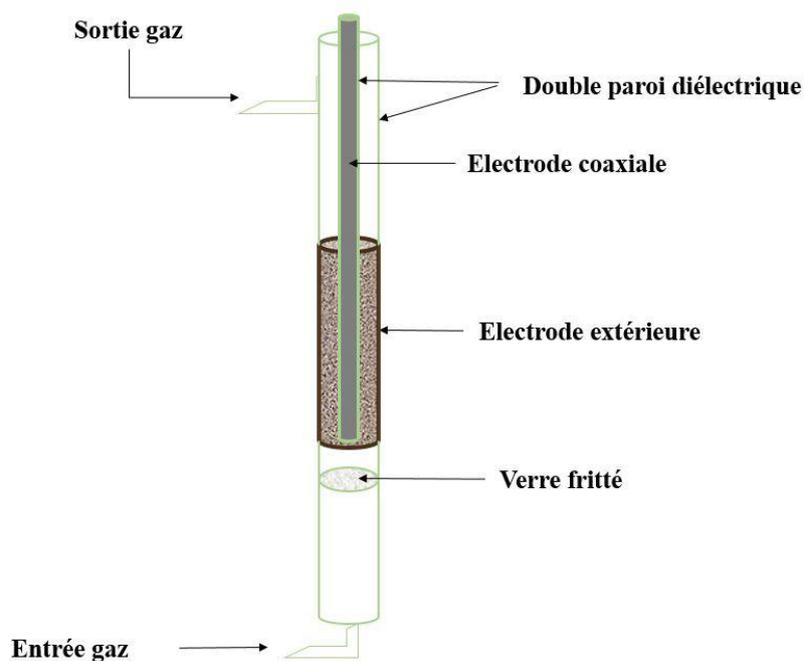


Figure 12: Représentation du réacteur plasma de décharge à barrière diélectrique pour le traitement des liquides

Pour la récupération des échantillons liquides après le traitement plasma, le flux de gaz a été inversé. La source de gaz a été déconnectée de la partie inférieure du réacteur (« entrée gaz ») pour être reconnectée sur la partie supérieure (« sortie gaz ») afin que le flux de gaz pousse le liquide vers le bas. Celui-ci est récupéré dans des flacons de 8 mL.

## 2. Les paramètres électriques

Le générateur utilisé (A2E Technologies Enertronic) fournit des créneaux de tension bipolaire : un créneau positif de valeur réglable de 0 à 20 kV et un créneau négatif de même tension (**Figure 13**).

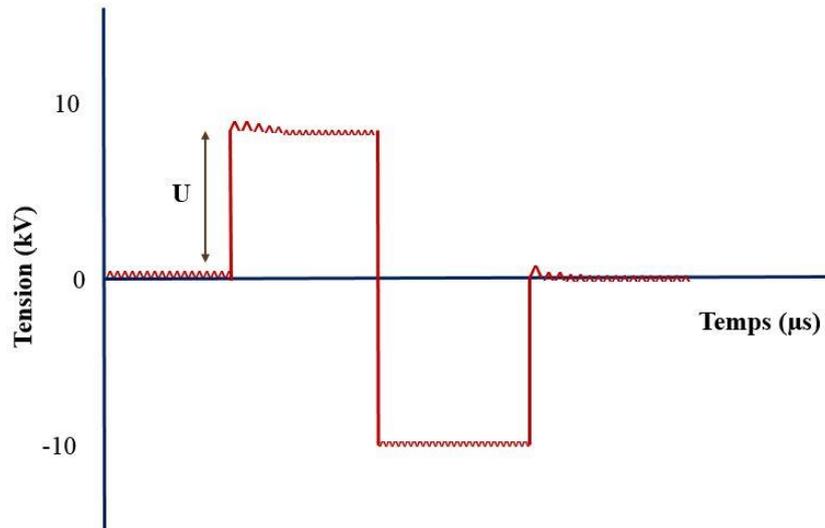


Figure 13: Représentation d'une impulsion générée par l'alimentation impulsionnelle bipolaire

L'impulsion bipolaire est définie par deux impulsions identiques  $U^+$  et  $U^-$  appliquées à une électrode, puis à l'autre. L'énergie et la puissance sont déterminées à partir des mesures de tension aux bornes du réacteur plasma, via deux sondes haute tension (Lecroy, PMK-14KV-AC) et du courant  $I$ , via une sonde de tension (Stangenes Industries, 60 MHz). Les signaux sont mesurés et enregistrés à l'aide d'un oscilloscope numérique (Wave Surfer 64xs-A 600 MHz Lecroy) (Figure 14).

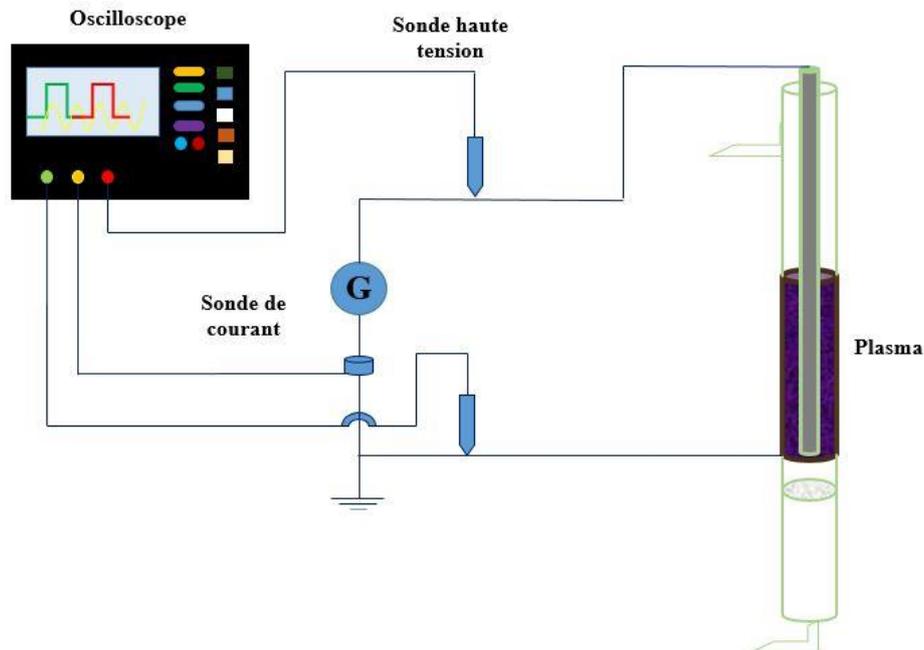


Figure 14: Schéma de l'ensemble permettant la mesure des signaux

L'énergie est calculée selon l'équation suivante :

$$E = \int_0^t U * I * dt$$

La puissance est calculée selon :

$$P = E * f$$

Avec :

P : puissance en watt

E : énergie en joule

f : fréquence en Hz

U : tension en V

t : temps en secondes

I : intensité en ampères.

### 3. Origine des produits utilisés

Afin d'obtenir une meilleure compréhension des effets du traitement plasma sur un matériau et comprendre les mécanismes réactionnels, plusieurs composés ont été utilisés. Tous les produits ont été mis en solution/suspension et un volume constant de 5 mL a été utilisé pour chaque expérience d'activation par plasma.

#### 3.1. Les NCC

Des NCC commerciaux reçus sous forme de suspension ont été utilisés (Université de Maine - Etats-Unis). Ils sont extraits à partir du bois par hydrolyse acide avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les NCC de Maine ont une masse molaire d'environ  $13 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$  et des dimensions de l'ordre de 200 nm en longueur et 20 nm en largeur. Leur dilution a été effectuée dans l'eau ultra pure, dispersion par ultrason puis la suspension a été dialysée pendant 5 jours. La stabilité des suspensions est due aux forces électrostatiques créées par les groupements sulfate chargés négativement, situés à la surface de cristaux. La concentration des suspensions fixée à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , a été déterminée par mesure de la masse sèche en triplicata après 120 min dans une étuve à 100°C. Pour les différents traitements plasma, les nanocristaux ont été préparés par dilution à une concentration de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ .

### 3.2. Le cellobiose

L'unité de répétition structurale de la cellulose est représentée par le cellobiose. Le cellobiose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) utilisé provient d'Alfa Aesar et a une masse molaire de  $342.30 \text{ g.mol}^{-1}$ . Pour les expériences, des solutions de concentration de  $20 \text{ g.L}^{-1}$  ont été préparées dans l'eau ultra pure.

### 3.3. Le glucose

Le glucose a été utilisé pour évaluer les modifications apportées par plasma au niveau moléculaire. Le glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) provient de Sigma-Aldrich et a une masse molaire de  $180.16 \text{ g mol}^{-1}$ . Pour les expériences, des solutions de concentration de  $20 \text{ g.L}^{-1}$  ont été préparées dans l'eau ultra pure.

### 3.4. L'acide glucuronique

La présence d'une double liaison sur le carbone anomérique en extrémité de chaîne de la cellulose a conduit au choix de l'acide glucuronique, qui est du glucose oxydé avec la double liaison sur le carbone 6. A l'aide de ce composé il a été possible d'établir la position préférentielle des oxydations induites par le traitement plasma. L'acide glucuronique ( $C_6H_{10}O_7$ ) provient de Sigma Aldrich et a une masse molaire de  $194.14 \text{ g.mol}^{-1}$  et une pureté  $\geq 98\%$ . Pour les expériences, des solutions de concentration de  $20 \text{ g.L}^{-1}$  ont été préparées dans l'eau ultra pure.

### 3.5. Le cellopentaose

Le cellopentaose ( $C_{30}H_{52}O_{26}$ ) est un polymère naturel constitué de 5 unités de glucose reliées par une liaison  $\beta(1-4)$ , identique à celle de la cellulose. Le cellopentaose provient de Megazyme, a une masse molaire de  $828.7 \text{ g.mol}^{-1}$  et est obtenu par hydrolyse acide de l'acétate de cellulose. La solubilité de ce composé étant  $\leq 2 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'eau, les solutions à traiter ont été préparées à une concentration de  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . Le choix de ce composé a été fait pour évaluer l'influence de la longueur de la chaîne dans le traitement plasma.

### 3.6. L'inuline

L'inuline a été utilisée pour la caractérisation et l'optimisation du réacteur plasma, présentées dans le Chapitre III. Le choix de l'inuline comme molécule modèle s'est basé sur de précédents résultats, concernant le traitement plasma de l'inuline sous forme de poudre à pression atmosphérique.

L'inuline issue des racines de chicorée (Sigma Aldrich CAS 9005-80-5) est amorphe, possède un degré de polymérisation moyen de 30 et est soluble dans l'eau. L'inuline est un polymère naturel, constitué d'unités de fructose, reliées par des liaisons glycosidiques  $\beta(2-1)$ . Une unité de glucose liée par une liaison glycosidique  $\alpha(1-2)$  termine chaque chaîne d'unités fructose.

## 4. Méthodes analytiques

Afin d'identifier, séparer et quantifier les produits formés après le traitement plasma, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées. Pour les méthodes analytiques nécessitant un échantillon solide, les solutions/suspensions ont été lyophilisées après le traitement plasma.

### 4.1. La chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC for High Pressure Liquid Chromatography) a été utilisée pour la séparation analytique des molécules présentes dans les échantillons avant et après le traitement plasma. Pour une détection optimale des produits, plusieurs types de colonnes ont été utilisés.

#### 4.1.1. Colonne d'exclusion stérique

La colonne d'exclusion stérique a été utilisée pour détecter la présence d'oligosaccharides après les traitements plasma. Une colonne de type Shodex Sugar KS-802, permet la séparation des saccharides par exclusion stérique. La phase stationnaire est constituée de polystyrène-divinylbenzène. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure de débit de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La colonne est montée sur une chaîne composée d'un dégazeur, un système de pompe, un passeur d'échantillons thermostaté à  $15^\circ\text{C}$  et un four maintenu à  $40^\circ\text{C}$ . La chaîne est équipée d'un détecteur à indice de réfraction permettant de quantifier les produits en sortie de colonne. Les molécules sont éluées en fonction de leur volume hydrodynamique et les molécules qui ont une taille plus grande que les pores de la résine, ou qui ne sont pas retenus sur la colonne sont éluées dans le volume mort.

Les temps de rétention sont définis pour chaque composé et les droites d'étalonnages (Annexe), établies avec des différentes concentrations de chaque oligomère, permettent d'obtenir une concentration équivalente en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  du composé analysé en fonction de l'aire des pics chromatographiques.

### 4.1.2. Colonne acides organiques

L'exclusion d'ions est le procédé le plus adapté pour la séparation d'espèces faiblement ionisables, tels que les acides organiques et les alcools. La colonne utilisée est une colonne ICSEP COREGEL 107H, montée sur chaîne Varian, équipée d'un détecteur à indice de réfraction et un détecteur UV. La phase stationnaire est composée des copolymères de polystyrène-divinylbenzène sulfonés. Par sulfonation totale du polymère, le lit se comporte comme une sphère chargée négativement : les espèces qui ont une charge négative sont repoussées de la membrane chargée négativement, tandis que les espèces non chargées sont retenues sur la phase stationnaire. La phase mobile utilisée est l'acide sulfurique de concentration 7 mM et le débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>.

### 4.1.3. Colonne NH<sub>2</sub>

Pour les composés polaires une colonne de type apolaire ZORBAX NH<sub>2</sub> a été utilisée. Cette colonne permet la séparation des sucres en fonction de leur polarité. La phase stationnaire est constituée d'une couche d'aminopropylsilane déposée sur un support de gel de silice. Elle est montée sur une chaîne composée d'un dégazeur, un système de pompe et un injecteur. La chaîne est équipée d'un détecteur à indice de réfraction permettant de quantifier les produits en sortie de colonne. La phase mobile est constituée d'eau et acétonitrile (20 : 80) de débit de 0.8 mL.min<sup>-1</sup>.

## 4.2. La spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le spécimen analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise sera enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

### 4.2.1. En transmission sur pastille de KBr

L'échantillon en poudre (5 mg) est mélangé à du bromure de potassium (100 mg) et finement broyé. Il est pressé dans une presse hydraulique puis récupéré sous la forme d'une pastille. Les analyses ont été effectuées à Nantes (BIA INRA) avant et après traitement plasma sur un spectromètre Nicolet IS50, et ont permis d'observer l'apparition d'éventuelles

fonctionnalisations et/ou stabilisation d'espèces à la surface de l'inuline. Les spectres obtenus sont une moyenne de 200 scans du produit à une résolution de  $16\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2. En mode réflectance totale atténuée (ATR)

Pour l'analyse IR des autres composés un spectromètre infrarouge Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer a été couplé avec un module ATR (Perkin Elmer Universal ATR sampling accessory). Les spectres obtenus sont une moyenne de 4 scans du produit. Les scans ont été enregistrés entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $650\text{ cm}^{-1}$  à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été déposés sur le cristal de l'ATR (Diamant/ZnSe) sous forme de poudre et pressés grâce à une vis de serrage pour optimiser le contact entre le cristal et la poudre. Suivant l'acquisition des spectres, la correction automatique de la ligne de base et la normalisation des spectres ont été effectuées. La correction automatique de la ligne de base a été effectuée afin de faciliter la comparaison avec le spectre de référence et pour permettre une bonne évaluation de l'intensité des bandes. La correction automatique de la ligne de base identifie d'abord les régions de base en calculant une première dérivée, puis ajuste la ligne de base sur toute la plage en utilisant ces points comme référence. La correction de la ligne de base a pour objectif de corriger le spectre sans déformer les intensités des bandes dans le spectre final et sans introduire des discontinuités. En mode automatique, une fonction quadratique est ajustée au spectre et soustraite. Pour que l'opération automatique réussisse, il doit exister d'importantes régions du spectre pouvant être considérées comme base. L'ajustement quadratique supprimera la pente et l'arcade du spectre, mais pas les caractéristiques de base plus complexes.

La normalisation permet de comparer des spectres d'amplitudes d'ordonnée différentes. Son utilisation est toutefois utilisée pour définir un pic commun dans plusieurs spectres à la même limite ordonnée. L'analyse FT-IR en mode ATR a été employée comme analyse de routine dans la caractérisation des différents composés (NCC, cellobiose, glucose, acide glucuronique) après les différents traitements plasma. Les données existantes dans la littérature ont permis l'attribution des bandes de vibration, ce qui a conduit à une meilleure compréhension des modifications induites par le traitement plasma. Les changements ont été évalués en termes d'apparition/disparition ou décalage des bandes de vibrations sur les spectres des différents composés traités par plasma. Les deux modes principales de vibration sont l'élongation (stretching) et la déformation (bending). Les vibrations d'élongation impliquent des changements de la distance interatomique au long de l'axe de la liaison entre deux atomes. Les vibrations de déformation sont caractérisées par un changement de l'angle entre deux liaisons

et sont de 4 types : cisaillement (scissoring), balancement (rocking), déformation asymétrique hors du plan (wagging) et torsion (twisting).

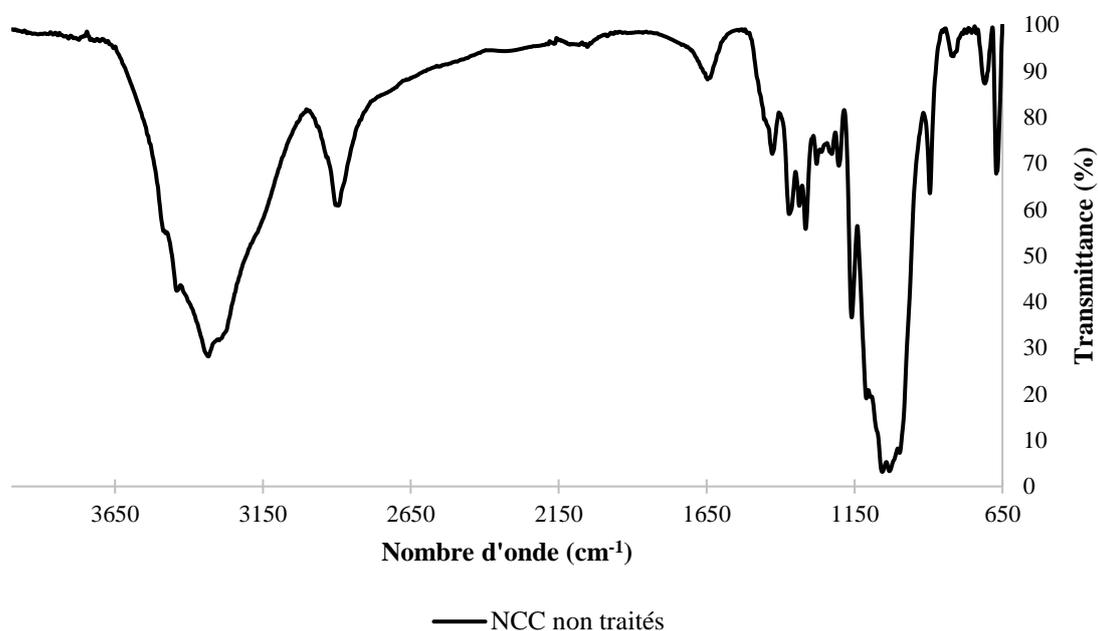


Figure 15: Spectre FT-IR de NCC non traités

Tableau 5: Attribution des bandes du spectre FT-IR de NCC non traités ( $\nu$ =élongation,  $\delta$ =déformations dans le plan (scissoring, rocking),  $\gamma$ =déformations hors du plan (wagging, twisting))

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Attribution
3330	$\nu$ OH
2900	$\nu$ CH
1640	$\nu$ H-O-H
1428	$\delta$ CH <sub>2</sub> <sup>153</sup> , $\delta$ CH <sub>2</sub> (cisaillement) dans la cellulose <sup>154</sup>
1370-1279	$\delta$ C-H <sup>154</sup> , $\delta$ C-H du cellulose et lignine <sup>155</sup> , $\delta$ C-H <sup>156</sup> , $\gamma$ CH <sub>2</sub> (wagging- déformation asymétrique hors du plan) <sup>154</sup>
1207	$\nu$ S=O des groupes sulfate <sup>157</sup>
1204	
1159	
1109	
1054	
1031	$\nu$ C-O <sup>30,153,154,156-160</sup>
998	
895	
816	$\nu$ CH
709	Bande caractéristique au cellulose I- $\beta$ <sup>163, 164</sup>
670	$\delta$ COOH <sup>155</sup>

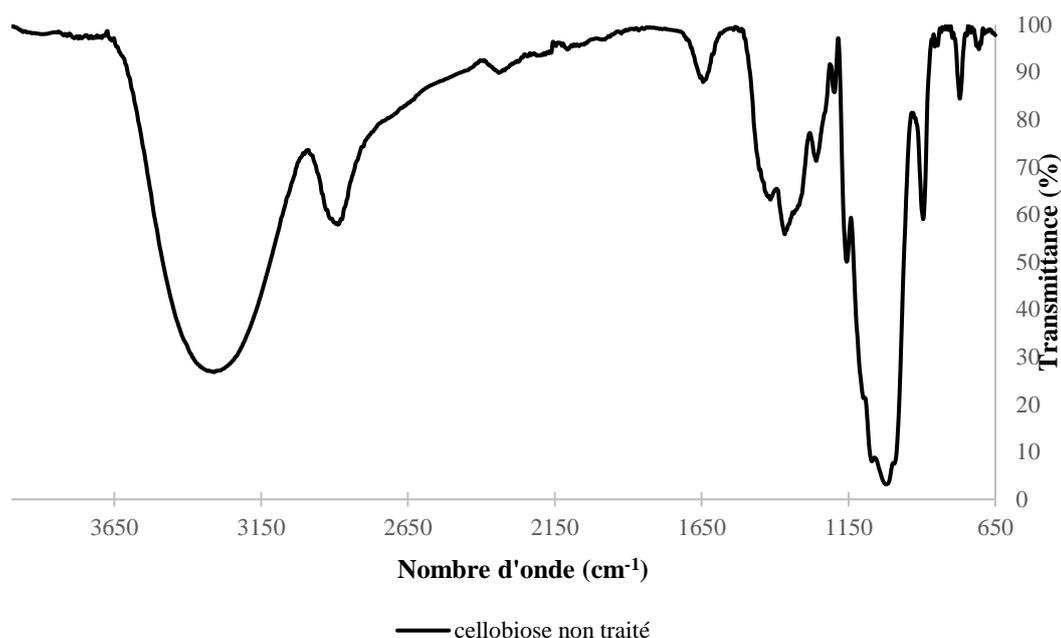


Figure 16: Spectre FT-IR du cellobiose non traité

Tableau 6: Attribution des bandes du spectre FT-IR du cellobiose non traité ( $\nu$ =élongation,  $\delta$ =déformations dans le plan (scissoring, rocking),  $\gamma$ =déformations hors du plan (wagging, twisting))

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Attribution
3310	$\nu$ OH
2890	$\nu$ CH
1645	$\nu$ HOH
1415	$\delta$ CH <sub>2</sub> + $\delta$ OCH+ $\delta$ CCH
1368	$\delta$ OCH+ $\delta$ COH+ $\delta$ CCH
1260	$\delta$ CCH+ $\delta$ OCH
1177	$\delta$ CH+ $\delta$ OH
1132	$\nu$ CO+ $\nu$ CC
1089	$\nu$ CO
1049	$\nu$ CO+ $\nu$ CC
1019	$\nu$ CO
996	$\nu$ CO+ $\nu$ CC
895	$\nu$ CO+CCH+ vibrations du cycle pyranose, présence des liaisons $\beta$ -glycosidiques entre les unités glucose dans la chaîne de cellulose <sup>153,154,157,158</sup> ou vibrations C-H <sup>161,162,159</sup>
772	$\delta$ CCO+ $\delta$ CCH

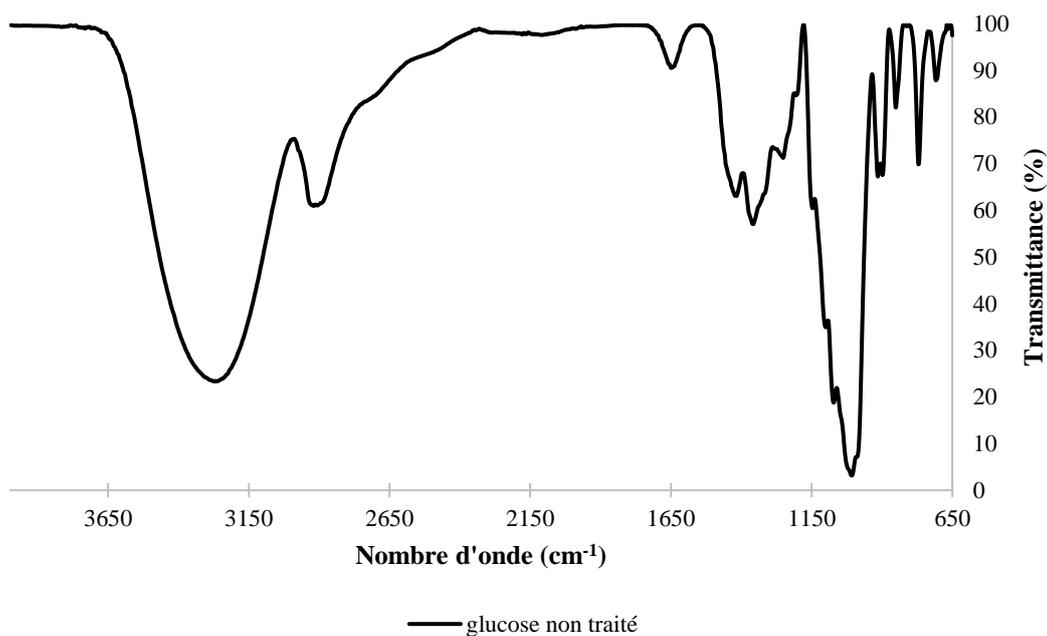


Figure 17: Spectre FT-IR du glucose non traité

Tableau 7: Attribution des bandes du spectre FT-IR du glucose non traité ( $\nu$ =élongation,  $\delta$ =déformations dans le plan (scissoring, rocking),  $\gamma$ =déformations hors du plan (wagging, twisting))

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution <sup>165</sup>
3280	$\nu\text{OH}$
2900	$\nu\text{CH}$
1646	$\nu\text{HOH}$
1417	$\delta\text{CH}_2 + \delta\text{OCH} + \delta\text{CCH}$
1356	$\delta\text{OCH} + \delta\text{COH} + \delta\text{CCH}$
1252	$\delta\text{CCH} + \delta\text{OCH}$
1204	$\delta\text{CH} + \delta\text{OH}$
1147	$\nu\text{CO} + \nu\text{CC}$
1088	$\nu\text{CO}$
1052	$\nu\text{CO} + \nu\text{CC}$
1006	$\nu\text{CO}$
991	$\nu\text{CO} + \nu\text{CC}$
915-898	$\nu\text{CO} + \nu\text{CCH} +$ vibrations du cycle pyranose
851	$\delta\text{CH}$
770	$\delta\text{CCO} + \delta\text{CCH}$

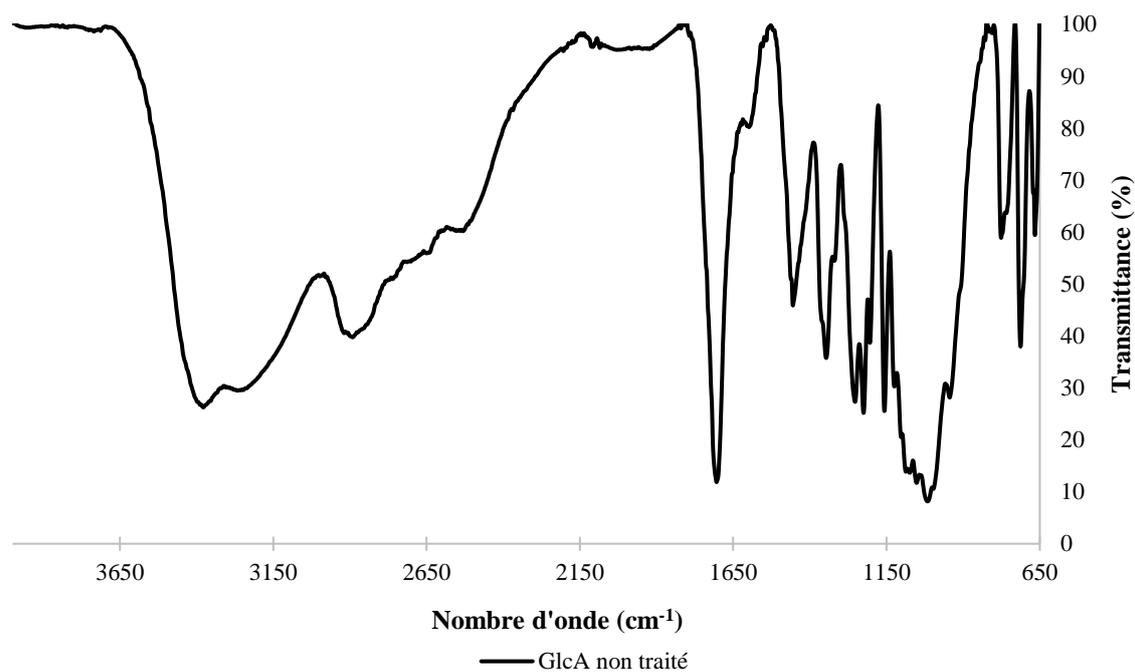


Figure 18: Spectre FT-IR de l'acide glucuronique (GlcA) non traité

Tableau 8: Attribution des bandes du spectre FT-IR de l'acide glucuronique (GlcA) non traité ( $\nu$ =élongation,  $\delta$ =déformations dans le plan (scissoring, rocking),  $\gamma$ =déformations hors du plan (wagging, twisting))

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Attribution <sup>166</sup>
3377	$\nu OH$
3244	$\nu CH$
2893	$\nu CH$
1704	$\nu C=O$
1456	$\delta OCH + \delta CCH$
1348	$\delta CCH + \delta COH$
1277	$\delta CCH + \delta COH$
1252	$\delta CCH + \delta COH$
1225	$\delta CCH + \delta COH$
1162	$\nu CO + \nu CC + \delta CCC$
1157	$\nu CO + \nu CC + \delta CCC$
1110	$\nu CC + \nu CO$
1095	$\nu CC + \nu CO$
1076	$\nu CC + \nu CO$
1050	$\nu CO + \delta CCO + \delta CC$
1016	$\nu CO + \delta CCH$
997	$\nu CO + \delta CCH$
943	$\nu CO + \delta CCH$
776	$\tau CO + \delta CCO + \delta CCH$
759	$\tau CO + \delta CCO + \delta CCH$
713	$\tau CO + \delta CCO + \delta CCH$
666	$\tau CO + \delta CCO + \delta CCH$

### 4.3. MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization/Time Of Flight)

La technique MALDI/TOF s'applique idéalement aux composés dont la masse molaire est supérieure à  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées sur la plateforme BIBS de l'INRA Nantes, à l'aide d'un dispositif Autoflex Speed, avec une matrice DMA(*N,N-Dimethylaniline*)/DHB(*2,5-Dihydroxybenzoic acid*). L'échantillon est solubilisé puis mélangé avec la matrice et un aliquote d'une solution de sel métallique qui permet d'assister l'ionisation en apportant une source de cations. Une gouttelette de ce mélange est déposée sur la surface d'une plaque métallique appelée cible. Par l'évaporation du solvant, le dépôt devient solide et bombardé par un faisceau laser. L'irradiation du mélange cristallin donne lieu à la désorption d'ions caractéristiques de l'échantillon qui sont ensuite analysés par spectrométrie de masse selon leur rapport masse sur charge,  $m/z$ . Elle permet de suivre l'évolution de la masse molaire avec le temps de traitement.

### 4.4. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN a été utilisée pour l'analyse structurale et conformationnelle de carbohydrates. Cette méthode permet d'élucider la structure des monosaccharides, des oligosaccharides, des polysaccharides et autres dérivés de carbohydrates à partir de sources naturelles et synthétiques. Parmi les propriétés structurales qui peuvent être déterminées par RMN, on retrouve la structure primaire, la conformation et la stœchiométrie des substituants.

#### 4.4.1. RMN solide

Dans le cas d'inuline, l'analyse RMN a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Bruker AvanceIII 400 WB disponible sur la plateforme BIBS de l'INRA Nantes. La sonde utilisée, CPMAS 4mm H/X, a pris comme mesures les spectres  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$ . L'échantillon a été conditionné dans un rotor RMN de 4 mm sans autre préparation.

#### 4.4.2. RMN liquide

Cette analyse a permis d'identifier les fonctions et de définir potentiellement la structure des molécules en solution dans l'eau deutérée. Les analyses ont été réalisées sur un appareil Bruker Ultrashield 400 plus (400 MHz). Les shifts chimiques sont exprimés en ppm et ont été mesurés en fonction du shift du solvant deutéré.

#### 4.5. Spectrométrie de masse à électrospray (MS)

Les expériences ont été effectuées au moyen d'un spectromètre de masse haute définition Synapt G2Si (Waters Corp.) équipé d'une source d'ions électrospray (ESI). Les échantillons d'acide glucuronique et les échantillons de glucose ont été préparés dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1 : 1, v/v) à 10 µg.mL<sup>-1</sup> et les échantillons de cellobiose ont été préparés dans le même mélange à une concentration de 1 µg.mL<sup>-1</sup>. Tous les échantillons ont été injectés à un débit de 5 µg.mL<sup>-1</sup> dans l'instrument opérant en polarité négative et positive ainsi qu'en mode «sensibilité».

#### 4.6. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Elle est quantitative et donne des informations sur la nature et le pourcentage massique des éléments détectés (dans le cas présent, C/H/N/S). La forme la plus commune de l'analyse élémentaire est réalisée par l'analyse de combustion. Dans cette technique, l'échantillon sous forme de poudre est brûlé dans un excès d'oxygène et des divers pièges collectent les produits de combustion: le dioxyde de carbone, l'eau, l'oxyde nitrique et le soufre. L'analyse réalisée en tripliqua a permis d'obtenir des informations concernant les pourcentages massiques de carbone, hydrogène, azote et soufre avant et après le traitement plasma.

#### 4.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

L'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) permet d'analyser la composition chimique de la surface d'un matériau sur 1 à 10 nm de profondeur environ. Cette analyse a conduit à la détection des différents éléments en surface des NCC. Par décomposition, les différents types de liaisons de l'atome (en particulier le carbone) ont pu être retrouvés. L'appareillage et ses conditions sont résumés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9: Les conditions expérimentales de l'analyse XPS

<i>Appareil</i>		<b>Kratos Axis Ultra DLD</b>
	<i>Source</i>	Al Mono
	<i>Puissance</i>	150 W
	<i>Surface analysée</i>	300 x 700 $\mu$
	<i>Neutraliseur de charges</i>	Oui
	<i>Profondeur analysée</i>	10 nm
<i>Spectres survols</i>	Pas entre les points	1 eV
	Énergie de passage	160 eV
<i>Spectres haute résolution</i>	Pas entre les points	0.1 eV
	Énergie de passage	40 eV
	<i>Soustraction de bruit de fonds</i>	Sh
	<i>Table de facteur de sensibilité</i>	Wagner
	<i>Correction d'effet de charge par rapport au C 1s sur hautes résolutions</i>	284.8

Le pourcentage atomique relatif a été calculé selon la formule :

$$(\%at.rel)_1 = \frac{A_1 / FS_1}{\sum_n A_n / FS_n},$$

où  $A_1$  représente l'aire du pic pour un élément donné, et  $FS_1$  est le facteur de sensibilité pour ce même élément.

#### 4.8. Distribution des masses molaires

Les distributions en masse molaire et en taille de dispersion des NCC dans l'eau ont été déterminées par un appareil de fractionnement en flux croisés dans un canal asymétrique (A4F pour Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation) couplé à deux détecteurs : un réfractomètre différentiel (DRI) et la diffusion de la lumière multi-Angle (MALLS).

Le système (**Figure 19**) est constitué d'une pompe ISO-3100SD, un dégazeur SRD-3200, un injecteur automatique WPS-3000SL. Les débits sont générés par Eclipse A4F (Wyatt Technology). Le canal est placé dans un four régulé en température à 25°C. L'éluant utilisé est une solution à 0,2 g.L<sup>-1</sup> d'azoture de sodium dans de l'eau Millipore, le tout filtré sur 0.22  $\mu$ m.

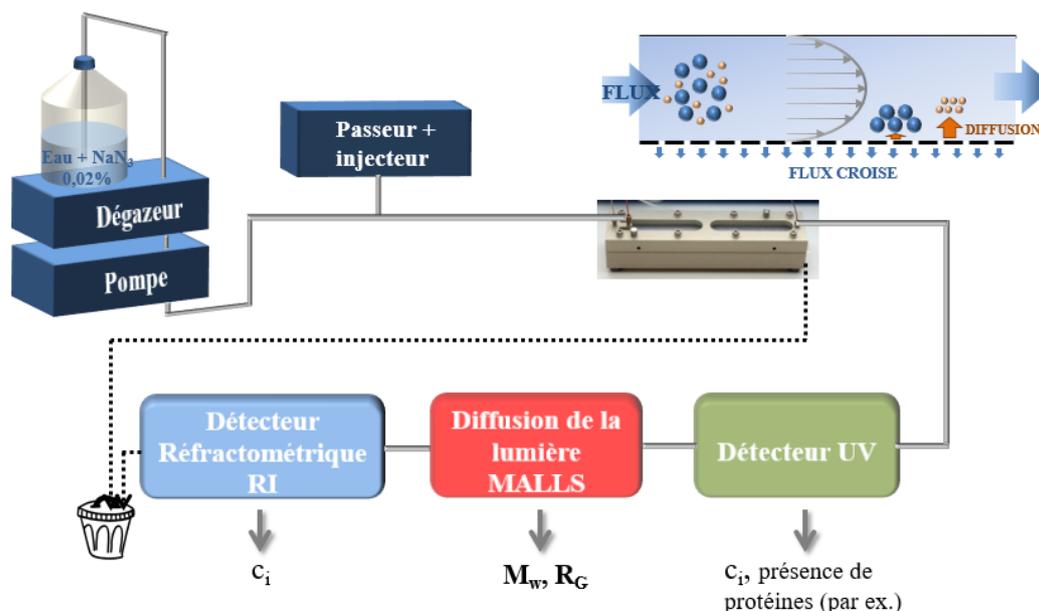


Figure 19: Représentation du système A4F avec couplage UV - MALLS - DRI

L'A4F est une méthode pour fractionner des agrégats et des particules, pouvant atteindre plusieurs nanomètres. Le canal de séparation asymétrique est formé d'une paroi solide et d'une paroi d'accumulation perméable (fritté, membrane poreuse de cellulose régénérée) séparées par un espaceur (spacer), formant ainsi le canal d'élution. Un espaceur de 350  $\mu\text{m}$ , permettant de régler l'épaisseur du canal et une membrane en cellulose régénérée avec un cut-off de 10 kDa sont placés dans le canal de 275 mm de longueur.

La première phase du fractionnement inclut une étape de focalisation de l'échantillon à l'entrée du canal de fractionnement. Le champ (flux-croisé) est ensuite appliqué pendant un temps suffisant pour permettre la relaxation des molécules, c'est-à-dire leur positionnement d'équilibre à une certaine distance de la paroi d'accumulation. Les plus grosses molécules se retrouvent ainsi proches de la paroi d'accumulation et les plus petites sont plus haut. Cette distance entre la paroi d'accumulation et le centre de gravité de chaque macromolécule dépend de leur coefficient de diffusion et par conséquent, de leurs rayons hydrodynamiques. Ainsi, les petites molécules sont plus rapidement éluées, grâce au profil parabolique du flux axial dans l'épaisseur du canal. La masse molaire des fractions éluées sont déterminées par la détection simultanée du DRI et du MALLS. Les échantillons sont injectés après filtration sur 0.45  $\mu\text{m}$ , les concentrations sont calculées en utilisant un  $dn/dc$  de 0.146  $\text{mg/g}$  et les courbes sont fittées par l'équation de Zimm au 1<sup>er</sup> degré. Les distributions en masse molaire et en rayon, ainsi que la polydispersité sont déterminées avec le logiciel Wyatt ASTRA.

## 4.9. Spectrométrie UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis est une technique de spectroscopie mettant en jeu des radiations lumineuses dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) et du visible (400-800 nm). Dans ces gammes de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes soumis à un rayonnement sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

L'appareil utilisé est un Evolution 60S (Thermo Fisher) équipé d'un système optique à double faisceau. La mesure repose sur une source lumineuse qui émet un faisceau traversant un monochromateur. Un séparateur de faisceau en aval du monochromateur permet de diviser le rayon en deux. La partie réfléchiée est mesurée par un détecteur tandis que la partie réfractée va traverser l'échantillon liquide préalablement inséré dans une cuvette (de plastique transparent aux UV, typiquement polycarbonate) placée en aval du séparateur, elle-même placée en amont d'un second détecteur. La différence d'intensité entre les deux faisceaux mesurés (référence et échantillon) est ainsi manifeste de caractéristiques chimiques de l'échantillon. La source lumineuse est une source au Xe. Les détecteurs sont des photodiodes au Si.

Afin d'évaluer l'aggrégation des particules, les NCC sous forme liquide récupérés après traitement plasma (concentration 5 g.L<sup>-1</sup>) ont été introduits dans le spectromètre et les mesures de l'absorbance ont été effectuées dans le domaine visible, à une longueur d'onde de 400 nm pour chaque temps de traitement. La transmittance des échantillons a été calculée selon la formule :

$$\% T = 10^{(2-A)},$$

où A représenté l'absorbance, exprimée en unités arbitraires.

## 4.10. Diffraction à Rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 Discover de Bruker-axs (Karlsruhe, Allemagne) toutes les 10 minutes. La radiation (Cu K $\alpha_1$  = 1.5405 Å), produite dans un tube cuivre scellé à 40 kV et 40 mA, a été sélectionnée et parallélisée par l'utilisation de miroirs de Gobel croisés et collimatée pour produire un faisceau de 500  $\mu$ m. Les données de diffraction de rayons X ont été recueillies en utilisant un détecteur deux dimensions Vantec500. Les échantillons sont placés entre deux feuilles de ruban adhésif afin de prévenir

d'une perte d'humidité. Les taux de cristallinité ont été calculés en utilisant la méthode de Wakelin<sup>167</sup>, en utilisant un standard cristallin (tunicine) et un standard amorphe (extrait de cellulose de coton).

#### 4.10. Microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie de NCC (**Figure 20**) avant et après les traitements plasma a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique en transmission de type cryo-microscope (JOEL JEM-1230) opérant à une tension de 80 keV, en utilisant des grilles en cuivre recouvertes d'une couche de carbone amorphe transparent aux électrons (200 mesh, Delta Microscopies). Les NCC sous forme de suspension sont déposés sur la grille et l'excès est aspiré à l'aide de papier filtre.

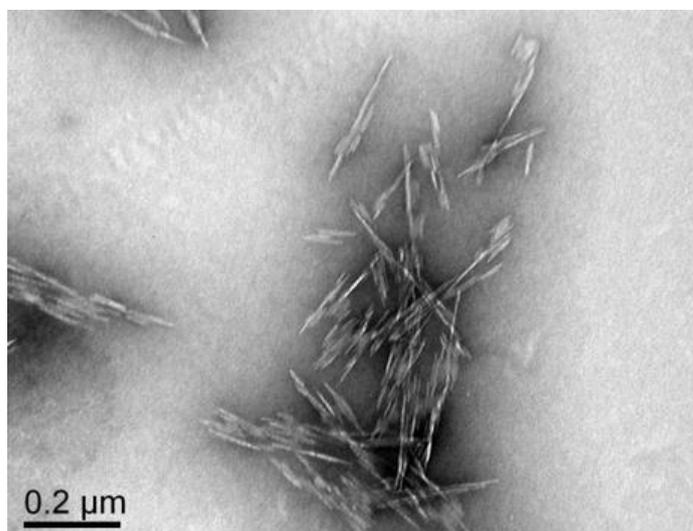


Figure 20: NCC non traités observés par MET

**CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT ET  
CARACTERISATION D'UN REACTEUR PLASMA  
PERMETTANT LE TRAITEMENT D'UNE PHASE  
LIQUIDE**



## Introduction

Comme précisé dans le Chapitre II, l'un des objectifs de ces travaux a consisté en l'élaboration d'un réacteur et à son optimisation afin de réaliser la modification de NCC en suspension par plasma non thermique en phase liquide. La configuration sélectionnée et utilisée tout au long de cette étude est un réacteur de décharge à barrière diélectrique, décrit plus en détail dans le Chapitre II.

Les NCC, en tant que nanoparticules, présentent des difficultés de caractérisation, notamment pour suivre en surface un effet du plasma. Pour cette raison une molécule plus simple a été sélectionnée pour caractériser et optimiser les paramètres du réacteur plasma. L'inuline est un polysaccharide hydrosoluble, sa caractérisation est donc maîtrisable en fonction du temps de traitement. L'effet du traitement plasma a été testé sur des solutions d'inuline à  $8 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'eau afin d'optimiser les conditions de traitement et les paramètres physiques et chimiques du réacteur. De plus, l'inuline (**Figure 21**) avait servi comme molécule modèle pour de précédentes expérimentations concernant le traitement plasma à pression atmosphérique par voie sèche<sup>168</sup>. Le traitement plasma en phase gaz avait été appliqué sur une poudre d'inuline et sa dépolymérisation a été observée au cours du temps.

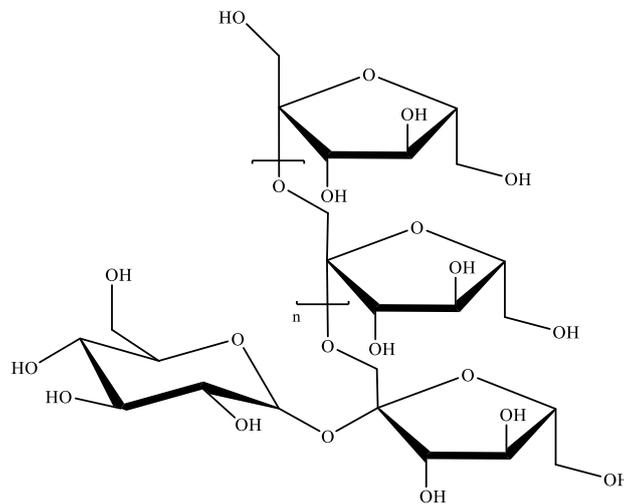


Figure 21: Représentation de la structure moléculaire de l'inuline (en fonction de la source,  $n$  peut avoir des valeurs comprises entre 10 et 70)

Pour leur caractérisation, les solutions d'inuline traitées ont été dans un premier temps analysées par HPLC sur la colonne Shodex. Les concentrations en fructose et glucose ont été calculées à partir des droites d'étalonnage obtenues pour chaque sucre (**Annexe**).

## 1. Effet du plasma en fonction du volume de solution

Après l'optimisation de la configuration du réacteur, en particulier des électrodes (électrode centrale constituée d'un tube en inox d'un diamètre de 3 mm et électrode externe constituée d'un ruban de cuivre adhésif d'une hauteur de 10 cm), pour obtenir une décharge stable et homogène, plusieurs volumes de solution ont été testés. Pour étudier l'effet du volume, les paramètres électriques du plasma ont été fixés : temps de traitement : 20 min, tension de 9.5 kV, fréquence 2000 Hz, gaz : air à un débit de 30 mL $\cdot$ min $^{-1}$ .

3 cas de configuration se sont présentés (**Figure 22**) :

1. un volume de 15 mL, supérieur à la hauteur de l'électrode externe
2. un volume de 10 mL, au ras de l'électrode externe
3. un volume de 5 mL, inférieur à l'électrode externe

Dans le dernier cas, 2 phases coexistent : la phase liquide et la phase gazeuse.

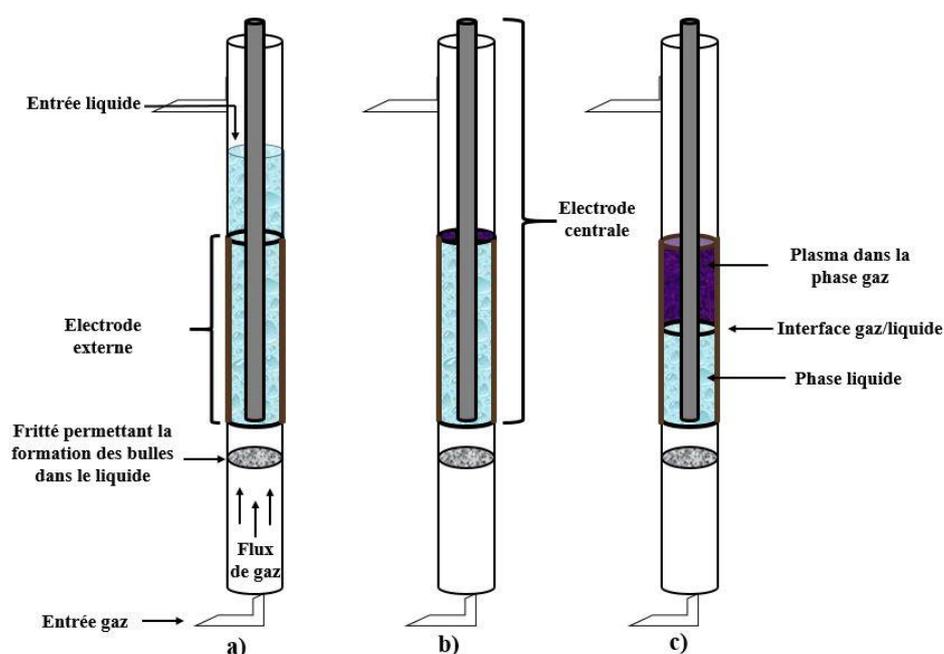


Figure 22: Différents volumes de solution dans le réacteur plasma: a) 15 mL; b) 10 mL; c) 5mL

Aucune dépolymérisation de l'inuline n'a été observée lorsque le volume de solution dépassait la hauteur de l'électrode externe (**Figure 22a**). Dans la deuxième configuration (**Figure 22b**), cas dans lequel le réacteur a été rempli avec 10 mL de solution, une très faible concentration de fructose a été obtenue (0.14 g $\cdot$ L $^{-1}$ ). La très faible réactivité provient vraisemblablement du fait que la décharge plasma s'établit juste à la surface de l'eau. Lorsque les deux phases de plasma sont présentes (5 mL de solution dans le cas de la **Figure 22c**), l'inuline est

dépolymérisée et convertie totalement en glucose, fructose et un autre produit avec un degré de polymérisation  $\geq 2$  (**Figure 23**).

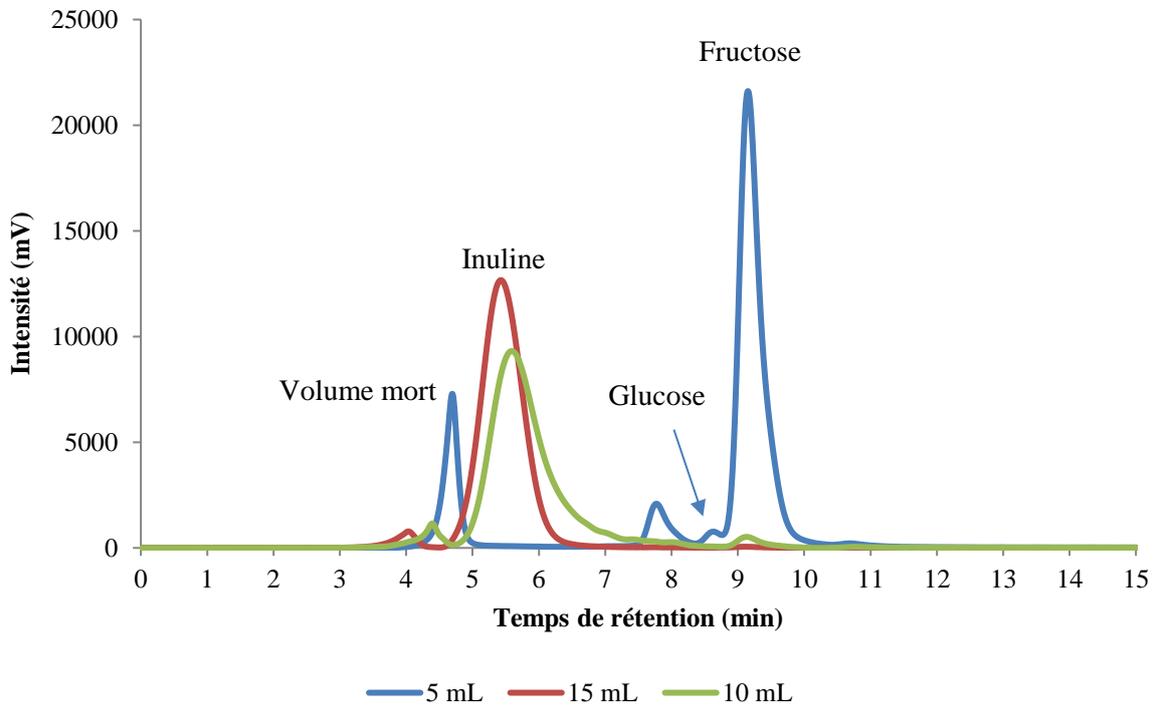


Figure 23: Chromatogramme HPLC SEC sucres mettant en évidence la dépolymérisation de l'inuline en fonction du volume de solution. Conditions:  $U=9.5$  kV,  $F=2000$ Hz, débit d'air synthétique de  $30$  ml.min<sup>-1</sup>

A partir de ces résultats, il apparaît que la présence de plasma en phase gaz est nécessaire à la réaction de dépolymérisation de l'inuline. Une première hypothèse serait que les espèces chargées et neutres du plasma en phase gaz diffusent dans le liquide, conduisant à la dépolymérisation de l'inuline. Afin de vérifier cette hypothèse, le réacteur a été retourné (empêchant le contact du gaz réactif avec l'eau), afin de générer le plasma uniquement dans la phase gaz (**Figure 24**). Les espèces formées dans la phase gaz sont transférées dans la solution via le flux gazeux.

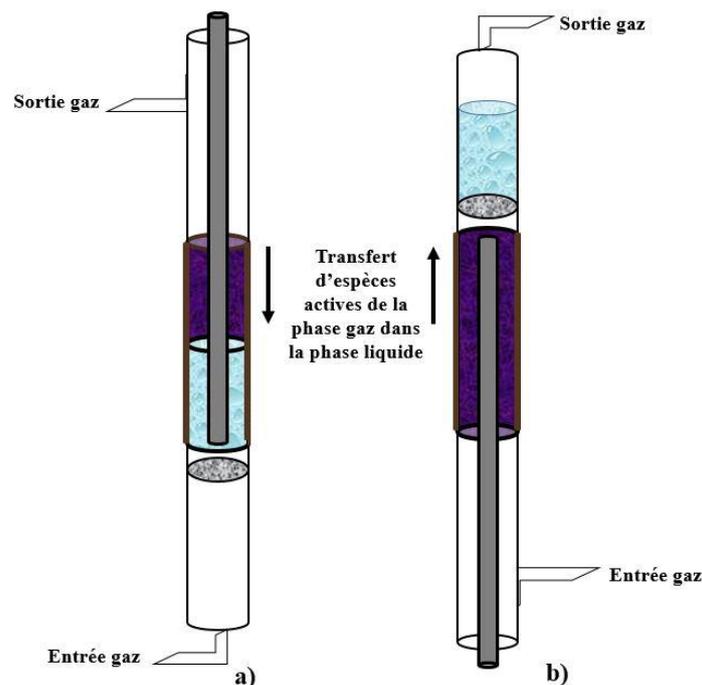


Figure 24: Représentation du réacteur plasma (a) et du réacteur tourné pour le transfert des espèces formées dans la phase gaz (b)

Dans les mêmes conditions opératoires que dans les tests précédents (20 min, 9.5 kV, 2000 Hz, sous air) aucune modification de l'inuline n'a été observée. La dépolymérisation n'est donc pas issue de la réaction de l'inuline avec les espèces du plasma de longue durée de vie transférées dans le liquide. La dépolymérisation de l'inuline se fait uniquement quand la phase gaz du plasma est en contact avec la phase liquide (contenant l'inuline), via l'interface créée entre les deux phases.

Le volume d'échantillon a donc été fixé à 5 mL comme illustré dans la **Figure 22c** pour l'ensemble des expériences, sachant que la surface interfaciale est primordiale pour obtenir des espèces réactives.

## 2. Effet du plasma en fonction de la nature chimique des gaz

Après avoir déterminé la configuration optimale du réacteur, les études suivantes se sont basées sur l'effet de la nature chimique des gaz pour la réaction de dépolymérisation de l'inuline. Des tests sous hélium, oxygène, azote et air synthétique ont été effectués.

Le traitement plasma de l'inuline sous atmosphère d'**hélium** a été réalisé à une plus faible tension (7.5 kV au lieu de 9.5 kV) du fait de la facilité d'ionisation de l'hélium. Au bout de 30 minutes de traitement plasma, l'inuline est très peu dépolymérisée (**Figure 25a**).

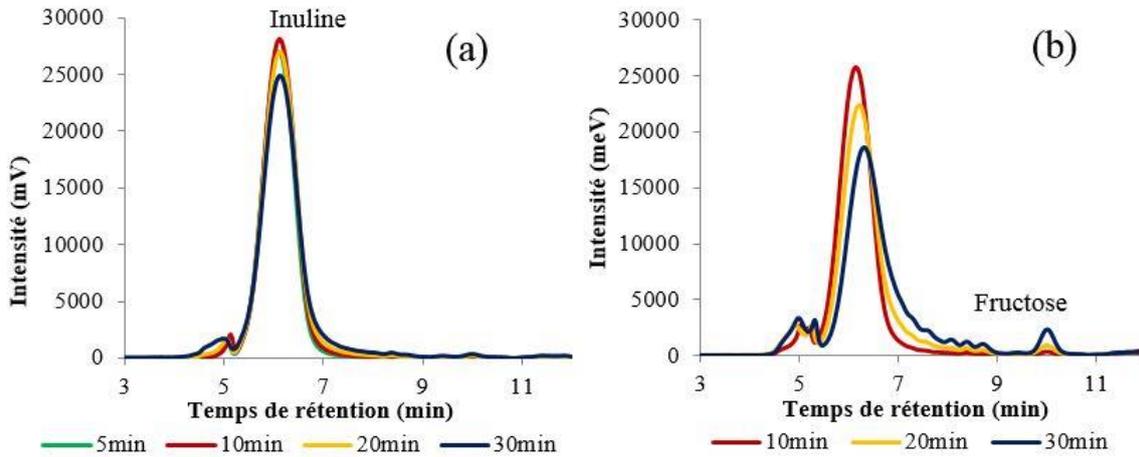


Figure 25: Chromatogrammes HPLC SEC sucres de l'inuline après traitement plasma sous hélium (a) et sous un mélange gazeux He-O<sub>2</sub> (b)

Les espèces formées dans un plasma d'hélium n'entrent pas en jeu dans la réaction dans les premières minutes de traitement. Cependant, un temps de traitement plus long conduit également à une augmentation de la température du réacteur (~60 °C), laissant supposer que les espèces responsables de la faible dépolymérisation de l'inuline sont formées au-delà de cette température.

Parmi les espèces neutres et chargées formées dans un plasma d'hélium se trouvent He, He\*, He<sub>2</sub>\*, He<sup>+</sup> et He<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les espèces ayant une durée de vie courte, comme les ions et les électrons, vont se recombiner rapidement, pendant que les métastables comme He\* et He<sub>2</sub>\* vont être consommés par ionisation avec l'eau avant d'atteindre cette région<sup>169</sup>. Par conséquent, la chimie dans la phase gaz du plasma est dominée par les espèces neutres à durée de vie intermédiaire et à vie longue.

La dépolymérisation de l'inuline a été également étudiée sous un mélange gazeux **He-O<sub>2</sub>** (50/50). Les résultats HPLC (**Figure 25b**) ont montré que l'ajout d'oxygène améliore la dépolymérisation de l'inuline. Cependant, les concentrations de fructose restent faibles avec seulement 0.36 g.L<sup>-1</sup> après 30 minutes de traitement.

La dépolymérisation partielle de l'inuline en présence d'oxygène peut être mise en lien avec la nature chimique des espèces actives formées dans un plasma d'oxygène (ROS) ainsi que leur durée de vie. Pour rappel, parmi les espèces formées sous un plasma d'oxygène en contact avec l'eau se trouvent les radicaux HO•, l'oxygène atomique, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

Ainsi, le traitement plasma sous 100% d'**oxygène** a permis la dépolymérisation de l'inuline, avec une concentration de fructose double par rapport au traitement sous le mélange hélium-oxygène.

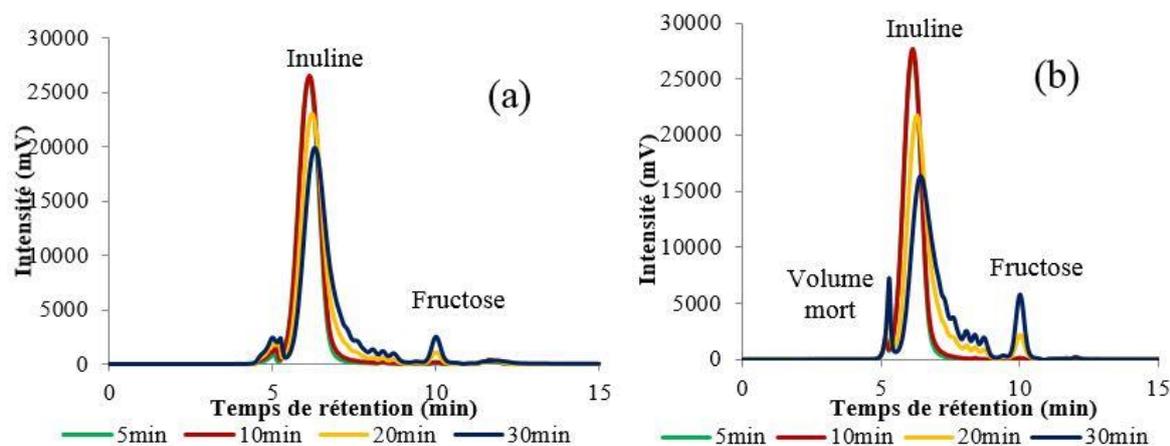


Figure 26: Chromatogrammes HPLC SEC sucres mettant en évidence la dépolymérisation de l'inuline sous O<sub>2</sub> (a) et sous N<sub>2</sub> (b)

Dans le cas de l'**oxygène** (**Figure 26a**), la dépolymérisation débute au bout de 10 minutes de traitement. Plusieurs pics sont visibles sur le chromatogramme pour des temps de rétention entre 6 et 8 minutes et correspondent à des composés de degré de polymérisation (DP) supérieur à 2. La concentration en fructose augmente en fonction du temps de traitement, de 0.024 g.L<sup>-1</sup> pour 10 minutes de traitement à 0.36 g.L<sup>-1</sup> après 30 minutes de plasma.

L'**azote** seul est encore plus efficace que l'**oxygène** (**Figure 26b**). La dépolymérisation commence dès 10 minutes de traitement plasma et la déconstruction de l'inuline a lieu beaucoup plus vite, contrairement aux cas précédents. Si dans le cas de l'**oxygène**, la concentration maximale en fructose a été obtenue après 30 minutes de traitement plasma, dans le cas de l'**azote**, la même concentration (0.35 g.L<sup>-1</sup>) a été obtenue après seulement 20 minutes de traitement plasma.

Sous atmosphère d'**air**, la dépolymérisation devient totale. Contrairement aux autres gaz, à 20 minutes de traitement plasma, l'inuline est totalement convertie en glucose, fructose et saccharose-diholoside composé d'une molécule de glucose liée à une molécule de fructose par une liaison  $\alpha(1-2)$  (identifié également par HPLC) (**Figure 27**).

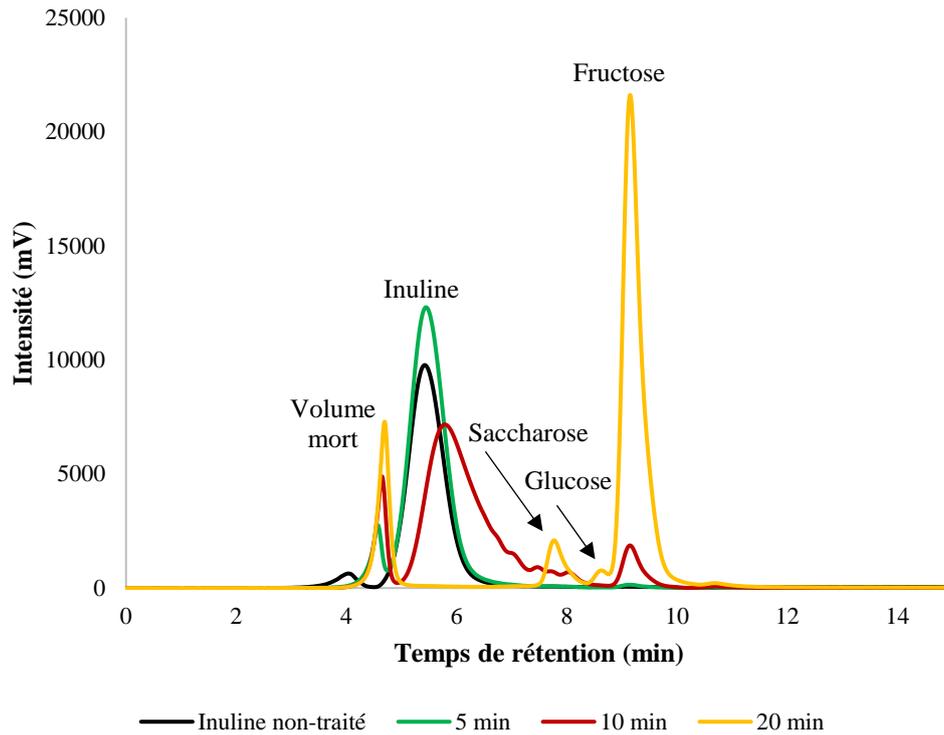


Figure 27 : Chromatogramme HPLC SEC sucres mettant en évidence la dépolymérisation de l'inuline sous air

L'association de l'azote et de l'oxygène est essentielle pour une dépolymérisation efficace en fructose. Ce comportement pourra être mis en lien avec la nature chimique des espèces actives formées dans le plasma d'air ainsi que leur durée de vie. L'azote est connu comme une véritable réserve énergétique, mais dans un plasma  $N_2/O_2$  c'est l'oxygène qui détient le rôle clé : le degré de dissociation de la molécule  $N_2$  est plus faible que celui de l'oxygène moléculaire, conduisant à des associations de l'oxygène atomique avec l'azote atomique.

On constate que la dépolymérisation induite par le traitement plasma sous atmosphère d'air synthétique est plus importante que celle obtenue à partir du traitement plasma sous oxygène ou sous azote, la concentration en fructose étant la plus importante sous air (**Figure 28**).

Le plateau à  $7 \text{ g.L}^{-1}$  atteint au-delà de 20 minutes de traitement sous air indique que la formation de fructose est complète. Cependant, malgré le traitement plasma, le saccharose n'est pas déconstruit.

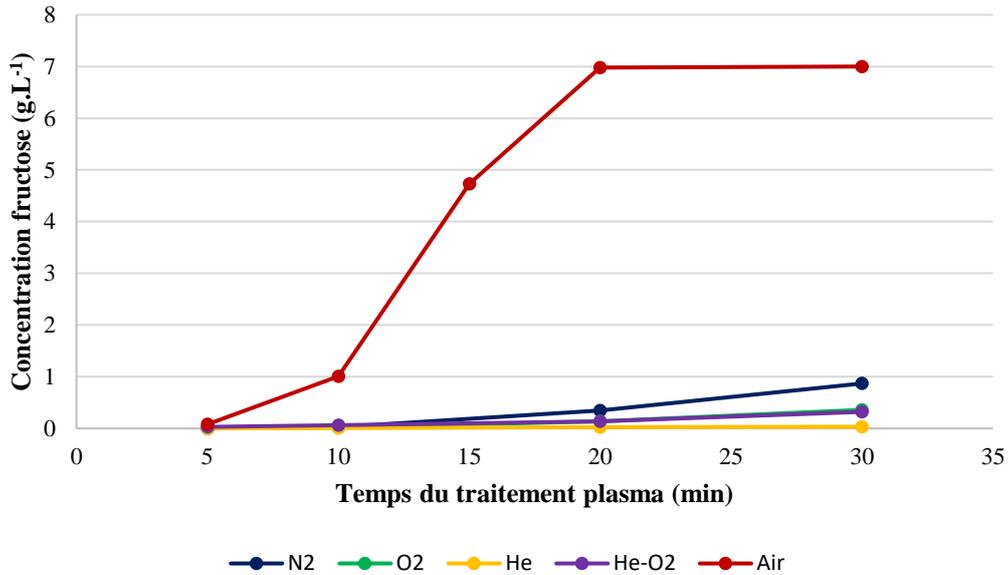


Figure 28: Concentration de fructose en fonction du temps et du gaz utilisé pour le plasma

La concentration de glucose a été également calculée après le traitement plasma, mais contrairement au fructose, aucun plateau n'est atteint (**Figure 29**).

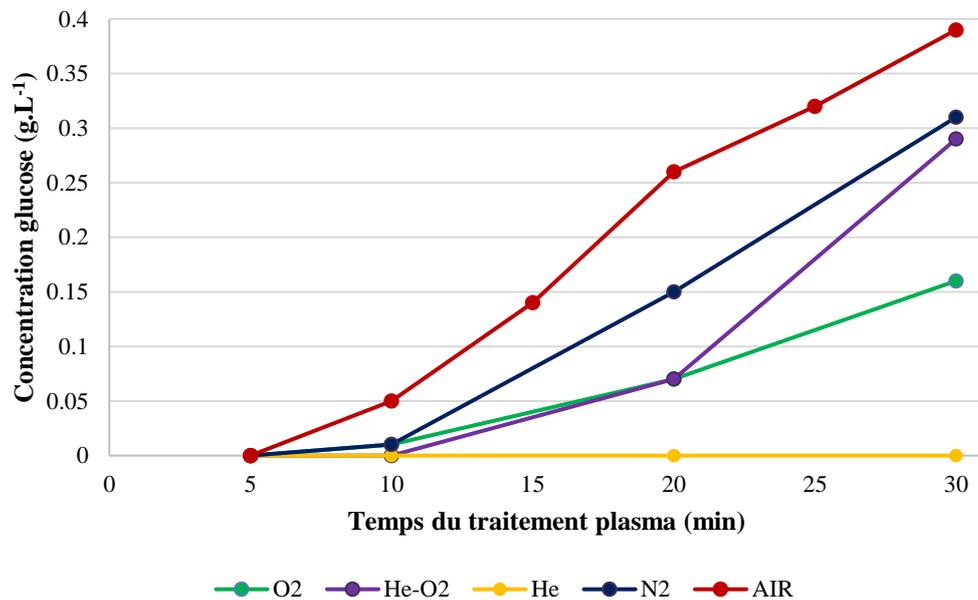


Figure 29: Concentration de glucose en fonction du temps et du gaz utilisé pour le plasma

De plus, l'analyse infrarouge a mis en évidence plusieurs modifications de l'inuline après le traitement plasma sous air. L'analyse a été effectuée par la méthode KBr et les spectres ont été normalisés. Pour une meilleure analyse, les spectres sont séparés en 2 régions: 4000-1150  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 30**) et 1150-400  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 31**).

Dans la première région (**Figure 30**), la bande caractéristique aux vibrations des OH, située à  $3360\text{ cm}^{-1}$ , reste inchangée au cours du traitement plasma. Une légère augmentation en intensité peut être observée pour la bande à  $2938\text{ cm}^{-1}$  et son épaulement à  $2890\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique aux vibrations C-H. La durée du traitement plasma conduit également à l'apparition d'un épaulement ( $\sim 2900\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ ), associé généralement aux acides carboxyliques. Une nouvelle bande est formée suite au traitement plasma à  $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ . Ce nombre d'onde est caractéristique des vibrations du groupement carbonyle (C=O) et la présence de cette bande prouve la capacité du plasma d'air d'induire des oxydations. Cependant, l'origine de cette oxydation n'a pas été établie.

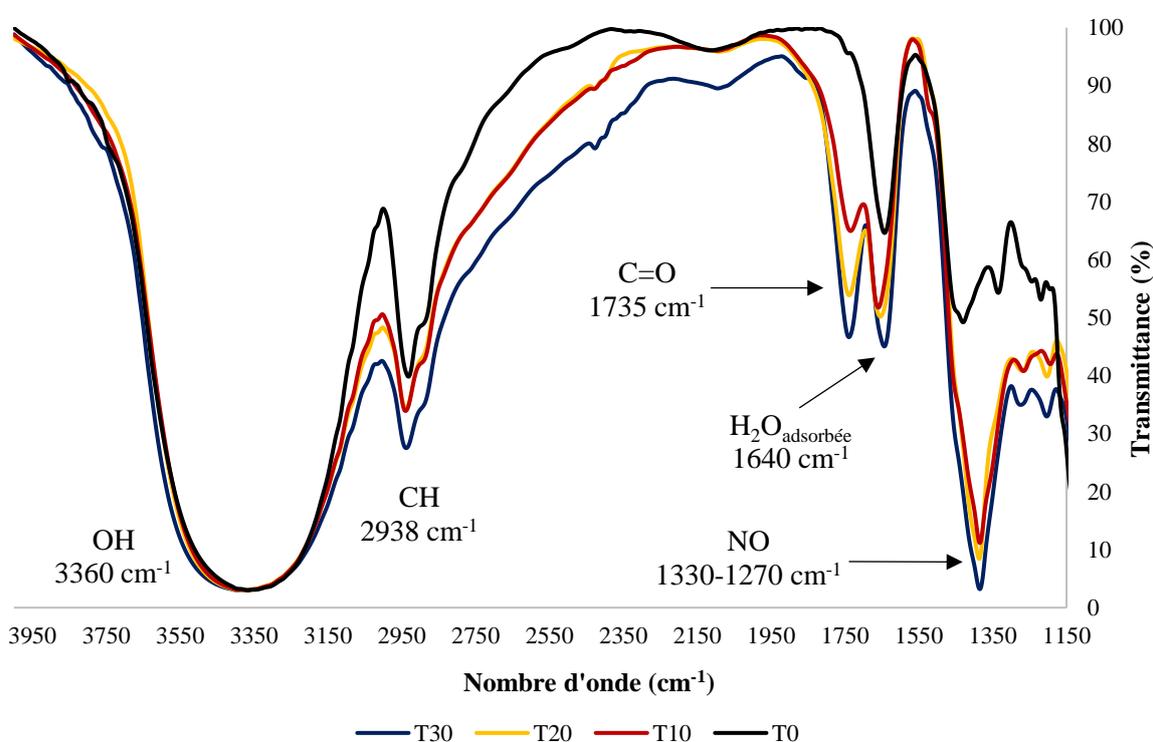


Figure 30: Spectre FT-IR (région  $4000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ ) de l'inuline avant et après plusieurs temps de traitement plasma sous air

La bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'eau adsorbée, car les oligosaccharides ont généralement une forte affinité pour l'eau dû à leur structure désordonnée et ils sont facilement hydratés<sup>170</sup>. Les bandes du spectre de l'inuline non traité entre  $1400\text{ et }1150\text{ cm}^{-1}$  sont principalement attribuées aux vibrations OCH, COH et CCH du glucose et du fructose<sup>165</sup>. Cependant, dans le cas de l'inuline traitée par plasma, la succession des bandes n'est plus visible, car elle est remplacée/cachée par une nouvelle bande entre  $1380\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations N-O<sup>171</sup>.

La deuxième région du spectre (**Figure 31**), appelée région d’empreinte, présente également beaucoup de modifications en termes des nouvelles bandes qui apparaissent/disparaissent suite au traitement plasma ou des bandes qui sont décalées par rapport au nombre d’onde de l’inuline non traitée. Tout d’abord, la disparition des bandes situées à 1132, 1029 et 990  $\text{cm}^{-1}$  peut être observée. Les bandes entre 1200-900  $\text{cm}^{-1}$  sont spécifiques aux oligo- et polysaccharides et représentent des vibrations C-C, C-O, C-O-C et C-O-H<sup>172</sup>. Suite au traitement plasma, les trois bandes sont remplacées par une bande large à  $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique aux vibrations C-O du fructose<sup>165</sup>.

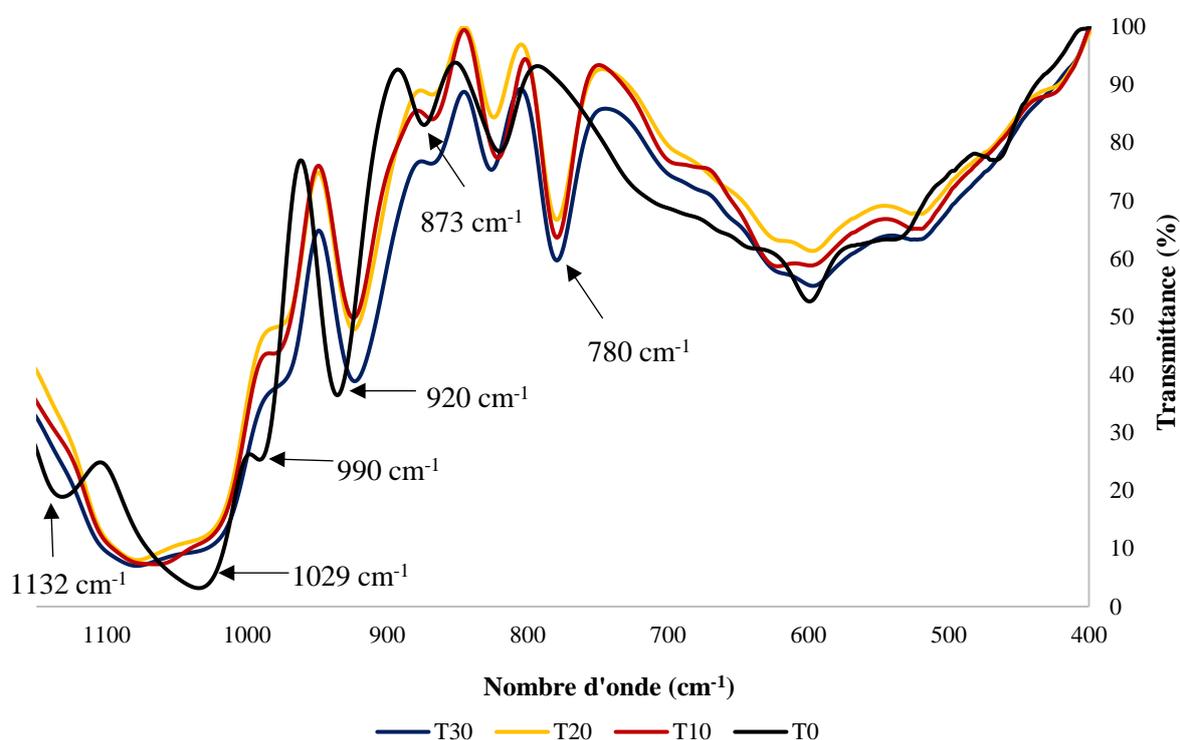


Figure 31: Spectre FT-IR (région 1150-400  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'inuline avant et après traitement plasma sous air

Les bandes situées à 935  $\text{cm}^{-1}$  et 873  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations C-O et C-C-H du cycle pyranose et vibrations C-C-H du fructose<sup>165</sup>, sont légèrement décalées après traitement plasma, à un nombre d’onde de 920  $\text{cm}^{-1}$  et 865  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Une nouvelle bande apparaît après le traitement plasma à 780  $\text{cm}^{-1}$  et elle correspond aux vibrations des C-C-O et C-C-H du fructose<sup>165</sup>.

L’analyse infrarouge montre que le traitement plasma sous air induit des modifications importantes sur l’inuline, dont on retient particulièrement l’oxydation, qui pourrait constituer le centre principal de réactivité dans la dépolymérisation de l’inuline.

### 3. La distribution des degrés de polymérisation

Afin d'identifier la distribution des DP suite au traitement plasma sous air, les échantillons ont été analysés par MALDI-TOF.

L'analyse de l'inuline non traité a été réalisée en mode linéaire et sur le spectre (**Figure 32**), les DP (degrés de polymérisation) sont centrés autour du 12, alors que l'inuline commerciale a un DP de 30. Ceci est dû à la difficulté de l'analyse MALDI-TOF à identifier les hautes masses molaires. La distribution des DP observée en MALDI-TOF peut être assez déformée par rapport à la réalité de l'échantillon comme l'ont montré *Evans et al.*<sup>173</sup> sur des inulines en comparant les profils en chromatographie par perméation de gel et en MALDI-TOF.

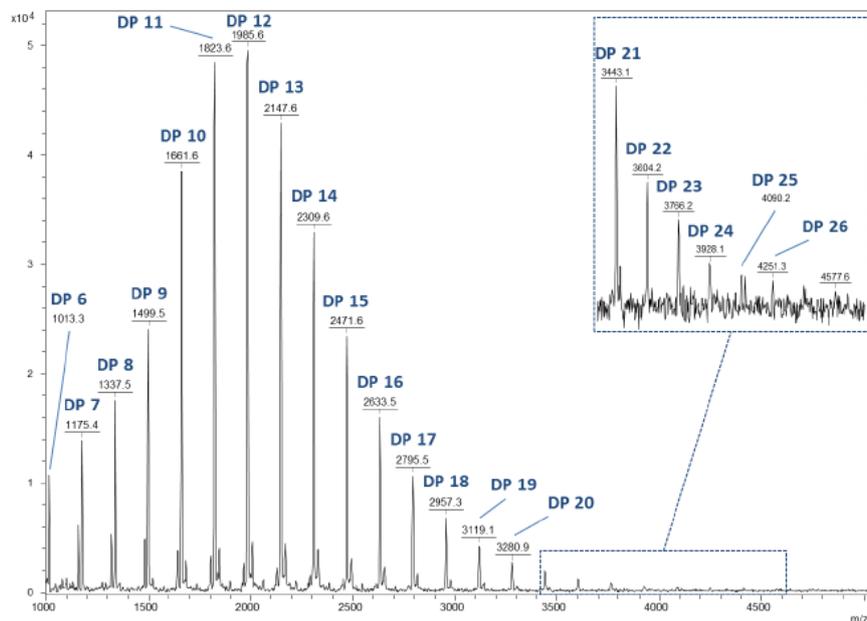


Figure 32: Spectre MALDI-TOF en mode linéaire de l'inuline non traitée

L'analyse des échantillons traités par plasma a été réalisée en mode réflecteur toutes les espèces ont été détectées en adduit sodium ( $m/z + 23$  par rapport à la masse de l'espèce neutre). Dans la **Figure 33** les espèces sont centrées autour de DP de plus en plus bas en masse (indiqués en bleu) en fonction du temps de traitement plasma (en rouge).

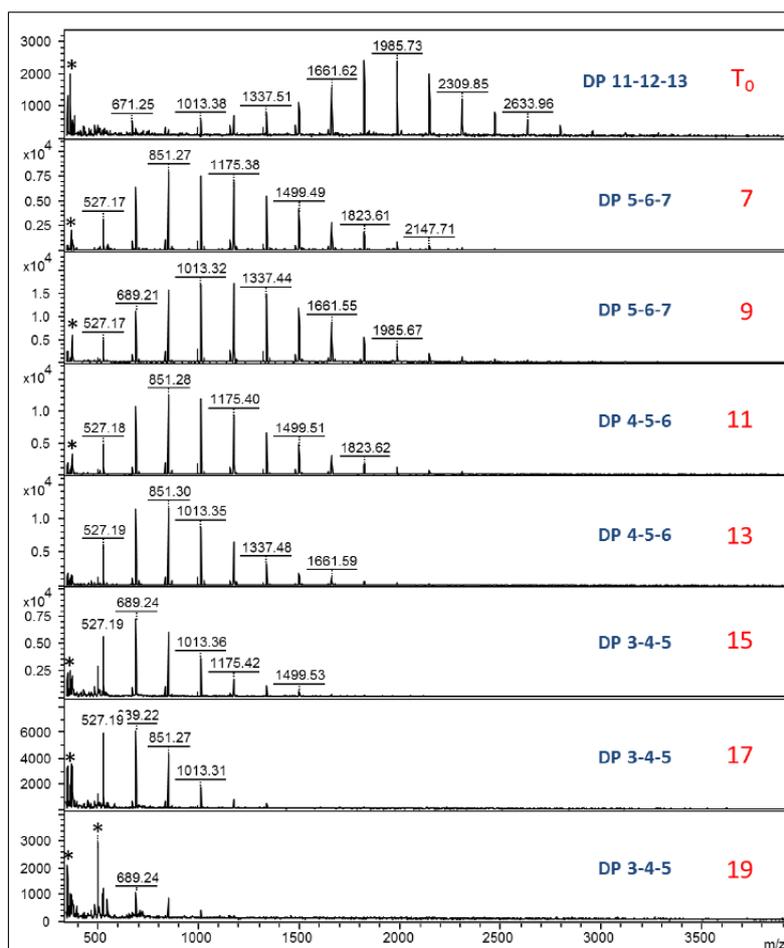


Figure 33: Suivi de la distribution des DP en fonction du temps de traitement plasma

A partir de l'échantillon traité pendant 20 minutes, aucun oligosaccharide n'a été détecté dans la gamme de masse 320-5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le suivi du signal du DP1 (**Figure 34**) a montré que le glucose et/ou le fructose libre(s) n'est/ne sont pas présents dans le produit de départ. De 7 à 20 minutes, l'intensité du signal du DP1 est de plus en plus élevée par rapport aux DP3 et DP4. De 20 à 40 minutes, le DP1 est la seule espèce détectée. Cela laisse penser que le plasma induit une dépolymérisation totale sans toutefois casser les cycles.

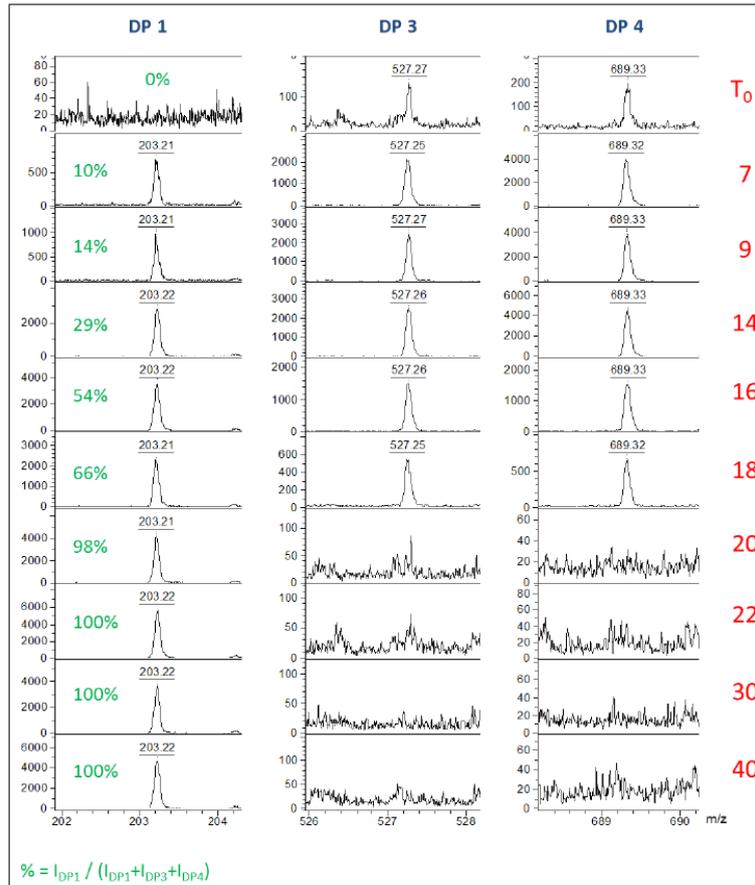


Figure 34: Suivi du signal du DP1 en fonction du temps de traitement plasma

Le pourcentage des intensités a été calculé selon la formule :

$$\% = \frac{I_{DP1}}{(I_{DP1} + I_{DP3} + I_{DP4})}$$

ou  $I_{DP1}$ ,  $I_{DP3}$  et  $I_{DP4}$  représentent les intensités des DP 1, 3 et 4, respectivement. Le choix du suivi des intensités des DP3 et DP4 a été fait car le DP2 était absent dans l'échantillon non traité (le DP3 étant déjà difficilement identifiable).

La source MALDI n'étant pas la plus adaptée pour la détection d'oligomères de masse inférieure à 350-400 g.mol<sup>-1</sup> la détection de monosaccharides a été réalisée sur une source ESI. Cependant, la concentration des échantillons utilisée pour l'analyse n'a pas permis de mettre en évidence la présence du DP2 comme il a été montré par l'analyse HPLC.

## 4. Organisation moléculaire

L'inuline est un polymère de la famille des fructanes constitué d'unités de fructose liées en  $\beta(1-2)$  et possédant une unité de glucose liée en  $\alpha(1-2)$  à son extrémité (**Figure 35a**). Cependant, dans certains échantillons, la forme  $\beta$ -D-fructopyranose a été également identifiée (**Figure 35b**).

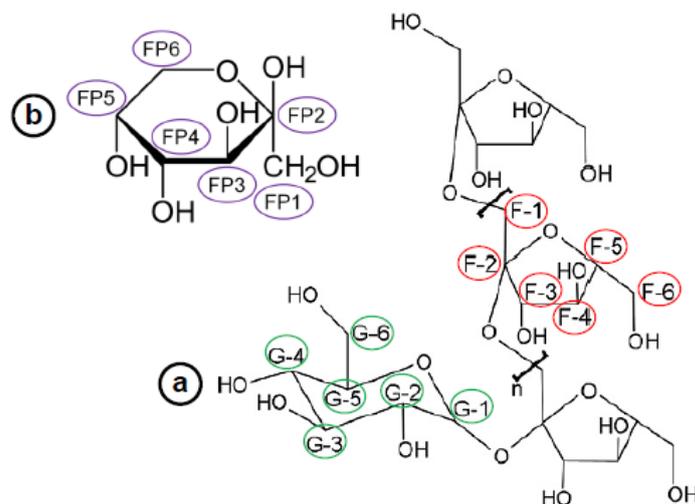


Figure 35: Structure moléculaire (a) de l'inuline et (b) du  $\beta$ -D-fructopyranose

Les spectres obtenus en RMN du solide ( $^{13}\text{C}$  CPMAS) pour l'inuline commerciale (**Figure 36**) mettent en évidence un effet de la lyophilisation sur l'organisation supramoléculaire de l'inuline. L'élargissement des raies traduit une structure moins ordonnée après la lyophilisation. En outre, le déplacement chimique du C1 (F1) du fructose est modifié, suggérant un changement d'environnement magnétique important. Les annotations présentes sur le spectre font référence à la **Figure 35**.

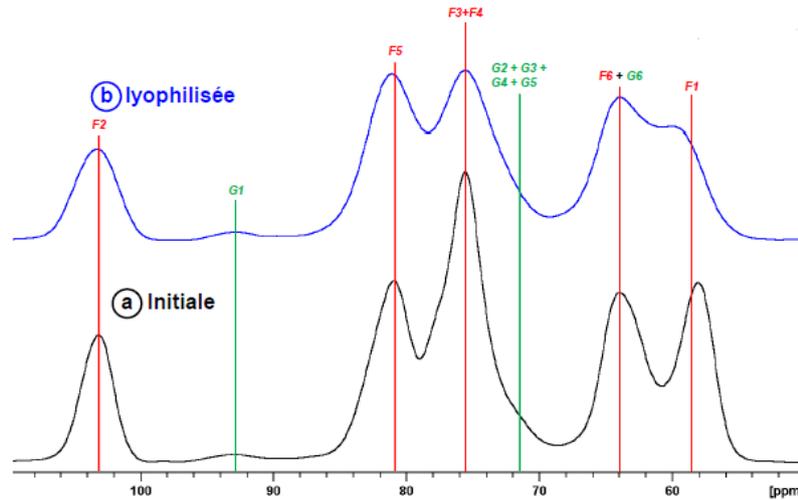


Figure 36: Spectres  $^{13}\text{C}$  CPMAS de l'inuline, (a) à l'état initial, (b) après solubilisation et lyophilisation

Après 7 minutes de traitement plasma, des carbones anomériques possédant un déplacement chimique de 98.4 ppm apparaissent. Ils correspondent à des C2 (FP2) de fructose libre sous forme de  $\beta$ -D-fructopyranose (**Figure 37**).

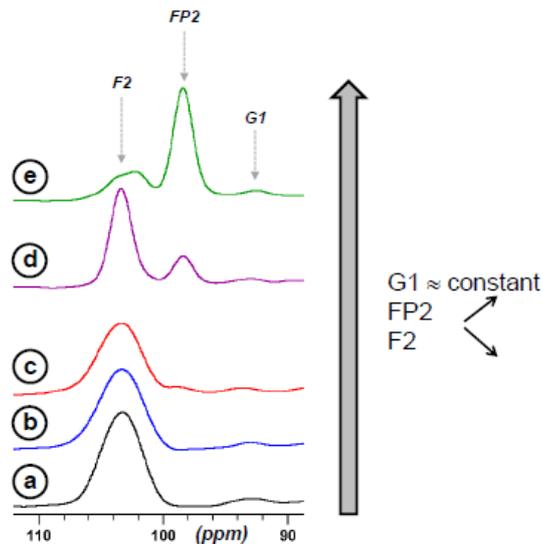


Figure 37: Zone des carbones anomériques C2 des spectres  $^{13}\text{C}$  CPMAS de (a) Inuline lyophilisée, (b) Inuline traitée 3 min, (c) Inuline traitée 7 min, (d) Inuline traitée 13 min et (e) Inuline traitée 20 min

La proportion de ce signal augmente avec la durée du traitement plasma, alors que la proportion de signal du F2 diminue.

L'évolution des signaux des carbones non anomériques confirme l'augmentation de la quantité de  $\beta$ -D-fructopyranose au cours du traitement plasma (**Figure 38**).

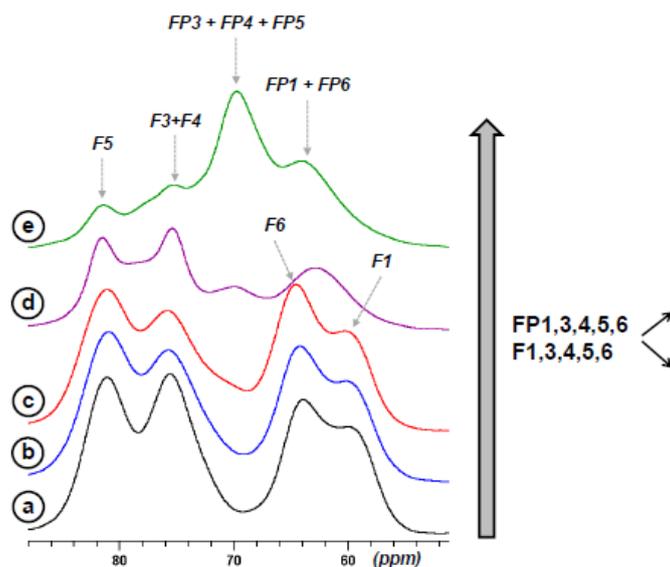


Figure 38: Zone des carbones non anomériques des spectres  $^{13}\text{C}$  CPMAS de (a) Inuline lyophilisée, (b) Inuline traitée 3 min, (c) Inuline traitée 7 min, (d) Inuline traitée 13 min et (e) Inuline traitée 20 min

Après décomposition spectrale (**Figure 39**), les DP moyens ont été calculés comme indiqué ci-dessous:

- Inuline initiale, lyophilisée et plasma 3 min:

$$DP \text{ moyen} = \frac{\sum \text{aire des pics de } 83 \text{ à } 57 \text{ ppm}}{5 \times \text{aire pic à } 93 \text{ ppm}}$$

Le numérateur correspond à la quantité de signal de 5 carbones pour chaque polymère d'inuline.

Le dénominateur correspond à 5 fois la quantité de signal des carbones anomériques du glucose terminal.

- Plasma 7 à 20 min:

$$DP \text{ moyen} = \frac{\sum \text{aire des pics de } 83 \text{ à } 57 \text{ ppm}}{5 \times (\text{aire pic à } 93 \text{ ppm} + \text{aire pic à } 98 \text{ ppm})}$$

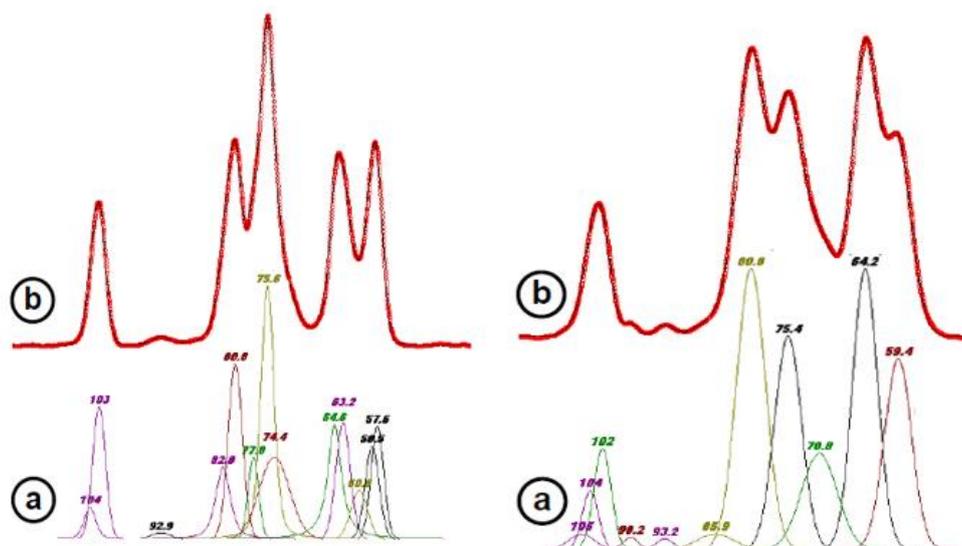


Figure 39: a-Spectre déconvolué et attributions pour l'inuline commerciale (à gauche) et pour l'inuline après 7 minutes (à droite). b-Spectre expérimental (points rouges) et somme de la déconvolution (trait noir)

Pour l'inuline et le plasma 3 min, les carbones anomériques des fructoses n'ont pas été utilisés pour le calcul du DP moyen car ils ne possèdent pas de proton directement lié de façon covalente. Donc, le transfert d'aimantation suit une cinétique différente des autres carbones du fructose et du glucose. Pour le plasma de 7 à 20 min, le carbone anomérique réducteur des fructoses terminaux a été utilisé pour le calcul du DP moyen, faute d'un autre signal utilisable pour le calcul.

Les valeurs obtenues (**Tableau 10**) sont similaires pour l'échantillon d'inuline commerciale lyophilisé, non lyophilisé et après 3 min de traitement plasma (respectivement 30, 31 et 28). Pour 7, 13 et 20 minutes de traitement plasma on observe une diminution importante du DP moyen.

Tableau 10: Degré de polymérisation moyen calculé par RMN

Composé	DP moyen
<b>Inuline commerciale</b>	31
<b>Inuline lyophilisée</b>	30
<b>Plasma 3 min</b>	28
<b>Plasma 7 min</b>	14
<b>Plasma 13 min</b>	4
<b>Plasma 20 min</b>	2

## 5. Facteurs responsables de la dépolymérisation

### 5.1. La température

Une augmentation de la température du réacteur a été observée en fonction du temps d'application du plasma (**Tableau 11**).

*Tableau 11: Augmentation de la température en fonction du temps d'application du plasma.  
Conditions : U : 9.5 kV, f : 2000 Hz, débit d'air : 30 mL.min<sup>-1</sup>*

Temps de traitement plasma (min)	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Température (° C)	34.3	37.7	42.2	45.3	47.7	52.1	55.2	58.3	59.8	61

Compte tenu de ces résultats, l'effet de la température sur la rupture des liaisons glycosidiques a été étudié. Afin de vérifier cette hypothèse, le test suivant a été effectué : un volume de 5 mL d'eau ultra pure a été traité par plasma dans les mêmes conditions opératoires que pour le traitement de la solution d'inuline. Une fois traitée, l'eau a été transférée dans un ballon contenant de l'inuline (pour une concentration finale de 8 g.L<sup>-1</sup>) et chauffée à 55 °C pendant 15 et 30 minutes puis à 80 °C pendant 1h. Dans tous les cas, aucune dépolymérisation de l'inuline n'a été observée. La dépolymérisation de l'inuline n'est donc pas issue uniquement de l'élévation de la température provoquée par le plasma.

### 5.2. Le pH

Les différents tests faisant varier le volume, temps, débit et nature chimique du gaz ont conduit à une variation importante du pH de la solution, allant de 6 (le pH initial de la solution d'inuline non traitée) à 1,5 selon le traitement.

Afin de suivre l'évolution du pH en fonction des paramètres étudiés, une solution d'inuline de concentration 8 g.L<sup>-1</sup> a été traitée par plasma et le pH a été mesuré en fonction:

1. De la nature chimique du gaz
2. Du débit de gaz
3. Du temps de traitement
4. Du volume de solution à traiter

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre Eutech Instrument pH510.

### ➤ En fonction de la nature chimique du gaz

L'effet du pH en fonction de la nature chimique du gaz a été étudié sur un volume de 5 mL de solution d'inuline. Les paramètres électriques ont été fixés à une tension de 9.5 kV et une fréquence de 2000 Hz, pour une durée de traitement de 10 minutes. Le débit de chaque gaz et/ou mélange gazeux a été fixé à 30 mL.min<sup>-1</sup>. Les valeurs du pH sont présentées dans le **Tableau 12**.

Tableau 12: Valeurs de pH de la solution d'inuline en fonction du gaz utilisé pour le plasma. Conditions :  $U = 9.5$  kV,  $f = 2000$  Hz, temps de traitement : 10 min, volume de 5 mL et débit de gaz de 30 mL.min<sup>-1</sup>

Gaz	pH
100 % N <sub>2</sub>	5,5
100 % O <sub>2</sub>	4,4
100 % He	3,3
50 % He 50 % O <sub>2</sub>	3,2
Air	1.8

La plus forte diminution de pH a été observée sous plasma d'air. Cet effet a été rapporté très souvent dans la littérature et a été attribué à la dissolution des NxOy de la phase gaz<sup>129</sup> dans la phase liquide. Dans le cas des gaz sans azote, la diminution du pH suite au traitement plasma de l'eau a été attribuée à la formation d'un acide issu de l'activation de l'eau<sup>174,175,176</sup>. La formation de l'acide est discutée plus en détail dans la section 0.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une formation d'acide à partir de l'eau et de son activité dans la réaction de dépolymérisation de l'inuline, des solutions tampon de pH 10 (tris-hydroxyméthyle-amino méthane saccharose), pH 7 (acide citrique-phosphate de sodium di sodique) et pH 3 (acide citrique-phosphate de sodium di sodique) ont été traitées par plasma, avec et sans inuline, pendant 10 et 30 minutes. Dans tous les cas, le pH est resté inchangé et aucune dépolymérisation de l'inuline n'a été observée. Ces résultats montrent que dans cette configuration de réacteur, l'environnement acide est créé que dans l'eau et cette composition chimique de l'eau activée par plasma a des effets dans la dépolymérisation de l'inuline.

### ➤ En fonction du débit de gaz

L'étude du pH en fonction du débit a été réalisée afin d'évaluer si une plus grande proportion de gaz conduit à une plus grande quantité d'espèces actives, et donc une plus forte diminution de pH.

Le débit de gaz (air synthétique) a été ensuite modifié et les autres paramètres ont été conservés: la tension de 9.5 kV, la fréquence de 2000 Hz, le temps d'application du plasma de 10 minutes et le volume de solution de 5 mL.

Pour tous les débits, le pH reste inchangé et la valeur est légèrement inférieure à 2 (**Tableau 13**).

*Tableau 13: Valeurs de pH de la solution d'inuline en fonction du débit de gaz. Conditions : U =9.5 kV, f = 2000 Hz, temps de traitement : 10 min, air synthétique et volume de liquide de 5 mL.*

Débit de gaz (mL.min <sup>-1</sup> )	pH
30	1,8
60	1,8
100	1,8
150	1,8

### ➤ En fonction du temps de traitement

L'influence du temps de traitement sur le pH de la solution d'inuline a été effectuée sur un volume de 5 mL et un temps de traitement sous air synthétique variant de 1 à 20 minutes. Les autres paramètres ont été fixés comme dans les cas précédents.

Le pH est très instable et non mesurable dans les premières minutes de traitement plasma mais à partir de 5 minutes, il devient stable. Les instabilités du pH pourraient être liées à la formation des espèces instables dans les premières minutes de traitement. Au bout de 20 minutes le pH diminue jusqu'à 1.5 (**Tableau 14**).

*Tableau 14 : Valeurs de pH de la solution d'inuline en fonction du temps de traitement plasma. Conditions : U=9.5 kV, f = 2000 Hz, débit d'air synthétique : 30 mL.min<sup>-1</sup> et volume de liquide de 5 mL*

Temps de traitement (min)	pH
0	6.5
5	2.2
10	1.8
15	1.6
20	1.5

### ➤ En fonction du volume de solution

La modification du volume de solution entraîne la modification du volume occupé par la décharge plasma dans la phase gaz et donc de la quantité d'espèces actives. Pour un volume de 10 mL le pH diminue à 3 après 5 minutes de traitement. Comme discuté dans la section 0, un volume de 10 mL ne conduit qu'à une faible conversion de l'inuline (concentration de fructose de  $0.14 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Au fur et à mesure que le volume diminue, le pH diminue aussi (**Tableau 15**), témoignant la formation d'une quantité plus élevée d'espèces avec un fort pouvoir acidifiant.

Tableau 15: Valeurs de pH de la solution d'inuline en fonction du volume traité par plasma.  
Conditions :  $U = 9.5 \text{ kV}$ ,  $f = 2000 \text{ Hz}$ , temps de traitement : 5 min, débit d'air synthétique :  $30 \text{ mL.min}^{-1}$

Volume solution (mL)	pH
10	3,0
8	2,6
6	2,4
4	2,2
2	1,7

Cependant, dans ces conditions expérimentales (5 minutes de traitement), aucune dépolymérisation de l'inuline n'a été observée, montrant que les espèces acides seules ne sont pas responsables de la réaction de dépolymérisation et qu'un temps de traitement plus long et donc une température plus élevée sont nécessaires pour initier les réactions qui vont conduire à la dépolymérisation de l'inuline.

### 5.3. L'acide

Compte tenu de la forte diminution du pH au cours du traitement plasma en fonction des paramètres discutés dans la section 0, la formation d'un acide a été émise.

Les solutions d'inuline traitées par plasma sous un débit d'air synthétique de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$  (à une tension de  $9.5 \text{ kV}$ , une fréquence de  $2000 \text{ Hz}$  et un temps de traitement compris entre 3 et 20 minutes) ont été analysées sur une chaîne HPLC équipée d'une colonne permettant la détection d'acides carboxyliques. Les analyses ont mis en évidence la formation d'un acide dont l'intensité augmente avec le temps de traitement. Le même produit, ayant un temps de

rétenion d'environ 8.5 minutes a été également détecté pour les autres gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et He). La comparaison des intensités a montré l'ordre suivant :  $I_{\text{air}} > I_{\text{N}_2} > I_{\text{He}} > I_{\text{O}_2}$ .

La formation de l'acide a lieu indépendamment de la nature chimique des gaz. Cependant, la très forte augmentation de l'intensité enregistrée sous azote et sous air laisse supposer que pour ces deux gaz c'est l'acide nitrique qui se forme, suite à la dissolution des NO<sub>x</sub> formés dans la phase gaz.

Comme discuté précédemment dans la section 0, le traitement plasma sous air a conduit à une oxydation de l'inuline, mise en évidence par l'analyse infrarouge: la formation d'une bande à 1735 cm<sup>-1</sup> (**Figure 40**) correspondant à un groupement carbonyle. En raison de cette oxydation, la formation d'un acide carboxylique a été envisagée.

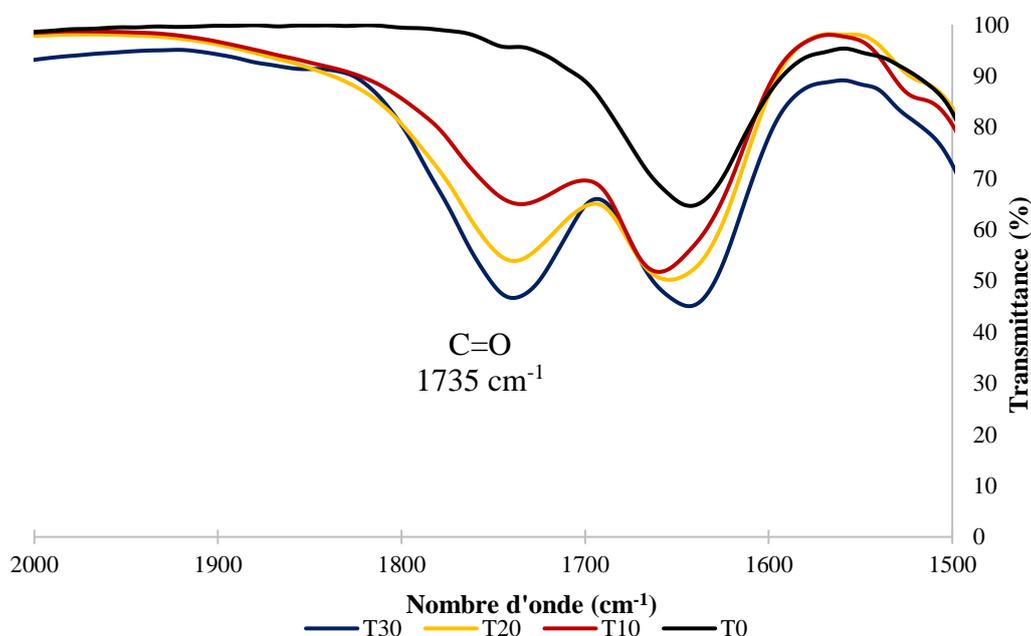


Figure 40: Zoom du spectre FT-IR de l'inuline (région 2000-1500 cm<sup>-1</sup>) mettant en évidence l'oxydation de l'inuline après le traitement plasma sous air

Plusieurs acides carboxyliques susceptibles d'être formés suite à la dépolymérisation et l'oxydation de l'inuline (acétique, formique, gluconique, glucuronique, etc.) ont été testés sur la même colonne, mais leur temps de rétenion étaient différents de celui du produit formé.

Enfin, le traitement plasma sous air de l'eau ultra pure (sans inuline) et dans les mêmes conditions opératoires a conduit à la même diminution du pH et l'analyse HPLC a permis d'observer la formation du même acide que dans le cas de l'inuline.

Comme discuté dans le Chapitre I, le plasma en contact avec l'eau conduit à une cascade de réactions chimiques extrêmement complexes. La configuration utilisée pour la génération du plasma permet la coexistence des deux phases: gaz et liquide. Par conséquent, il ne faut pas négliger l'impact des espèces provenant de l'interface gaz/liquide. Les espèces formées dans la phase gaz du plasma constituent des réactifs réactionnels initiaux pour générer d'autres espèces dans le liquide. Le milieu résultant est un milieu multi-composant contenant des espèces chimiques très réactives, même si celles-ci ne sont pas directement détectables dans la phase gaz du plasma.

Les méthodes de diagnostic étant problématiques pour la détection d'espèces actives dans le plasma, seulement un nombre limité d'espèces a pu être identifié.

## 5.4. Les ROS

Parmi les espèces réactives d'oxygène (ROS), seuls le peroxyde d'hydrogène et l'ozone ont été identifiés.

La détection d' $H_2O_2$  a été réalisée à l'aide des bandelettes de test Quantofix, dans la gamme 0.5-25  $mg.L^{-1}$  et les résultats sont présentés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16: Concentration (en  $mg.L^{-1}$ ) de  $H_2O_2$  en fonction du traitement plasma sous air

Temps de traitement (min)	5	10	15	20	30
Concentration $H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	10	10-25	$\geq 25$	$\geq 25$	$\geq 25$

Pour évaluer son influence dans la réaction de dépolymérisation de l'inuline, le peroxyde d'hydrogène a été également mesuré sous un plasma d'oxygène. Les concentrations sont présentées dans le **Tableau 17**.

Tableau 17: Concentration (en  $mg.L^{-1}$ ) de  $H_2O_2$  en fonction du traitement plasma sous  $O_2$

Temps de traitement (min)	5	10	15	20	30
Concentration $H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	2	5-10	10-25	10-25	10-25

La concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous un plasma d'oxygène est nettement inférieure à celle obtenue dans le cas d'un plasma d'air, ne dépassant pas 25 mg.L<sup>-1</sup> pour 30 minutes de traitement.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très fort et il pourrait être responsable de la présence de la bande à 1735 cm<sup>-1</sup> sur le spectre infrarouge. Cependant, il ne peut pas être capable de la dépolymérisation de l'inuline, car l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à une dépolymérisation oxydative<sup>177</sup> et donc des espèces oxydées devraient être détectées. Malgré la présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les solutions d'inuline traitées par le plasma, les espèces oxydées n'ont pas été détectées ni par analyse MALDI-TOF, ni par HPLC. Cela peut être due à la concentration des espèces oxydées, trop faible pour les limites de détection des instruments ou des méthodes analytiques utilisées.

Concernant l'ozone, sa concentration en fonction du temps a été impossible à déterminer dans le cas d'un plasma d'oxygène, car dans les premières 10 minutes de traitement la concentration d'ozone dépasse les limites du détecteur.

## 5.5. Les RNS

Les espèces réactives d'azote sont représentées par les oxydes d'azote et leurs dérivés formés dans l'eau (comprenant les nitrates, les nitrites et les peroxyxynitrites), mais leur détection reste un sujet sensible, en raison de leur courte durée de vie.

La détection de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été réalisée avec des bandelettes de test Quantofix dans la gamme 100-500 mg.L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et 1-80 mg.L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Seulement une concentration ≤ 10 mg.L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a été détectée après le traitement plasma sous air et cela, pour un temps d'application de plasma de 5 minutes. Pour les temps de traitement supérieurs, les NO<sub>2</sub><sup>-</sup> n'ont pas été détectés. Concernant la concentration de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, les valeurs sont présentées dans le **Tableau 18**.

*Tableau 18 : Concentration (en mg.L<sup>-1</sup>) de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en fonction du traitement plasma sous air*

<b>Temps de traitement (min)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Concentration NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	50-100	100-250	250-500	≥500	≥500

La concentration des  $\text{NO}_3^-$  augmente avec le temps de traitement et après 20 minutes leur identification quantitative n'est plus possible, car les limites de détection des bandelettes sont dépassées.

La dissolution des  $\text{NO}_x$  dans l'eau conduit également à la formation des ions  $\text{H}^+$ . Ces ions seront capables alors d'effectuer une attaque acide au niveau des oxygènes dans les cycles de fructose et de conduire à la dépolymérisation de l'inuline.

## **Conclusions**

Si au cours des dernières années les plasmas non thermiques en contact avec une phase liquide ont été utilisés notamment dans la dépollution, l'activation de l'eau ou bien dans la synthèse de nanomatériaux, à l'heure actuelle le champ d'application de ces plasmas peut être étendu jusqu'à la modification des biopolymères, comme il a été montré au cours de ce chapitre.

Dans la littérature, l'inuline a fait l'objet de plusieurs modifications chimiques<sup>178</sup>, dont la plus importante est l'hydrolyse enzymatique pour la production du fructose<sup>179-184</sup>. Dans ce contexte, la production du fructose par plasma non thermique en phase liquide a été étudiée comme alternative aux méthodes actuelles. Au-delà de cette application, l'inuline a été choisie comme composé modèle pour cette étape de développement et caractérisation du réacteur, en raison de sa facilité d'analyse. L'avantage d'utiliser un plasma non thermique en phase liquide est de dépolymériser l'inuline sans produits de dégradation, les premiers travaux sur les biopolymères en voie sèche conduisant à une dégradation partielle du matériau<sup>168</sup>.

Selon la nature du gaz, des modifications chimiques de la structure ont été observées et selon la durée du traitement une conversion totale de l'inuline a été obtenue (en fructose, glucose et saccharose). La compréhension du comportement de la décharge à la surface de l'eau s'est effectué via la modification de ces paramètres.

L'analyse des résultats a abouti à différentes conclusions importantes pour la suite de l'étude:

Tout d'abord, la configuration du réacteur doit comprendre une phase gaz en contact avec la phase liquide pour initier la dépolymérisation. Un plasma de décharge en contact avec le liquide fournit une interface gaz/liquide où de nombreux processus chimiques (et probablement physiques) ont lieu. Ces processus comprennent la production de réactifs très énergétiques, comprenant des espèces avec un fort pouvoir oxydant et acidifiant, comme les espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS). Il est important de retenir la coexistence d'espèces à longue

durée de vie dont les capacités de réaction sont très élevées (ex : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, etc.). Les espèces réactives délivrées à la surface de l'eau sont initialement produites par impact électronique (suivi de dissociation ou ionisation des molécules en phase gaz) et conduisent à des réactions secondaires dans le liquide. Dû à leur forte réactivité, ces espèces sont capables d'effectuer la rupture des liaisons glycosidiques de l'inuline.

Les processus entrant en jeu dans la réaction de dépolymérisation de l'inuline n'ont pas encore été établis, mais les différents aspects présentés dans cette étude mettent en avant l'efficacité du plasma pour le traitement de dépolymérisation de biopolymères sans entamer la destruction des cycles.

# **CHAPITRE IV : L'OXYDATION DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE**



## Introduction

L'oxydation de surface de NCC est une réaction utilisée pour introduire des groupements carboxyle ou aldéhyde à la surface de NCC, permettant ainsi le greffage de groupements de surface chargés négativement.

Les travaux précédents nous ont permis d'établir que, dans la configuration utilisée, la présence d'une phase gaz et de l'interface plasma-liquide est très importante du point de vue réactionnel, car cela permet le transfert d'espèces de la phase gaz dans la phase liquide, la recombinaison en de nouvelles entités et donc une plus haute réactivité.

Pour assurer une bonne homogénéité du plasma dans la phase gaz, la tension pour les expériences a été fixée à 9.5 kV, le débit de gaz à 30 ml.min<sup>-1</sup> et la fréquence à 2000 Hz. Les conditions expérimentales ont été préservées d'une étude à l'autre pour le traitement d'un volume de 5 mL de solution, permettant ainsi la présence des deux phases gaz et liquide dans le réacteur.

L'oxydation des NCC a été étudiée en raison du potentiel oxydant du plasma : selon la composition chimique du milieu, différents types de réactions chimiques peuvent être initiées et des espèces ayant un fort pouvoir oxydant peuvent être formées.

### 1. L'oxydation par un plasma d'air

Parmi les différentes espèces chimiques produites dans un plasma d'air, les espèces réactives d'oxygène et d'azote jouent un rôle dominant dans le processus d'activation. Cependant, les espèces fortement oxydantes créées dans un plasma d'air et couramment mentionnées dans la littérature sont les radicaux HO•, l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'ozone, pour en citer quelques-unes.

#### 1.1. La modification des NCC

La modification des NCC sous un plasma d'air a été effectuée dans les conditions opératoires citées ci-dessus. La concentration de NCC a été fixée à 5 g.L<sup>-1</sup> et pour chaque expérience un volume de 5 mL a été utilisé.

Le traitement plasma sous air de NCC a conduit à des nombreuses modifications et en premier lieu l'opacité des échantillons, comme montré dans la **Figure 41**.



Figure 41: NCC sous forme liquide après traitement plasma sous air

Les mesures d'absorbance des NCC dispersés dans l'eau avant et après traitement plasma sous air ont été suivies par spectrométrie UV-Vis. Dans le domaine visible la transmittance des suspensions à 400 nm diminue avec le temps de traitement plasma de 83 % pour les NCC non traités, à 41 % pour les NCC traités pendant 100 minutes, laissant supposer l'agrégation de NCC (Figure 42).

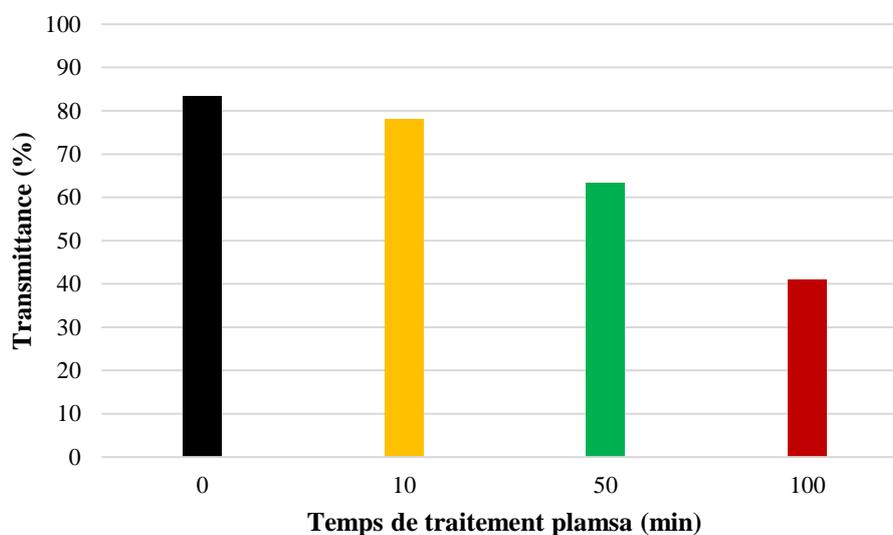


Figure 42: Transmittance (%) d'une suspension de NCC à 5 g.L<sup>-1</sup> en fonction du temps de traitement plasma sous air

Après la lyophilisation, la structure des échantillons a également changé (Figure 43). La congélation de suspensions de NCC avec de l'azote liquide (-196°C) et la lyophilisation conduisent à un autoassemblage des NCC pour former une masse compacte blanche. La congélation rapide provoque la formation de cristaux de glace dans les suspensions, permettant

ainsi aux NCC de s'agglomérer d'avantage par l'attraction inter-fibrilles via les liaisons hydrogène<sup>185</sup>.

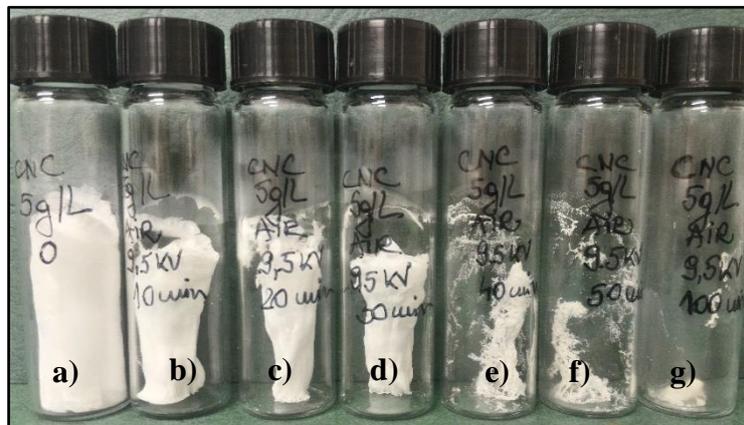


Figure 43: NCC avant (a) après (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min (e) 40 min (f) 50 min (g) 100 min de traitement plasma sous air et lyophilisation

En fonction du temps de traitement plasma, les NCC deviennent de plus en plus compacts, indiquant un changement de structure dans le réseau des liaisons hydrogène. Pour la lyophilisation, le même volume d'échantillon (5 mL) a été utilisé et la comparaison des masses pour chaque échantillon a montré que la masse de solide ne change pas en fonction du temps de traitement plasma et qu'il s'agit juste d'une densification.

Pour évaluer le niveau de modification de NCC après traitement plasma et lyophilisation, l'analyse FT-IR a été effectuée sur un module ATR et les différentes régions des spectres sont présentées dans les **Figure 44** et **Figure 45**.

Dans la première région du spectre (**Figure 44**), vers  $3330\text{ cm}^{-1}$  et à  $2880\text{ cm}^{-1}$  se trouvent les bandes caractéristiques des vibrations OH et CH, respectivement. Aucune modification importante de ces deux bandes n'est observée au cours du traitement plasma. Cependant, comme dans le cas de l'inuline, le même épaulement (associé à la présence d'un acide carboxylique) est présent sur le spectre de l'échantillon traité pendant 100 minutes ( $\sim 2800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ ).

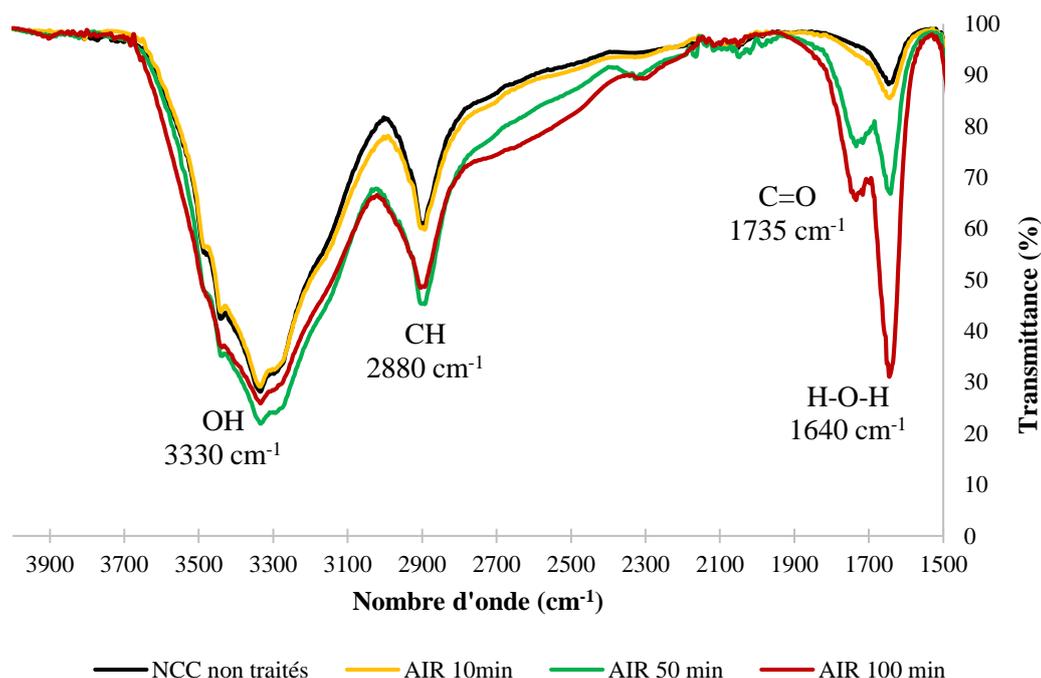


Figure 44: Spectre FT-IR (région 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après le traitement plasma sous air

Une nouvelle bande est présente à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  et correspond à la vibration d'un groupement carbonyle<sup>31</sup>. En fonction de la prépondérance des groupements hydroxyles, la cellulose peut avoir une forte affinité pour l'eau. L'augmentation en intensité de la bande à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de la couche d'hydratation en surface de la cellulose<sup>186</sup>, confirme le changement de structure du réseau de liaisons hydrogène.

Dans la région suivante du spectre infrarouge (**Figure 45**), les bandes situées entre  $1310$  et  $1215 \text{ cm}^{-1}$  ne sont plus visibles, car une nouvelle bande attribuée aux vibrations d'élongation de N-O<sup>187,171</sup> apparaît entre  $1305$ - $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

L'apparition de 3 nouvelles bandes peut être aussi observée pour l'échantillon traité pendant 100 minutes, à  $850$ ,  $775$  et  $750 \text{ cm}^{-1}$ . De manière générale, dans la région  $850$ - $750 \text{ cm}^{-1}$  se trouvent les bandes de vibrations de déformation hors du plan et de torsion des  $\text{NH}_2$  (amines primaires)<sup>171</sup>. Cependant, les amines primaires ont deux bandes d'élongation à  $\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$  et une bande de cisaillement à  $1615 \text{ cm}^{-1}$  qui ne sont pas identifiables sur le spectre. Elles peuvent être masquées par les bandes des OH à  $3330$  et à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ .

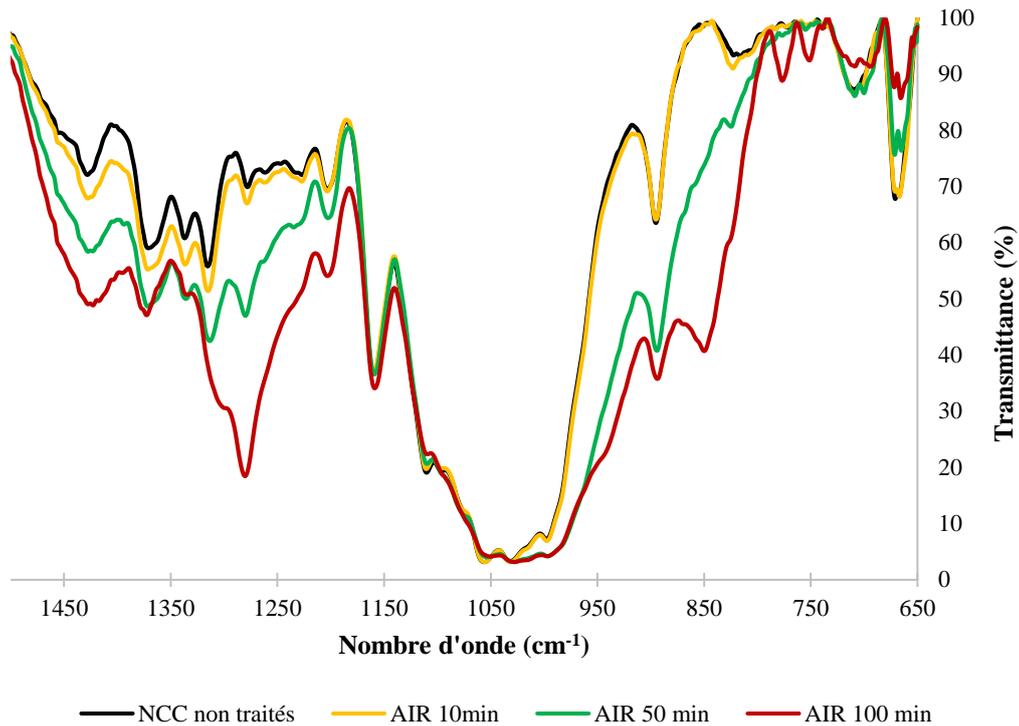


Figure 45: Spectre FT-IR (région 1500-650 cm<sup>-1</sup>) de NCC avant et après le traitement plasma sous air

Concernant l'attribution de la bande située à 895 cm<sup>-1</sup>, il y a deux interprétations dans la littérature : certains auteurs ont attribué cette bande aux vibrations des liaisons glycosidiques C1-O-C4<sup>185,188,157</sup>, tandis que d'autres l'ont attribuée aux vibrations C-H<sup>161,162,159</sup>. L'augmentation en intensité de cette bande pourrait indiquer une polymérisation des chaînes de cellulose induite par le traitement plasma.

Pour suivre l'intégrité des nanoparticules au cours du traitement, les échantillons de NCC en dispersion dans l'eau ont été injectés dans un dispositif de fractionnement A4F couplé à une détermination de la masse molaire par MALLS-RI (**Figure 46**). L'analyse montre que la masse molaire des NCC ne diminue pas suite au traitement sous air, mais qu'au contraire, elle augmente légèrement avec le temps de traitement.

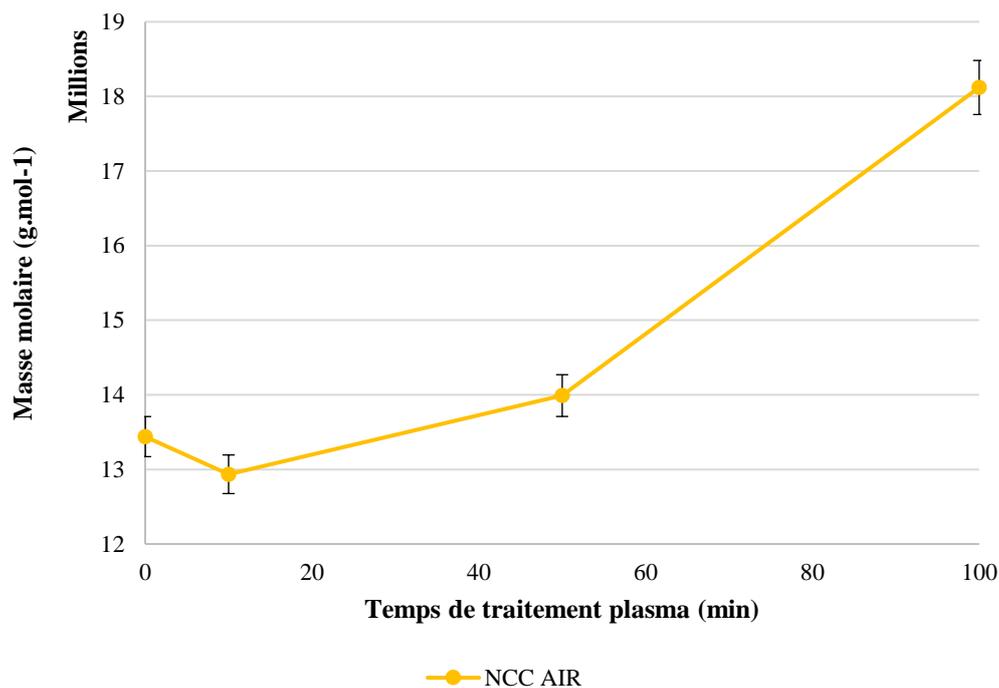


Figure 46: Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) de NCC après traitement plasma sous air. Les barres d'erreur représentent une déviation standard calculée de 2%

Cette augmentation de masse molaire, associée à une transmittance moins élevée dans le domaine visible, comme l'analyse UV-VIS l'a montré, confirme l'absence de dégradation des particules suite au traitement plasma et note une tendance à l'agrégation des structures. La **Figure 47** montre la distribution des masses molaires de chaque échantillon, en fonction du temps d'élué. L'A4F étant une technique de fractionnement, les particules plus petites seront éluées plus vite. Le profil de distribution des masses molaires montre que, dans le cas des NCC traités pendant 100 minutes (courbe rouge), il ne s'agit pas d'une augmentation de la masse molaire, mais d'une augmentation de la taille des particules, qui sont éluées plus tardivement.

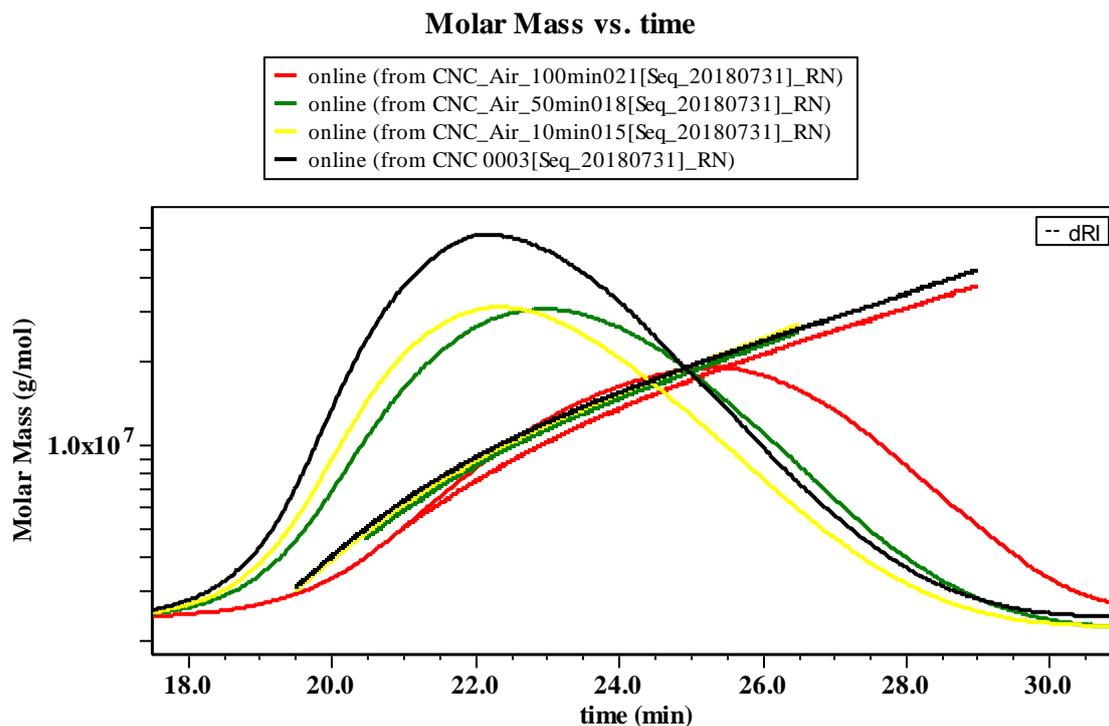


Figure 47: Distribution des masses molaires de NCC non traités et après traitement plasma sous air en fonction du temps d'élution

Compte tenu de la présence de multiples bandes de vibrations associées aux composés azotés (analyse IR), une analyse élémentaire des échantillons lyophilisés avant et après le traitement plasma a été effectuée. Les résultats (**Tableau 19**) ont confirmé la présence de l'azote dans les échantillons traités et ont montré que les pourcentages massiques d'azote dépendent du temps de traitement par plasma. Par ailleurs, ces résultats montrent que le soufre reste présent dans l'échantillon, par contre la diminution du pourcentage du taux de carbone de 8 % n'est pas compensée par l'apparition d'azote (1.3 %) laissant supposer une augmentation de la proportion d'oxygène après le traitement plasma.

Tableau 19: Pourcentages massiques C/N/S déterminés par analyse élémentaire de NCC avant et après le traitement plasma sous air, après moyennage de 3 mesures

Masse [mg]	Echantillon	N [%]	C [%]	S [%]
3,59	T0	0,007	40,25	0,862
3,87	T50 air	0,598	37,8	0,657
4,45	T100 air	1,331	32,85	0,780

L'analyse XPS a été également effectuée sur des échantillons lyophilisés de NCC avant et après le traitement plasma (**Tableau 20**), afin de déterminer les changements relatifs à la composition chimique des particules. Du point de vue théorique la cellulose est un excellent matériau pour l'analyse XPS, car il contient seulement du carbone et de l'oxygène. En théorie, dans la cellulose, tous les atomes de carbone sont liés à au moins un atome d'oxygène et seulement deux catégories devraient être présentes. Cependant, en pratique, le signal du C(1s) a été décomposé en 4 composants (les environnements de liaison du carbone dans la cellulose), en fonction du nombre d'atomes d'oxygène liés au carbone: la première catégorie (catégorie C1<sup>1</sup>) correspond aux atomes de carbone liés seulement avec les atomes de carbone ou d'hydrogène (C-C, C-H), la deuxième catégorie (C2) révèle les atomes de carbone liés à un seul atome d'oxygène (C-O), la troisième catégorie (C3) correspond aux atomes de carbone liés à deux atomes d'oxygène non carbonyle (O-C-O) et la quatrième catégorie (C4) est associée aux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène carbonyle et à un atome d'oxygène non carbonyle (O=C-O)<sup>189</sup>.

Concernant les contributions O=C-O, elles ne font pas partie de la structure de la cellulose, mais leur présence est fréquente, même dans les NCC purifiés<sup>190</sup> et sont associées aux présences de la lignine résiduelle, de substances extractives, d'acides à longue chaîne<sup>28</sup> ou à la présence des groupements ester<sup>6,191</sup>. L'hydrolyse acide induit généralement une oxydation légère de la surface visible ici en XPS.

Si on suit l'évolution du ratio O/C, il est de 0.74, 0.67 et 0.80 pour les NCC non traités et traités 50 et 100 minutes. Les valeurs O/C légèrement inférieures à la valeur théorique de 0.83 sont des indicateurs de la présence de matériaux non-cellulosiques. Le pourcentage de matériaux non-cellulosiques présent également dans la catégorie C1 est modifié après le traitement plasma : les NCC non traités présentent seulement un pourcentage de 3.9 % de C1, tandis que les pourcentages détectés dans les NCC traités par plasma sont de 8.9 % (50 minutes de traitement) et 6.5 % (100 minutes de traitement), confirmant la présence de matériaux non cellulose et de leur modification/dégradation par le plasma. Ces composés peuvent être représenté par des fractions amorphes, plus réactives que les NCC et expliquerait les variations de % dans C1 (dépolymérisation, polymérisation...).

---

<sup>1</sup> Les C1, C2, C3 et C4 sont des catégories de carbones caractéristiques à l'analyse XPS et ne sont pas impliqués dans la numérotation du cycle.

Tableau 20: Pourcentages atomiques déterminés par XPS de NCC avant et après le traitement plasma sous air

<i>Elément</i>	Energie de liaison	Espèces	% atomique		
			T0	T50 AIR	T100 AIR
<i>C 1s</i>	284.8	C-C, C-H	3.9	8.9	6.5
	286.5	C-O	40	35.1	31.5
	288	O-C-O	11.8	11.5	10.8
	289.5	O-C=O	1.2	3	4.8
<i>C1s Total</i>			56.9	58.5	53.6
<i>O 1s</i>	532		42.4	39.6	43
<i>N 1s</i>	400			0.1	0.3
	401			0.3	0.5
	407	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.2	0.8
<i>N 1s Total</i>				0.6	1.6
<i>S 2p</i>	168.8	(3/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.3	0.3
	170	(1/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.1	0.1
<i>S 2p Total</i>			0.4	0.4	0.4
<i>C-O / O-C-O</i>			3.4	3.1	2.9

L'augmentation des O-C=O, de 1.2% à 3% après 50 minutes et à 4.8% après 100 minutes de traitement montre que le plasma induit des oxydations à la surface de NCC.

Enfin, afin de vérifier si le traitement plasma de NCC induit des modifications de surface, une dialyse (pour éliminer les molécules libres de la dispersion) des nanocristaux traités a été effectuée. Les suspensions traitées ont été introduites dans une membrane de dialyse (avec une porosité entre 12-14 kDa) qui a été ensuite immergée dans un volume de 200 mL d'eau ultra pure sous agitation. Compte tenu du volume des nanocristaux traités (5 mL), la durée totale de la dialyse a été fixée à 20 minutes (avec changement de l'eau et prélèvement de l'échantillon à 10 et 20 minutes, respectivement).

Après dialyse (10 et 20 minutes) les échantillons ont été lyophilisés et analysés par FT-IR afin d'observer les changements induits par la dialyse. Pour une meilleure interprétation, les spectres ont été séparés en deux régions : d'une part la région de 4000 à 1500 cm<sup>-1</sup> et d'une autre part la région de 1500 à 650 cm<sup>-1</sup>.

Dans la première région (**Figure 48**) les bandes de vibration des OH, CH, C=O et de l'eau adsorbée peuvent être identifiées. Si dans le cas du traitement sous air la bande caractéristique des vibrations OH enregistre une augmentation en intensité par rapport à celle présente sur le spectre des nanocristaux non traités, après 10 et 20 minutes de dialyse son intensité diminue en fonction du temps. L'intensité des bandes associées aux vibrations CH diminue également lors de la dialyse. L'épaule à  $\sim 2800-2400\text{ cm}^{-1}$  observé après les 100 minutes de traitement disparaît après la dialyse, indiquant que ces espèces ne sont pas fixées de façon covalente à la surface de NCC, mais probablement adsorbées pendant l'étape de lyophilisation.

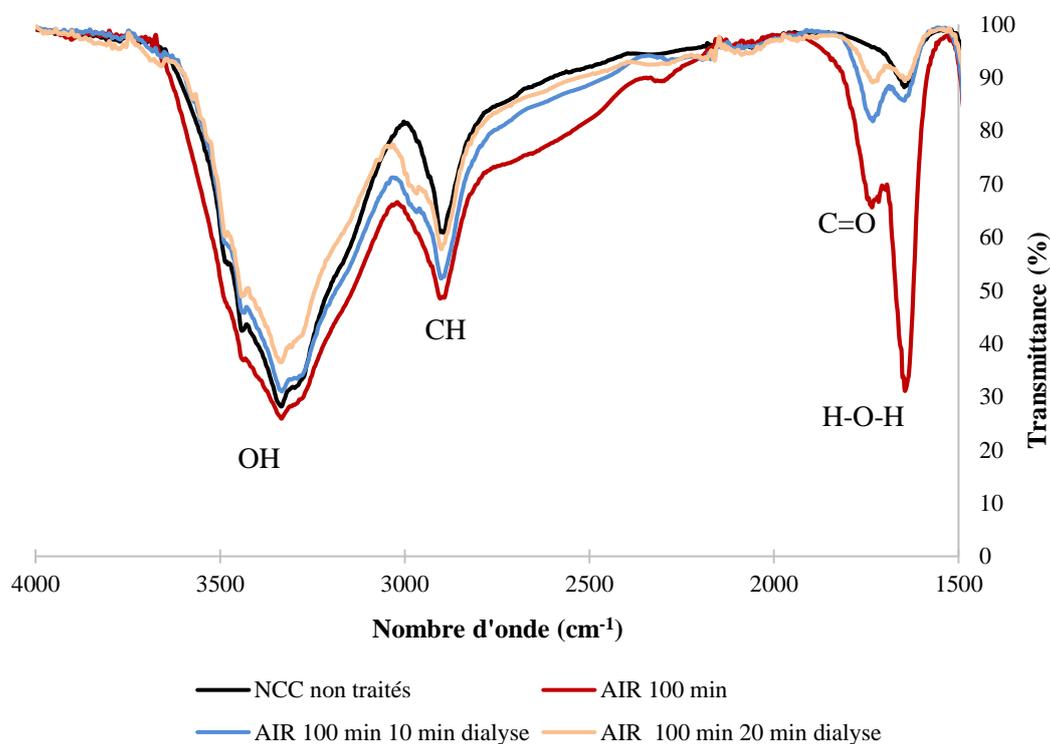


Figure 48: Spectre FT-IR (région  $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après le traitement plasma sous air et dialyse

La bande associée aux vibrations C=O à  $1735\text{ cm}^{-1}$  et la bande associée aux vibrations de l' $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  (eau adsorbée) à  $1640\text{ cm}^{-1}$  enregistrent aussi une modification avec le temps de dialyse. La bande de vibration C=O est encore visible sur le spectre, même pour le plus long temps de dialyse, contrairement à la bande de vibration à  $2800-2400\text{ cm}^{-1}$ , qui est enlevée dès 10 minutes de dialyse. La disparition de cette bande pour le plus court temps de dialyse montre que l'espèce formée n'est pas liée de façon covalente à la surface des NCC. La présence de la bande de vibration à  $1735\text{ cm}^{-1}$  même après l'étape de dialyse indique que l'oxydation de nanocristaux se fait bien à la surface. Cependant, son intensité augmente, ce qui peut

s'expliquer par une élimination des résidus présents à la surface des NCC pendant l'étape de dialyse.

Dans la deuxième région (**Figure 49**), la bande de vibrations N-O ( $1305\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) et les bandes de vibration situées dans la région  $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  disparaissent complètement après la dialyse, montrant que les espèces identifiées sur le spectre de l'échantillon non dialysé ne sont pas liées de façon covalente, mais qu'elles sont dissoutes ou en dispersion dans l'eau et éliminées pendant l'étape de dialyse. Suite à l'étape de dialyse, les bandes caractéristiques de la structure des NCC situées entre  $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  sont à nouveau visibles sur le spectre IR.

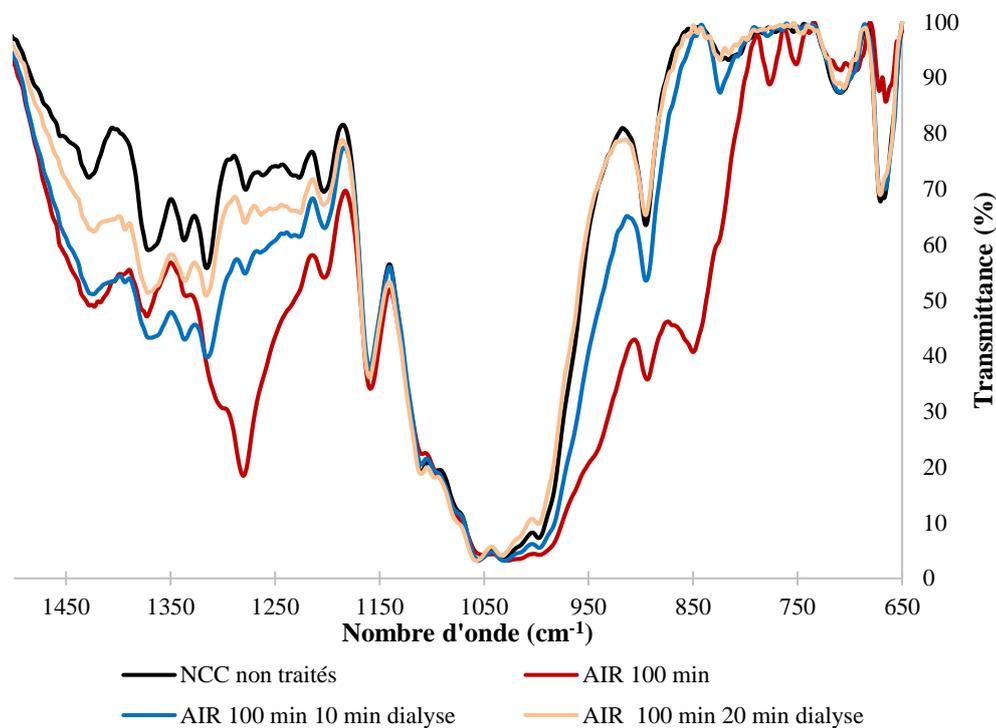


Figure 49: Spectre FT-IR (région  $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après le traitement plasma sous air et avant et après dialyse

Dans le cas des NCC traités et non dialysés, la bande de vibration à  $850\text{ cm}^{-1}$  se superpose partiellement à celle à  $895\text{ cm}^{-1}$  (augmentation de l'intensité de la bande). Cependant, après 20 minutes de dialyse, cette bande montre la même intensité que celle des nanocristaux non traités, indiquant que le traitement plasma ne modifie pas la surface des NCC, mais qu'il s'agit d'une espèce en solution fixée lors de l'étape de lyophilisation présentant des vibrations dans la même région.

Cette étape de dialyse représente une très bonne méthode pour évaluer les changements induits par le plasma : les espèces créées dans le liquide disparaissent assez rapidement après dialyse,

tandis que la bande de vibration caractéristique du C=O (qui atteste l'oxydation) reste visible sur les spectres FT-IR, même à des temps de dialyse plus longs.

Pour comprendre le mécanisme réactionnel des modifications induites par le plasma d'air ainsi que les espèces impliquées, la réactivité du plasma a été étudiée sur des molécules modèles plus faciles à analyser que la surface des nanoparticules de cellulose. Dans un premier temps ce choix s'est porté sur le glucose et le cellobiose non seulement en raison de leurs structures (unités de répétition chimique et structurale de la cellulose), mais aussi en raison de leurs solubilités dans l'eau, permettant l'accès à un plus large éventail de techniques analytiques.

## 1.2. Le traitement du cellobiose

Le traitement du cellobiose par un plasma d'air a été effectué dans les mêmes conditions opératoires que les NCC, mais pour la facilité d'analyse la concentration des solutions de cellobiose a été fixée à 20 g.L<sup>-1</sup>. Au niveau de l'opacité des échantillons, aucun changement n'a été observée après le traitement plasma.

L'oxydation du cellobiose suite au traitement plasma sous air a été mise en évidence par analyse RMN du liquide. Sur le spectre RMN (**Figure 50**) le cellobiose présente un déplacement chimique à 165.7 ppm qui caractérise une oxydation. Cependant, la comparaison avec le spectre du glucose traité dans les mêmes conditions opératoires, montre que l'oxydation du cellobiose (165.7 ppm) a lieu à un degré de substitution moindre que le glucose (175.7 et 176.9 ppm).

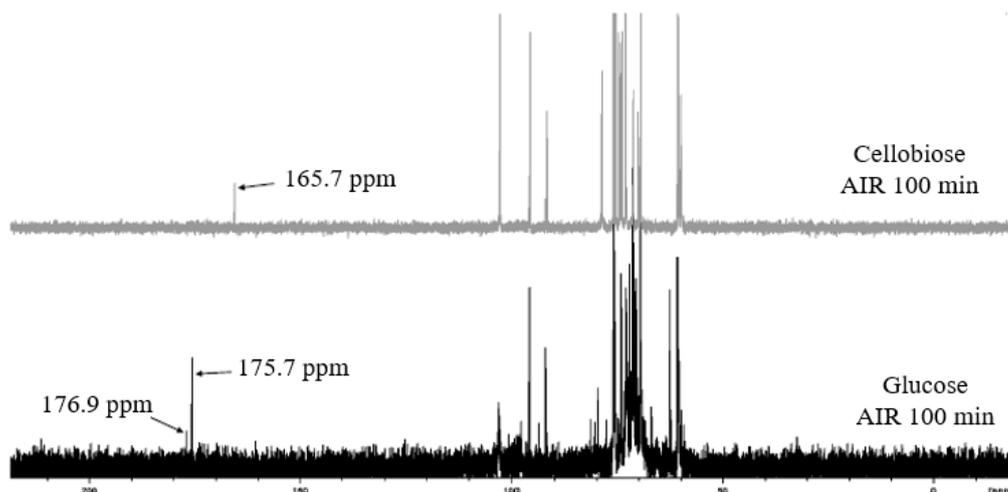


Figure 50: Spectres  $^{13}\text{C}$  totaux du glucose et du cellobiose après traitement plasma sous air

Le déplacement chimique sur le spectre RMN du cellobiose est une indication que le degré d'oxydation est moins important pour le cellobiose et limité à un seul carbone, contrairement au glucose, où les déplacements chimiques suggèrent l'oxydation de deux carbones distincts sous forme d'acide carboxylique. Le plus faible degré de modification du cellobiose pourrait être expliqué par sa stabilité par rapport au glucose : le cellobiose est constitué de deux molécules de glucose liées par une liaison  $\beta(1-4)$ , comme dans la cellulose, ce qui laisse supposer que la liaison  $\beta(1-4)$  n'est pas impliquée dans le phénomène d'oxydation.

Le suivi des oxydations a également été effectué par analyse MS et une seule oxydation de type M (+1.0) a été détectée (**Figure 51**). Cette oxydation se traduit par l'ajout d'un oxygène à la structure du cellobiose et formation d'un nouveau produit ayant un  $m/z$  de  $358 \text{ g.mol}^{-1}$  ( $m/z = 357.11 \text{ g.mol}^{-1}$  sur le spectre)<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 51** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

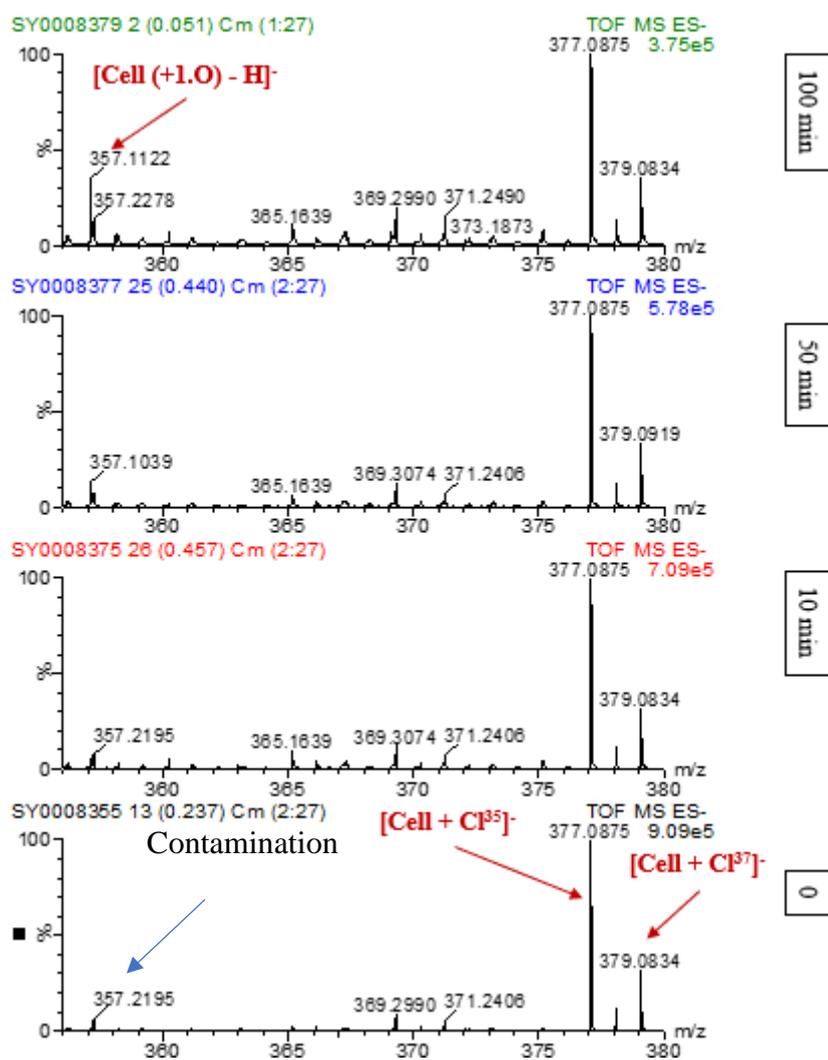


Figure 51: Suivi des oxydations du cellobiose avant et après traitement plasma sous air

Concernant la masse molaire du produit formé, il a été rapporté dans la littérature<sup>192</sup> que l'oxydation du cellobiose pourrait conduire à la formation de l'acide 4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-gluconique (acide cellobionique), avec un  $m/z = 358 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Sur les spectres du glucose et du cellobiose traités par plasma pendant 100 minutes un zoom a été réalisé dans la zone 55-110 ppm (**Figure 52**).

Le glucose présente un pic caractéristique d'une liaison  $\beta$  (1-4) à 102,5 ppm. Un autre massif à 98 ppm suggère un autre type de liaison (avec une anomérie  $\alpha$ ). Une extrémité réductrice caractéristique du cellobiose (pointillé vert) est aussi présente. Dans le spectre du cellobiose, des extrémités réductrices caractéristiques du glucose libre (pointillés rouges) ont été identifiées, indiquant qu'une partie du cellobiose est dépolymérisé au cours du traitement plasma.

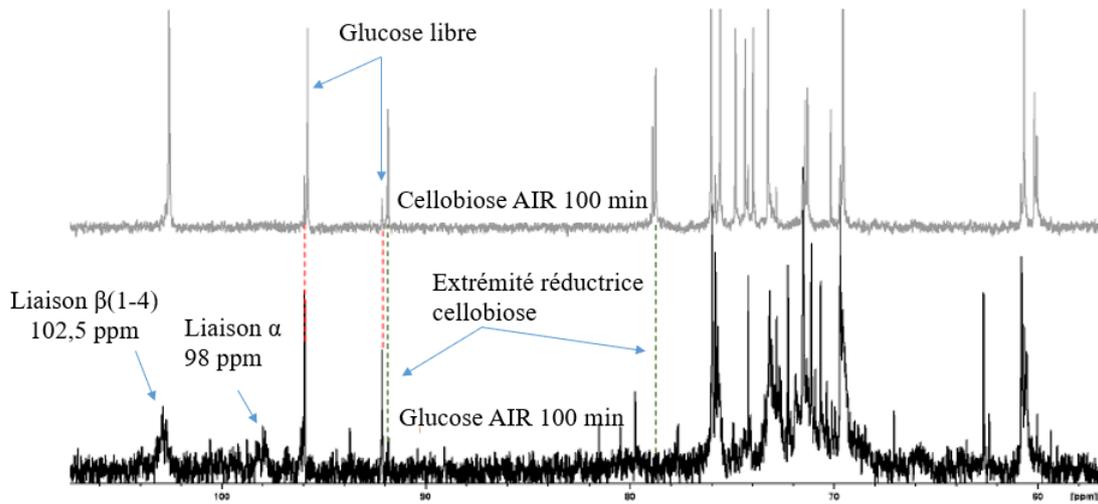


Figure 52: Zone de 55 à 110 ppm des spectres  $^{13}\text{C}$  totaux du glucose et du cellobiose après traitement plasma sous air

Cependant (probablement en raison de la concentration), l'analyse MS n'a pas mis en évidence la dépolymérisation du cellobiose au cours du traitement plasma, mais la polymérisation (Figure 53), qui atteint un DP jusqu'à 5 pour l'échantillon traité pendant 100 minutes.

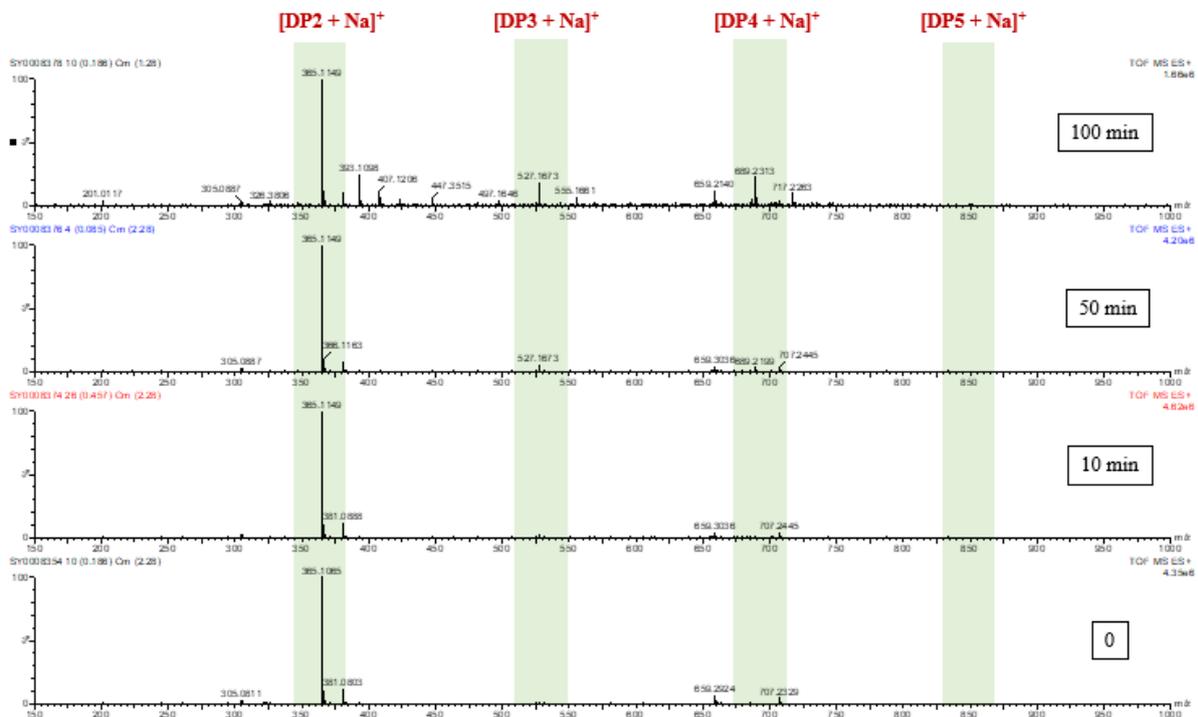


Figure 53: Suivi des polymérisations du cellobiose avant et après traitement plasma sous air

Le **Tableau 21** regroupe les masses molaires détectées via analyse MS réalisée pour le suivi des polymérisations du cellobiose (x étant l'espèce majoritaire). Le DP3 a été détecté dans tous les échantillons, tandis que le DP4 a été détecté au-delà de 50 minutes et le DP5 seulement pour un traitement de 100 minutes sous le plasma d'air.

Tableau 21: Espèces détectées par MS dans le suivi des polymérisations du cellobiose sous un plasma d'air

Espèces	m/z <sup>3</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[DP2+Na] <sup>+</sup>	365,10	x	x	x	x
[DP3+Na] <sup>+</sup>	527,15	x	x	x	x
[DP4+Na] <sup>+</sup>	689,20			x	x
[DP5+Na] <sup>+</sup>	851,25				x

Les résultats RMN obtenus dans le cas du cellobiose et du glucose confirment que le traitement plasma induit des oxydations indépendamment de la nature du substrat. Cependant, pour la compréhension de la réactivité au niveau moléculaire, l'influence du traitement plasma sur le glucose a été évaluée de manière plus approfondie.

### 1.3. Le traitement du glucose

Le glucose a été traité dans les mêmes conditions opératoires que le cellobiose, à une concentration fixée à 20 g.L<sup>-1</sup>. Comme dans le cas du cellobiose, aucun changement n'a été observé au niveau de l'opacité des échantillons après le traitement plasma.

Comme l'analyse IR l'avait montré dans le cas des NCC, les spectres IR du glucose traité sous air (**Figure 54**) mettent en évidence la présence d'une bande de vibration caractéristique d'une oxydation, à ~1710 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de cette bande est très faible dans les premières 50 minutes de traitement plasma, mais devient plus importante sur le spectre de l'échantillon traité pendant 100 minutes.

---

<sup>3</sup> Le suivi de la polymérisation du cellobiose a été effectué en adduit de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 53** et le **Tableau 21** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles.

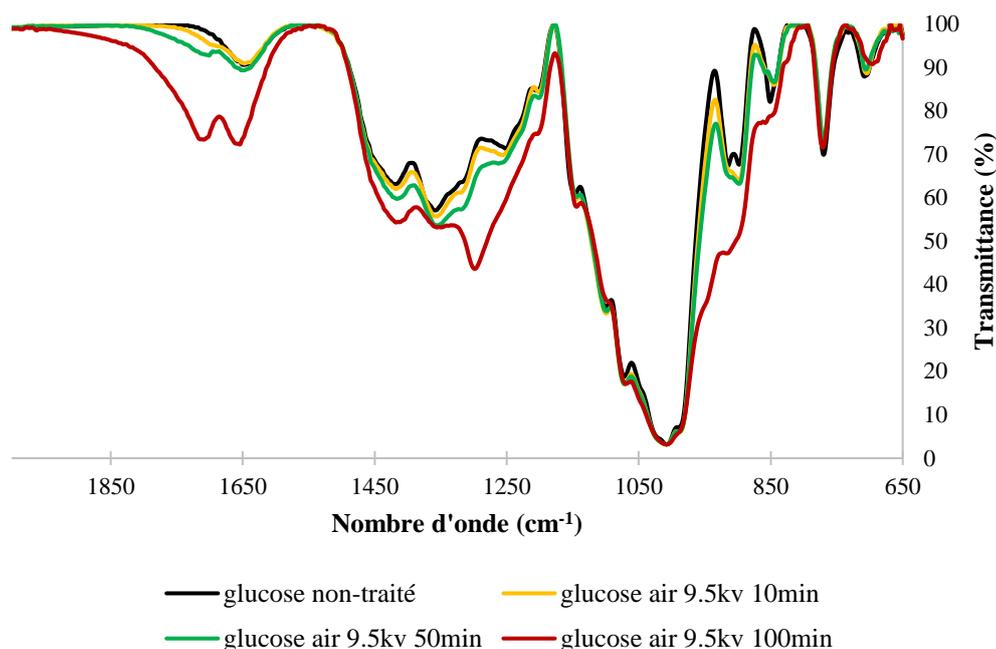


Figure 54: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) du glucose avant et après le traitement plasma sous air

La bande attribuée à l'eau adsorbée enregistre également une augmentation en intensité avec le temps de traitement plasma et est très bien définie dans le cas du glucose traité pendant 100 minutes sous le plasma.

La présence de la bande associée aux vibrations d'élongation N-O ( $1380\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ ) et des bandes dans la région  $950\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ , comme dans le cas des NCC, est également visible sur le spectre du glucose traité pendant 100 minutes. La nature des modifications induites sur les NCC et sur le glucose est la même, laissant supposer que le traitement plasma agit de la même manière au niveau moléculaire.

Compte tenu des résultats de l'analyse RMN obtenus précédemment sur le glucose (**Figure 50**) un suivi des oxydations a été effectué à l'aide de la spectroscopie de masse (MS). Deux types d'oxydations ont été observées sur les spectres MS des échantillons de glucose ( $[M-H]^-$ ) traités par plasma : une oxydation qui ajoute un oxygène à la structure du glucose, notée  $M(+1.O)$  et une deuxième, notée  $M(-2.H)$ , qui enlève deux protons.

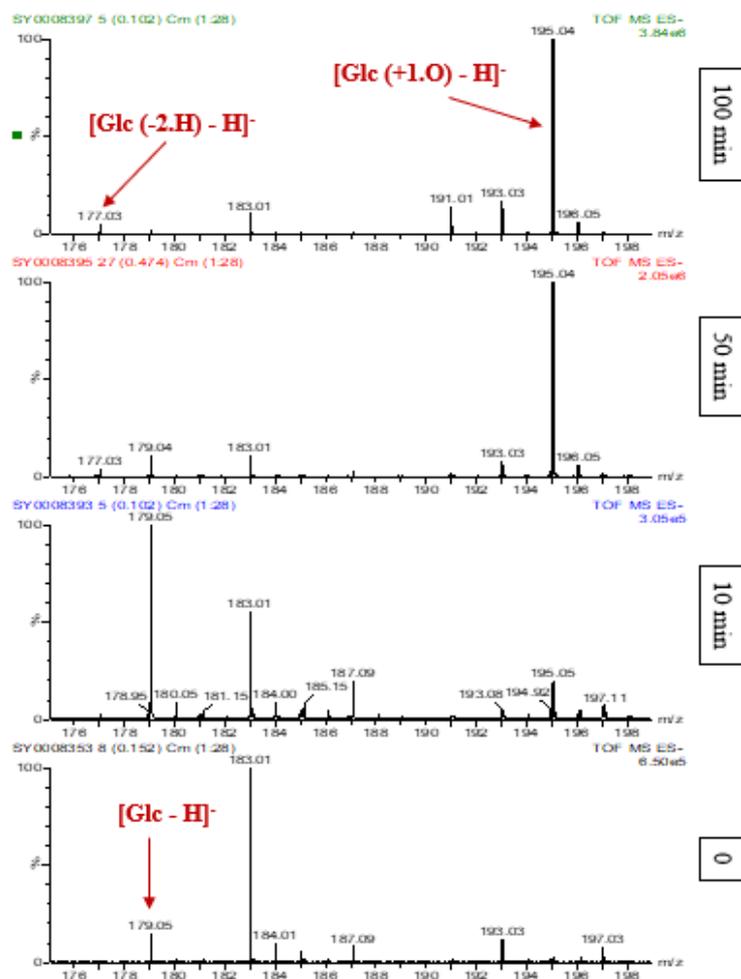


Figure 55: Suivi des oxydations du glucose avant et après traitement plasma sous air

Pour avoir une vue globale et simplifiée, les résultats sont présentés sous forme d'un tableau récapitulatif, où l'espèce majoritaire est indiquée en rouge (x)(Tableau 22).

Tableau 22: Espèces détectées par MS dans le suivi des oxydations du glucose sous un plasma d'air

Espèces	m/z <sup>4</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	179,05	X	X	X	X
[M (+1.O)-H]-	195,04		X	X	X
[M(-2.H)-H]-	177,03			X	X

<sup>4</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la Figure 55 et le Tableau 22 présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

L'ajout d'oxygène peut correspondre à la formation d'un diol sur le carbone secondaire ou à la formation d'un acide carboxylique sur le carbone anomérique. La perte de deux protons peut correspondre à la formation d'une lactone.

Cependant, les valeurs des  $m/z$  de chaque composé formé pendant le traitement plasma sont de très bons indicateurs des produits formés : le  $m/z$  de 178,03 pourrait correspondre au gluconolactone, formé par l'oxydation du glucose dans la position C1 (perte de deux protons) et le  $m/z$  de 196,04 pourrait correspondre à l'acide gluconique formé lors de l'hydratation du gluconolactone.

Il n'est pas possible de définir le chemin réactionnel pour la formation de ces molécules (**Figure 56**) car ils peuvent être produits soit par l'oxydation du glucose (forme cyclique ou forme ouverte), soit par l'oxydation, suivi des réactions d'hydratation et/ou de déshydratation.

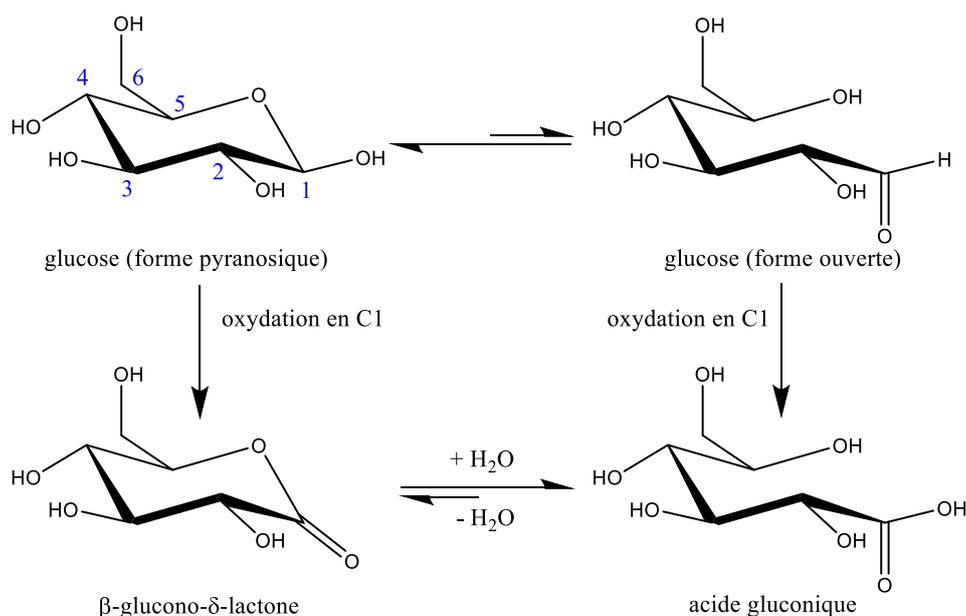


Figure 56: Schéma réactionnel montrant l'oxydation du glucose en C1

En plus du déplacement chimique indiquant l'oxydation du glucose, d'autres déplacements ont été observés sur le spectre RMN du glucose traité par plasma (**Figure 57**).

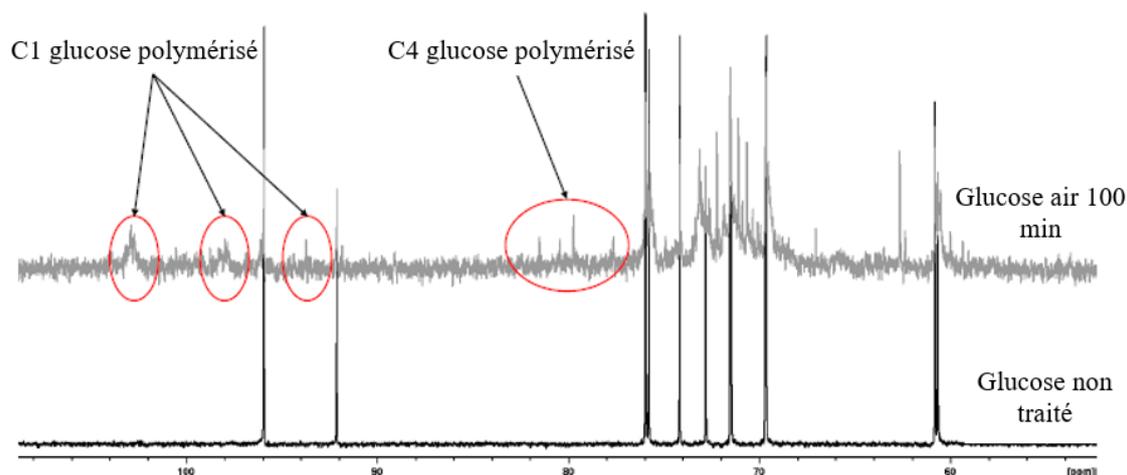


Figure 57: Zone de 50 à 110 ppm des spectres  $^{13}\text{C}$  totaux du glucose avant et après traitement plasma sous air

L'apparition de ces signaux sur le spectre  $^{13}\text{C}$  laisse supposer une polymérisation du glucose. La présence de plusieurs pics pouvant être assimilés à des C1 ou C4 de résidus polymérisés suggère la présence de plusieurs types de liaisons (différents carbones impliqués dans la liaison glycosidique et/ou anomérie différente).

L'évolution des degrés de polymérisation a été évaluée par MS (**Figure 58**) et les résultats ont été regroupés dans le **Tableau 23**.

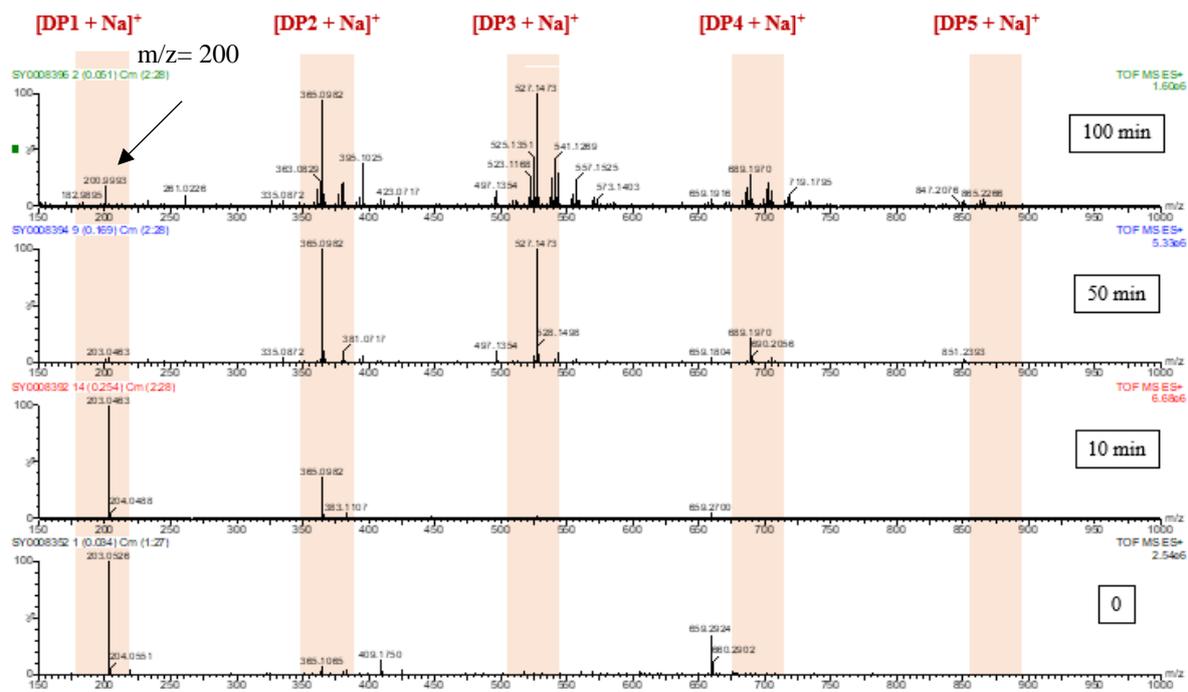


Figure 58: Suivi des polymérisations du glucose avant et après traitement plasma sous air

L'échantillon de glucose de départ ( $m/z = 203 \text{ g.mol}^{-1}$ ) n'est pas pur mais contient une fraction peu importante de dimère. A 10 minutes de traitement le processus de polymérisation a débuté mais le glucose reste la molécule majoritaire (x). A partir de 50 minutes de traitement plasma, les degrés de polymérisation 2 et 3 deviennent les espèces majoritaires mais la polymérisation est détectée jusqu'au DP5. A 100 minutes le glucose n'est plus détecté dans l'échantillon (la seule masse molaire détectée étant de  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et les pics correspondant aux haut DP augmentent en intensité.

Tableau 23: Espèces détectées par MS dans le suivi des polymérisations du glucose sous un plasma d'air

Espèces	$m/z^5$	0 min	10 min	50 min	100 min
$[\text{DP1}+\text{Na}]^+$	203,05	x	x	x	
$[\text{DP2}+\text{Na}]^+$	365,10	x	x	x	x
$[\text{DP3}+\text{Na}]^+$	527,15		x	x	x
$[\text{DP4}+\text{Na}]^+$	689,20			x	x
$[\text{DP5}+\text{Na}]^+$	851,25			x	x

Un zoom du spectre MS autour des espèces du DP3 est représenté dans la **Figure 59**.

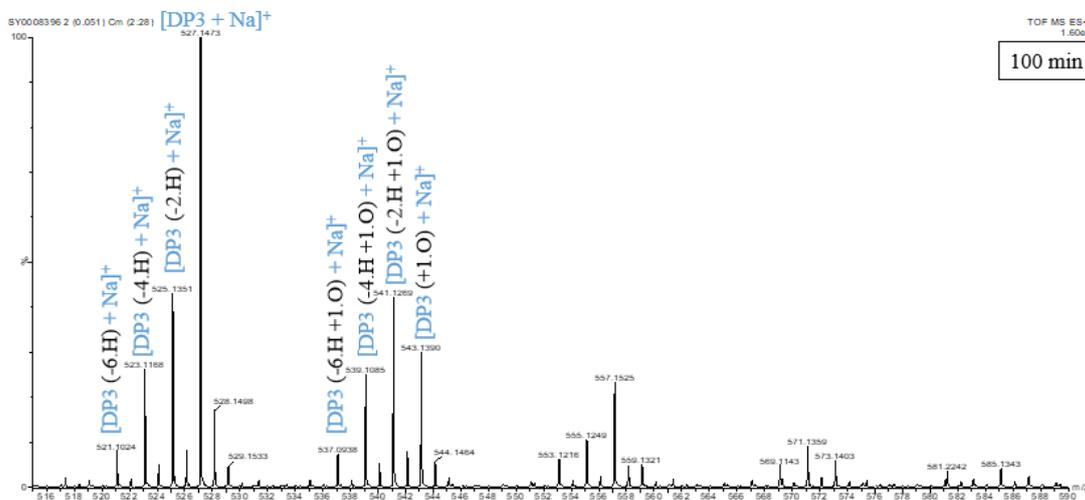


Figure 59: Zoom autour des espèces du DP3 détecté dans les échantillons traités par plasma d'air pendant 100 minutes

<sup>5</sup> Le suivi de la polymérisation du glucose a été effectué en adjuvant de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 58** et le **Tableau 23** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles

Sur le DP3 formé à 100 minutes de traitement plasma plusieurs types d'oxydations peuvent être observés. Les réactions d'oxydation et de polymérisation ont donc lieu en même temps et de façon aléatoire, mais la voie préférentielle n'est pas connue. La modélisation moléculaire pourrait être envisagée comme solution pour apporter des pistes quant aux réactions préférentielles, en se basant sur le calcul des énergies d'activation de chaque molécule.

Les tests effectués sur le glucose ont montré que deux types de modifications (oxydation et polymérisation) sont induits au niveau moléculaire suite au traitement plasma. Concernant la réaction d'oxydation, il a été supposé qu'il s'agit d'une ouverture du cycle du glucose et de son oxydation dans la position C1. Cependant, l'hypothèse de l'oxydation dans la position C6 n'a pas été exclue et des tests ont été effectués sur l'acide glucuronique afin de déterminer la position de l'oxydation.

## 1.4. Le traitement de l'acide glucuronique

Le traitement plasma de l'acide glucuronique a été effectué dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le glucose et le cellobiose. Le choix de l'acide glucuronique a été fait en raison de la présence d'une double liaison C=O sur le carbone en C6, qui pourrait conduire à une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation.

Une première évaluation du traitement plasma a été réalisée par analyse FT-IR, après traitement plasma et lyophilisation. En raison du nombre de modifications enregistrées après le traitement plasma, les spectres sont présentés par région.

Les mouvements atomiques du cycle sont fortement couplés et les vibrations sont réparties sur toute la molécule, de sorte que l'attribution individuelle pour chaque bande est difficile à réaliser. Cependant, certains des changements spectraux les plus significatifs peuvent être résumés comme suit :

Dans la première région du spectre (**Figure 60**) sont présentes les bandes de vibration caractéristiques des OH et des CH. Le traitement plasma induit des modifications sur l'acide glucuronique (GlcA) qui changent les modes de vibrations des deux bandes à partir de 10 minutes de traitement plasma.

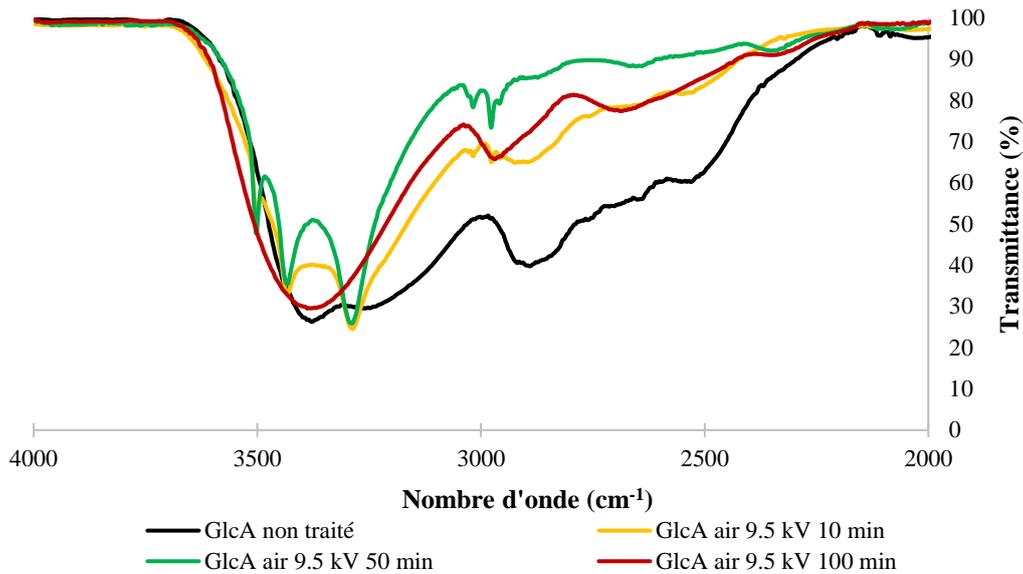


Figure 60: Spectre FT-IR (région 4000-2000 cm<sup>-1</sup>) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous air

Pour 10 et 50 minutes, la bande caractéristique des vibrations OH change complètement de forme et 3 nouvelles bandes apparaissent à 3500, 3435 et 3290 cm<sup>-1</sup>, indiquant un changement au niveau des liaisons hydrogène. Les trois nouvelles bandes dans la région des OH laissent supposer la formation d'un nouveau produit (P1). Cependant, à 100 minutes de traitement plasma, les 3 bandes disparaissent et une bande unique apparaît à ~3380 cm<sup>-1</sup>, montrant que les modifications apportées par le plasma ne s'arrêtent pas à la formation d'un seul produit.

La bande caractéristique des vibrations CH de l'acide glucuronique non traité, située à 2880 cm<sup>-1</sup> est décalée avec le temps de traitement plasma et à 100 minutes de traitement elle se trouve à un nombre d'onde de 2970 cm<sup>-1</sup>, présentant plusieurs signaux.

Le changement d'allure des bandes dans la région 4000-2000 cm<sup>-1</sup> indique qu'un important changement a lieu au niveau du nuage électronique et que la structure de l'acide glucuronique est complètement modifiée avec le temps de traitement plasma.

Dans la deuxième région du spectre (**Figure 61**), de nombreuses modifications sont visibles.

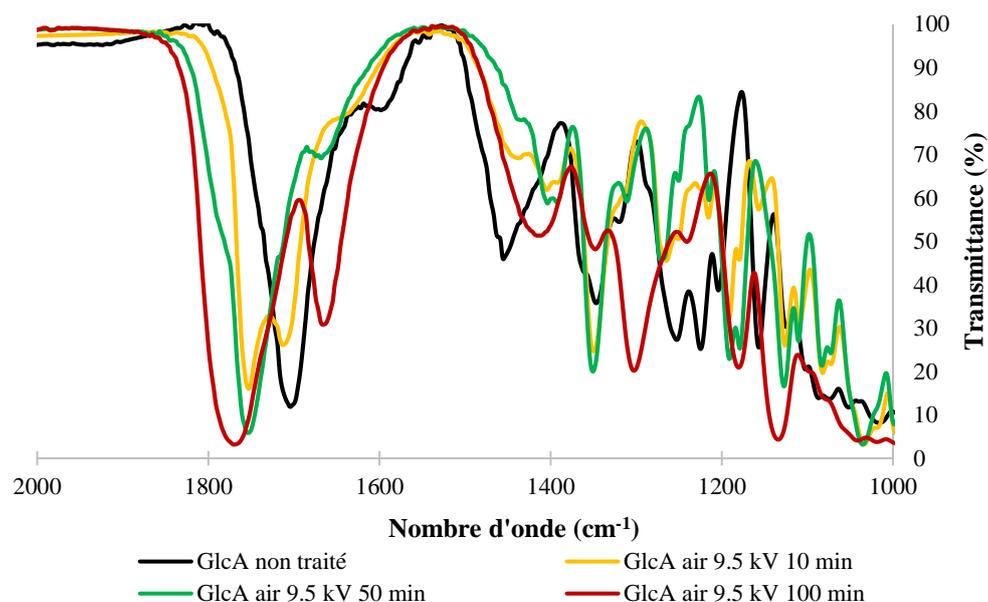


Figure 61: Spectre FT-IR (région 2000-1000 cm<sup>-1</sup>) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous air

La bande située à 1700 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'acide glucuronique non traité, attribuée à la vibration C=O, disparaît avec le temps de traitement plasma. A 10 minutes de traitement plasma, l'intensité de la bande d'oxydation caractéristique de l'acide glucuronique diminue et la présence d'une deuxième bande d'oxydation peut être observée à 1745 cm<sup>-1</sup>. La présence d'une deuxième bande d'oxydation laisse supposer qu'une oxydation a lieu sur l'acide glucuronique. A 50 minutes de traitement, l'intensité de la bande d'oxydation caractéristique à l'acide glucuronique n'est plus visible à 1700 cm<sup>-1</sup> et la deuxième bande d'oxydation à 1760 cm<sup>-1</sup> est encore mieux définie, indiquant que la réaction de formation du produit P1 ayant commencé à 10 minutes de traitement plasma se poursuit jusqu'à 50 minutes. Sur le spectre IR de l'acide glucuronique traité pendant 100 minutes, deux nouvelles bandes sont présentes: une première bande de vibration à 1770 cm<sup>-1</sup> et une deuxième bande à 1665 cm<sup>-1</sup>, indiquant que le P1 formé à 50 minutes de traitement plasma est converti, via une réaction d'oxydation, en produit P2.

Dans la région inférieure à 1500 cm<sup>-1</sup>, les vibrations sont fortement couplées et les vibrations caractéristiques de certains groupements fonctionnels sont difficilement identifiables. Néanmoins, les spectres vibrationnels des glucides dans cette région sont très similaires<sup>193</sup>. Les changements structuraux sont visibles aussi dans la région de 1510 à 1000 cm<sup>-1</sup>, où des bandes de vibrations (présentes aussi dans le cas du glucose) caractéristiques des vibrations OCH, CH<sub>2</sub>,

CCH, CO et CC sont identifiées<sup>165</sup>. Contrairement au glucose, l'intensité et le positionnement de ces bandes enregistrent des changements significatifs après le traitement plasma. Cependant, comme il a été observé dans le cas de NCC et glucose traités par plasma, la présence d'une bande caractéristique à une vibration d'élongation N-O peut être observée à  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ .

La troisième région du spectre (**Figure 62**) montre la présence de plusieurs nouvelles bandes de vibration au cours du traitement plasma.

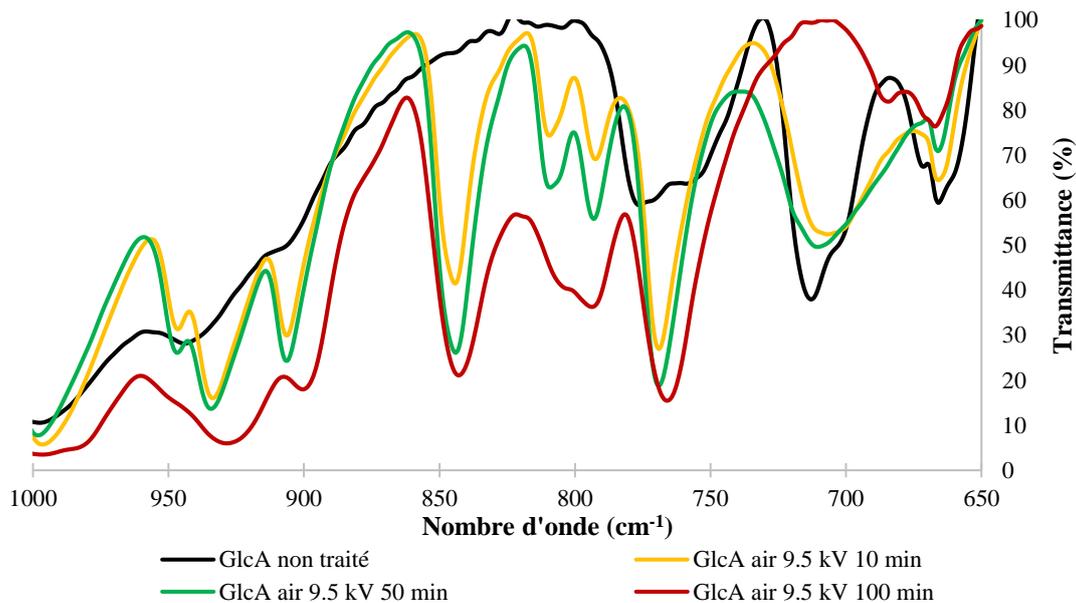


Figure 62: Spectre FT-IR (région  $1000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous air

Une meilleure définition de la bande à  $770 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations CO, CCO et CCH<sup>166</sup> peut être observée après le traitement plasma, indépendamment de la durée du traitement. La bande de vibration présente à  $715 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'acide glucuronique non traité est caractéristique des vibrations CCO, OCO et CO<sup>166</sup> et son intensité diminue pour 10 et 50 minutes de traitement plasma, jusqu'à sa disparition totale pour 100 minutes de traitement plasma.

Les modifications présentes sur les spectres IR de l'acide glucuronique après traitement plasma sont beaucoup plus importantes comparées à celles présentes sur les spectres du glucose, ce qui rajoute encore plus de complexité à l'interprétation des spectres. De plus, il ne faut pas oublier la présence d'espèces adsorbées lors de l'étape de lyophilisation (comme dans le cas de NCC)

qui sont caractérisées par des bandes de vibrations qui se superposent avec certaines bandes de l'acide glucuronique.

L'analyse MS a été utilisée afin d'identifier les éventuelles espèces créées lors de l'oxydation de l'acide glucuronique suite au traitement plasma. Le suivi des oxydations (**Figure 63**) a été effectué pour chaque temps de traitement. Comme dans le cas du glucose, deux types d'oxydations (sous la forme M (+1.O) et M(-2.H)) ont été détectées dans les échantillons traités par plasma et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 24** (x : espèce majoritaire).

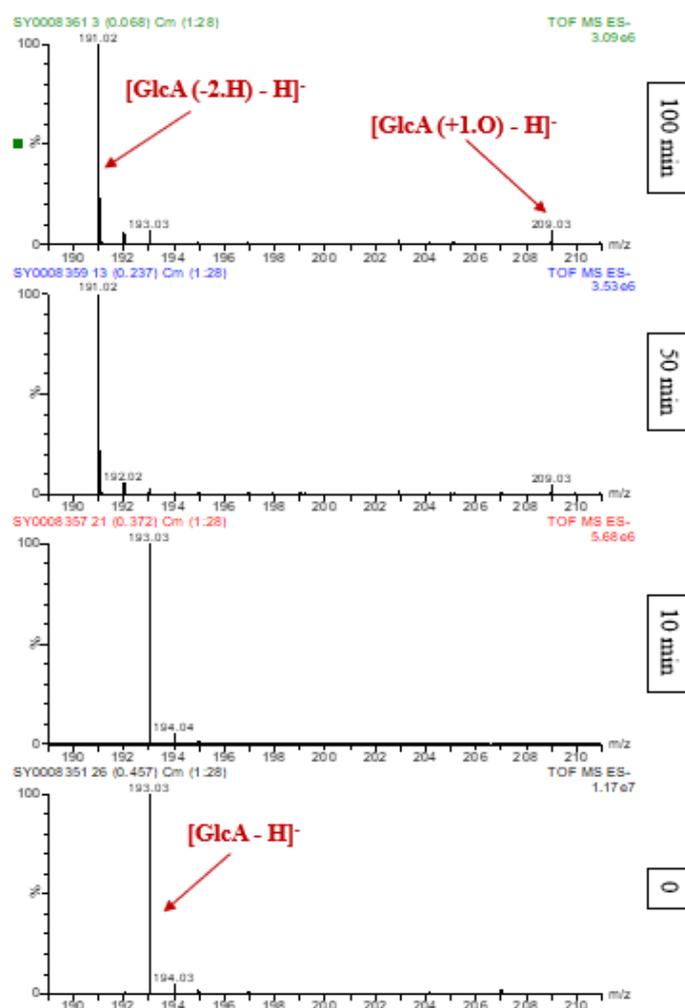


Figure 63: Suivi des oxydations de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous air

Tableau 24: Espèces détectées dans le suivi des oxydations de l'acide glucuronique sous un plasma d'air

Espèces	m/z <sup>6</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	193,03	x	x	x	x
[M (+1.O)-H]-	209,03			x	x
[M(-2.H)-H]-	191,02			x	x

L'acide glucuronique non traité a une masse molaire de 194 g.mol<sup>-1</sup>. Comme l'analyse IR l'a montré, une deuxième oxydation a lieu sur l'acide glucuronique. Compte tenu du fait que la position C6 présente déjà une oxydation, alors la position la plus accessible est au niveau du C1. Si l'ajout d'un oxygène à la structure se fait au niveau de la position 1, comme dans le cas du glucose, il est alors possible de former l'acide glucarique (sous forme ouverte), avec une masse molaire de 210 g.mol<sup>-1</sup>. La fermeture du cycle peut ensuite avoir lieu par déshydratation et conduire à la formation de 3 lactones, comme indiqué dans la **Figure 64**.

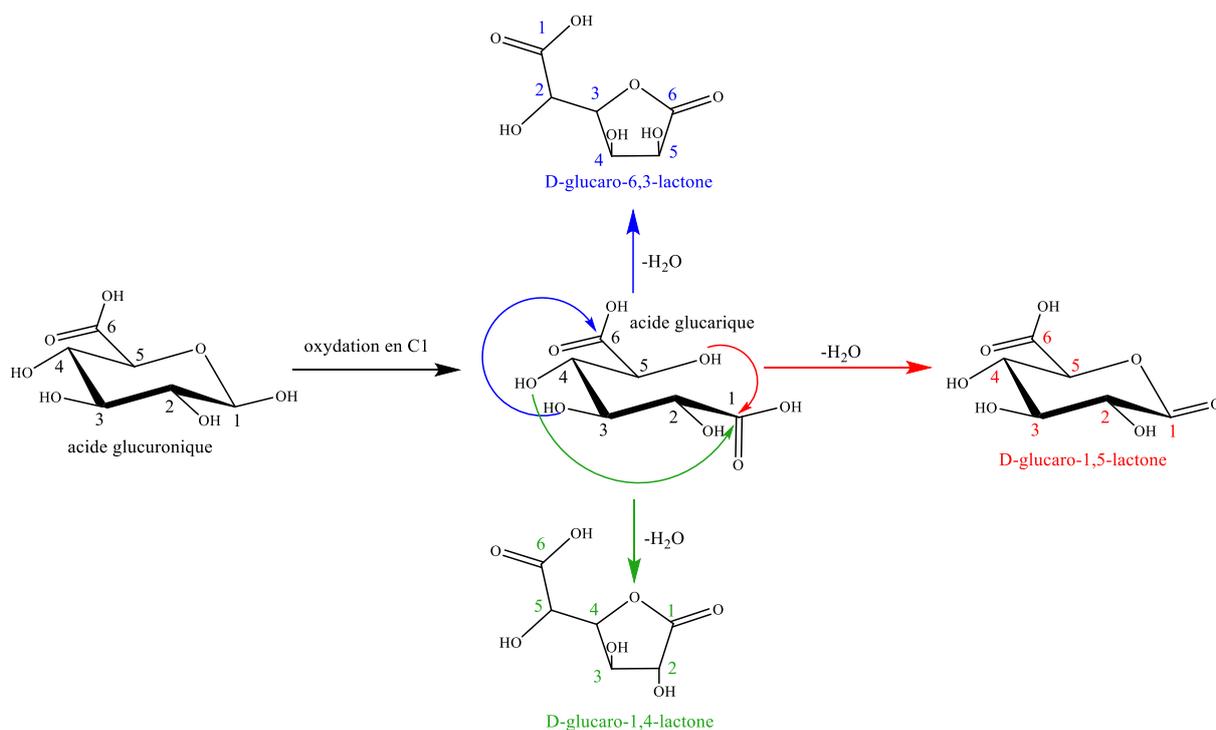


Figure 64: Schéma réactionnel montrant l'oxydation de l'acide glucuronique

<sup>6</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 63** et le **Tableau 24** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

Les 3 lactones susceptibles d'être formées à partir de l'oxydation de l'acide glucarique sont :

1. D-glucaro-6,3-lactone, obtenue par l'attaque de l'alcool trouvé au niveau de la position C3 au niveau de la position C6.
2. D-glucaro-1,4-lactone, obtenue par l'attaque de l'alcool trouvé au niveau de la position C4 au niveau de la position C1.
3. D-glucaro-1,5-lactone, obtenue par l'attaque de l'alcool trouvé au niveau de la position C5 au niveau de la position C1.

A 10 minutes de traitement, le produit majoritaire est l'acide glucuronique. A mesure que le temps de traitement augmente, l'acide glucuronique est converti en acide glucarique et une de ces lactones et à partir de 50 minutes de traitement plasma, le produit majoritaire est représenté par la lactone.

Cependant, l'oxydation n'est pas la seule modification ayant lieu pendant le traitement plasma. Des polymérisations ont été également détectées par analyse MS (**Figure 65**).

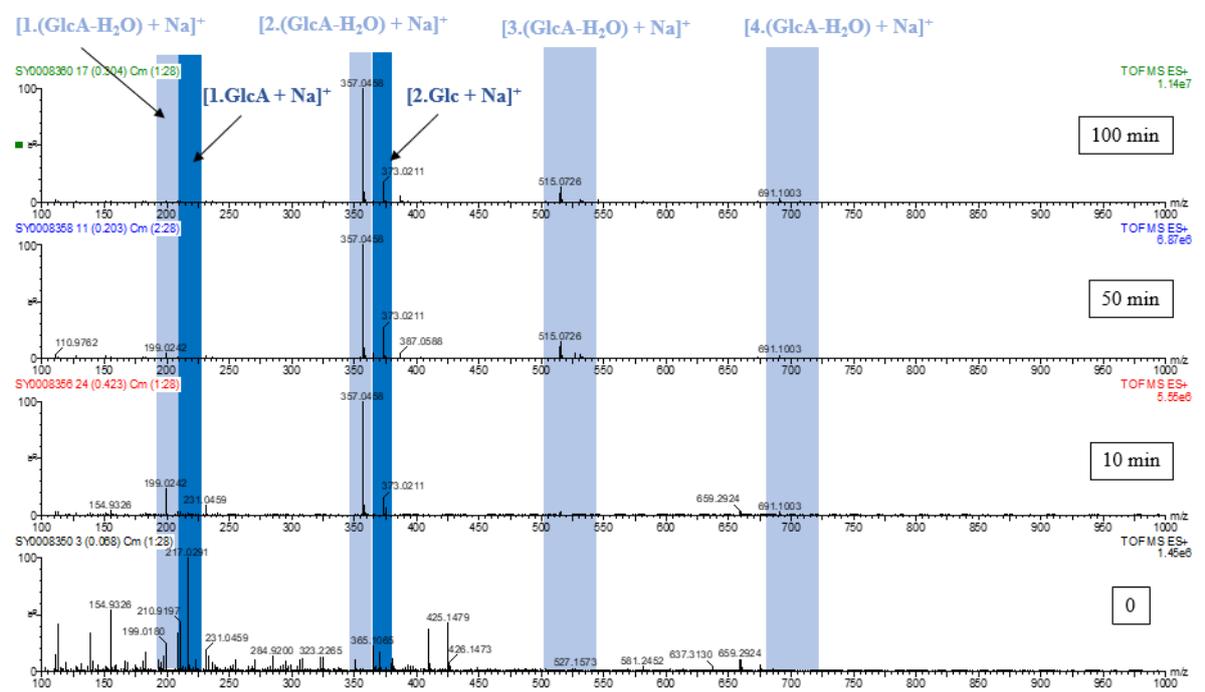


Figure 65: Suivi des polymérisations de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous air

Le **Tableau 25** présente les différents DP détectés après le traitement plasma (x : l'espèce majoritaire). La forme déshydratée de l'acide glucuronique,  $[1.(GlcA-H_2O)+Na]^+$ , a été

détectée dans le produit de départ et c'est cette forme qui polymérise d'avantage pendant l'étape de traitement plasma, allant jusqu'à un degré de polymérisation de 4. La forme majoritaire de polymérisation devient le  $[2.(GlcA-H_2O)+Na]^+$  et cela indépendamment de la durée du traitement plasma.

Tableau 25: Espèces détectées dans le suivi des polymérisations de l'acide glucuronique sous un plasma d'air

Espèces	m/z <sup>7</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
$[1.GlcA+Na]^+$	217,03	x			
$[2.GlcA+Na]^+$	365,10	x			
$[1.(GlcA-H_2O)+Na]^+$	199,02	x	x	x	x
$[2.(GlcA-H_2O)+Na]^+$	357,05		x	x	x
$[3.(GlcA-H_2O)+Na]^+$	515,07		x	x	x
$[4.(GlcA-H_2O)+Na]^+$	691,10		x	x	x

L'analyse MS a été effectuée dans les mêmes conditions pour les trois composés, glucose, cellobiose et acide glucuronique, et dans les deux premiers cas, aucune forme déshydratée n'a été observée. La présence d'acide glucuronique déshydraté dans l'échantillon provient alors du produit commercial, et non pas de l'étape de lyophilisation ou du traitement par plasma.

Pour les 4 composés (NCC, glucose, cellobiose et acide glucuronique) traités sous le plasma d'air des mesures de concentration des espèces  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O_2$ , ainsi que de mesures de pH ont été réalisées. Dans le cas des échantillons non-traités, le pH a été de 6.5. Après 10 minutes de traitement le pH a eu une valeur de 4, après 50 minutes une valeur de 2 et à 100 minutes de traitement une valeur de 1.5.

Les résultats de l'analyse MS (la présence des deux espèces oxydées et de plusieurs produits de polymérisation de l'acide glucuronique) expliquent les modifications complexes enregistrées au niveau des spectres IR. La complexité s'étend aussi au niveau de la quantification: la présence de plusieurs produits (d'oxydation et de polymérisation), rend difficile la quantification de chacun des produits par les méthodes déjà employées. Cependant,

<sup>7</sup> Le suivi de la polymérisation de l'acide glucuronique a été effectué en adduit de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 65** et le **Tableau 25** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles.

le mécanisme réactionnel proposé dans le cas du glucose est confirmé : la modification de l'acide glucuronique par le plasma d'air montre que les oxydations ont lieu au niveau de la position C1, conduisant à la formation d'un acide et d'une lactone.

## 2. L'oxydation par un plasma d'oxygène

Les décharges plasma dans l'oxygène conduisent à la formation de nombreux ROS (Reactive Oxygen Species), comme dans le cas de l'air, mais en plus hautes concentrations, dont certains sont parfaitement identifiés tels que les radicaux HO•, l'oxygène atomique, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

### 2.1. La modification des NCC

Comme dans le cas de l'air, la première évaluation sur la modification des NCC a été réalisée par UV-Vis à 400 nm au niveau de la transmittance des échantillons après le traitement plasma. Une très légère diminution est observée (**Figure 66**) en fonction du temps de traitement plasma.

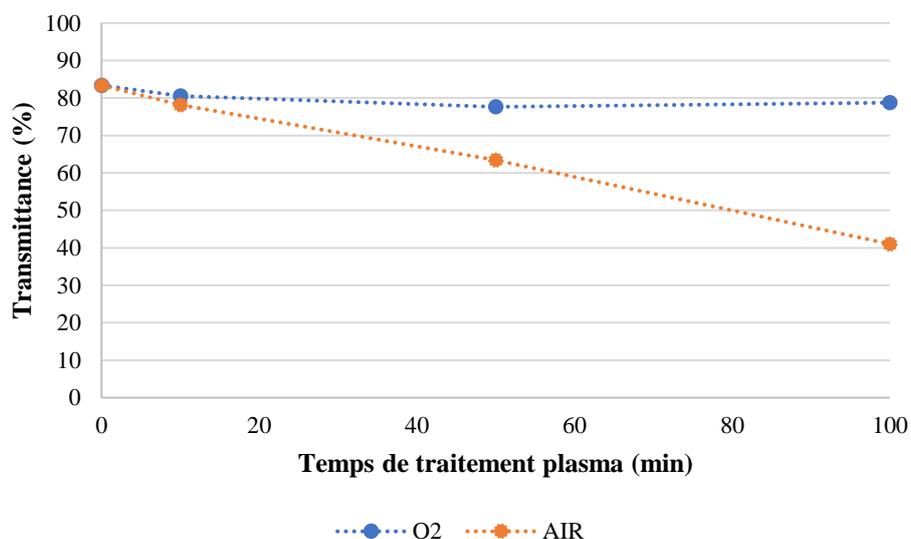


Figure 66: Transmittance (%) d'une suspension de NCC à 5 g.L<sup>-1</sup> en fonction du temps de traitement plasma sous O<sub>2</sub> et sous air

Contrairement au plasma d'air, la densité de NCC n'a pas enregistré des changements après le traitement plasma sous O<sub>2</sub> et lyophilisation (**Figure 67**).



Figure 67: NCC avant (a) après (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min (e) 40 min (f) 50 min (g) 100 min de traitement plasma sous O<sub>2</sub> et lyophilisation

L'analyse FT-IR des NCC après le traitement plasma sous oxygène (**Figure 68**) a mis en évidence l'apparition d'une bande caractéristique aux vibrations C=O, à 1735 cm<sup>-1</sup>, dont l'intensité augmente avec le temps de traitement.

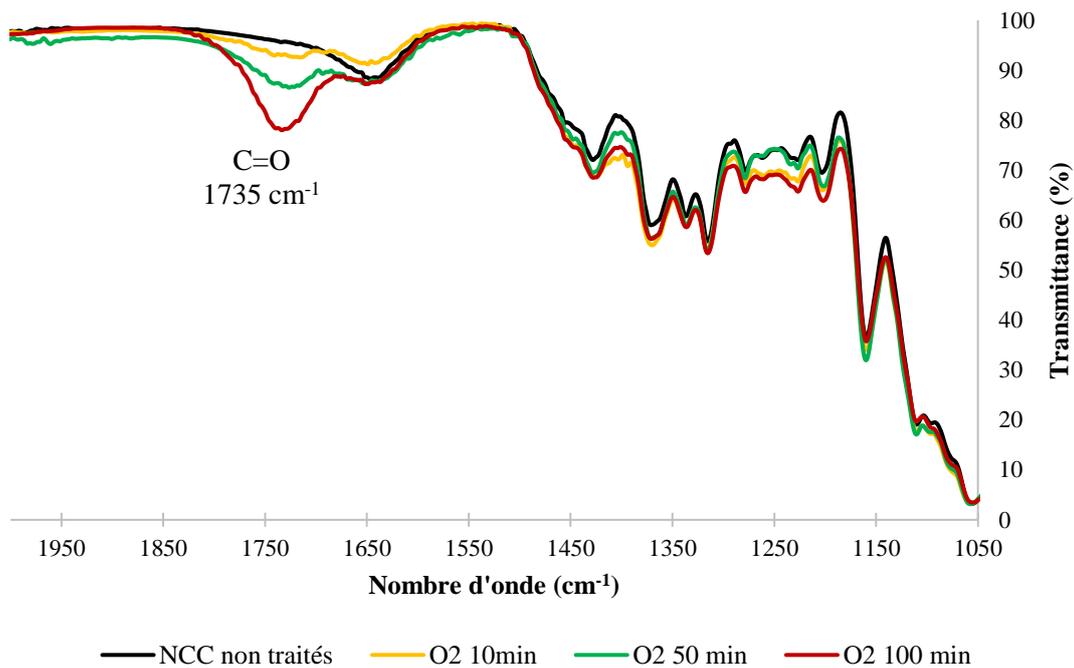


Figure 68: Spectre FT-IR (région 2000-1050 cm<sup>-1</sup>) de NCC avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>

La présence de cette bande est la seule modification enregistrée par analyse IR et laisse supposer qu'une oxydation a lieu pendant le traitement plasma.

Les NCC ont ensuite été analysés par XPS, afin de caractériser les fonctions de surface. Les résultats de l'analyse (**Tableau 26**) ne montrent pas une différence significative entre la surface de NCC non traitée et la surface de NCC traitée par le plasma d'oxygène.

Concernant strictement les modifications de surface et cela pour un temps de traitement de 50 minutes, le degré de modification de NCC est plus faible dans le cas de l'oxygène que dans le cas de l'air.

Tableau 26: Pourcentages atomiques déterminés par XPS de NCC avant et après le traitement plasma sous O<sub>2</sub>

<i>Élément</i>	<b>Energie de liaison</b>	<b>Espèces</b>	<i>% atomique</i>	
			<b>T0</b>	<b>T50</b>
<i>C 1s</i>	284.8	C-C, C-H	3.9	2.6
	286.5	C-O	40	42.5
	288	O-C-O	11.8	11.9
	289.5	O-C=O	1.2	1.1
<i>C1s Total</i>			56.9	58.1
<i>O 1s</i>	532		42.4	41.3
<i>S 2p</i>	168.8	(3/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.3
	170	(1/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.1
<i>S 2p Total</i>			0.4	0.4
<i>C-O/O-C-O</i>			3.4	3.6

L'efficacité du plasma d'air par rapport au plasma d'oxygène a été démontrée précédemment, dans l'étude de la réaction de dépolymérisation de l'inuline (Chapitre III). L'efficacité de l'air par rapport à l'oxygène est aussi valable dans la réaction d'oxydation de NCC. Ces résultats laissent supposer que la réactivité des espèces créés dans le plasma d'air est beaucoup plus importante que la réactivité des espèces générées dans le plasma d'oxygène, et cela indépendamment de la modification ciblée.

La dialyse a été également effectuée pour les nanocristaux traités pendant 100 minutes (mêmes conditions opératoires utilisées dans le cas de l'air) et après la lyophilisation les échantillons dialysés ont été analysés par FT-IR (spectres présentés dans la **Figure 69**).

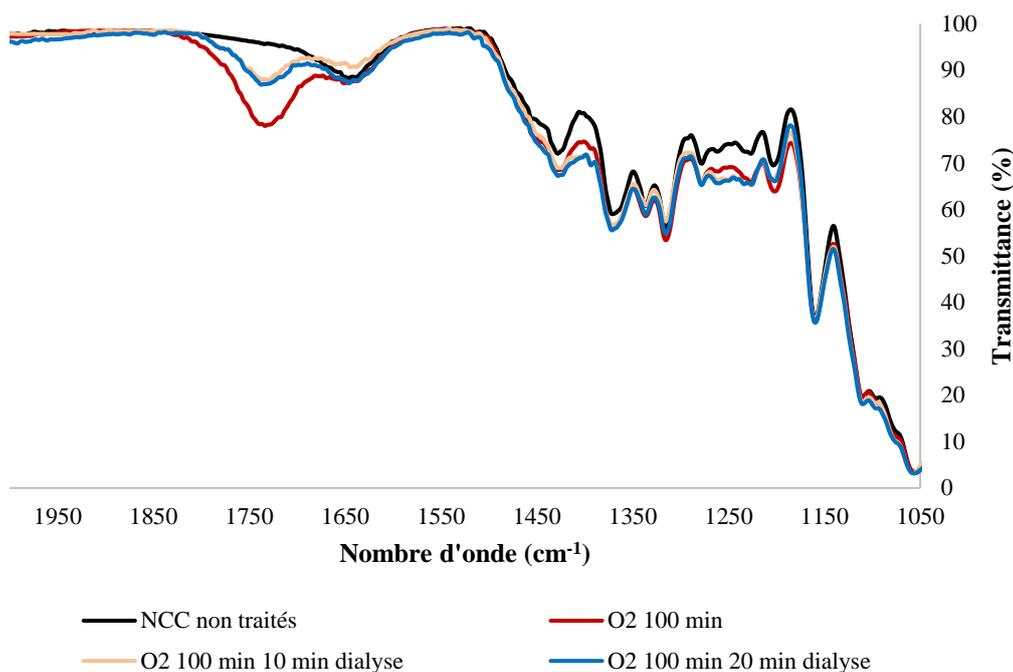


Figure 69: Spectre FT-IR (région 2000-1050  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC non traités et NCC traités sous un plasma d' $\text{O}_2$  avant et après dialyse

L'intensité de la bande de vibration C=O diminue avec le temps de dialyse, mais reste présente après 20 min de dialyse. La diminution de la bande à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  a été comparée à la bande de vibration située à  $1160 \text{ cm}^{-1}$  qui a servi de référence car elle ne change pas en fonction du traitement.

La présence de la bande de vibration C=O sur le spectre de NCC après dialyse confirme, comme dans le cas de l'air, que l'oxydation de nanocristaux se fait en surface, même si son intensité diminue avec le temps de dialyse.

De la même manière que pour le traitement plasma sous air, les effets du plasma d'oxygène ont été évalués au niveau moléculaire sur les molécules de cellobiose, glucose et acide glucuronique.

## 2.2. Le traitement du cellobiose

Le traitement du cellobiose sous le plasma d'oxygène a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que celles des NCC, mais sur des solutions de concentration de  $20 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le cellobiose traité par le plasma d'oxygène a été analysé par FT-IR après lyophilisation. L'analyse a montré la présence de la même bande de vibration caractéristique de C=O, à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , comme dans le cas de NCC.

Le cellobiose a été ensuite analysé par MS<sup>8</sup> et comme dans le cas du traitement plasma sous air, l'oxydation de type M(+1.O) a été détectée dans le cellobiose traité pendant 50 et 100 minutes, mais le cellobiose reste le produit majoritaire (**Figure 70**).

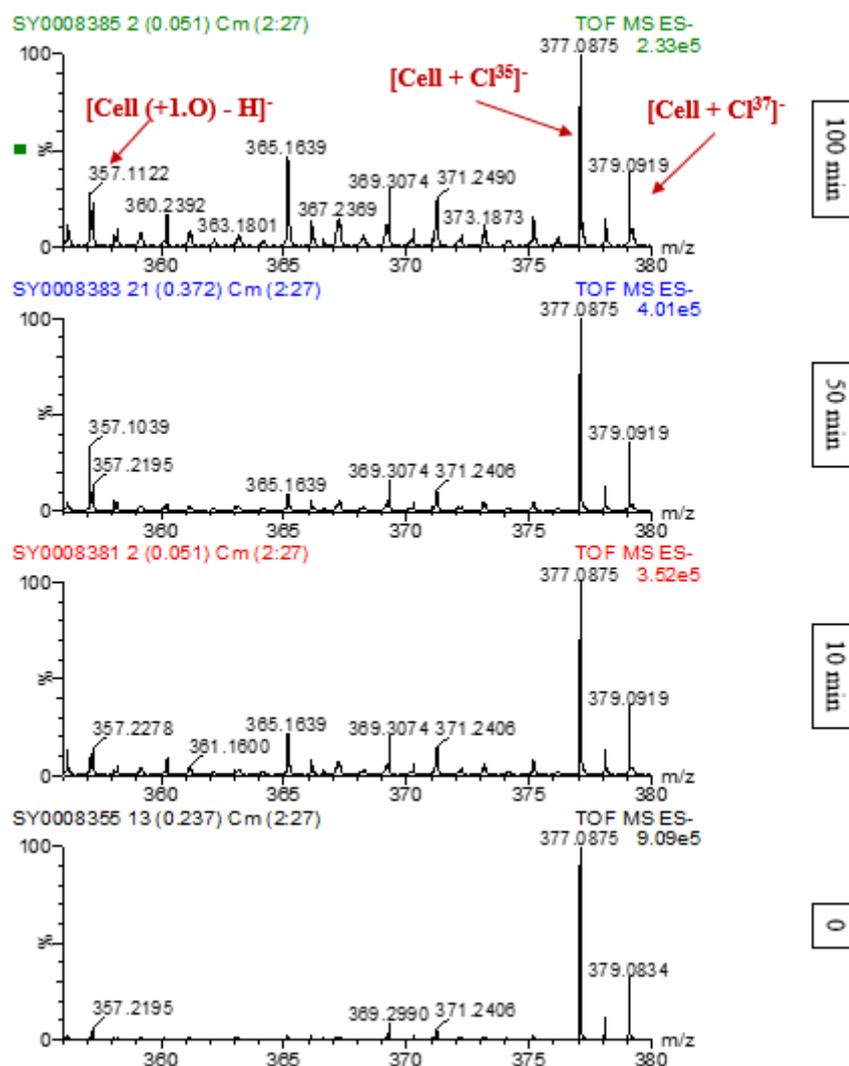


Figure 70: Suivi des oxydations du cellobiose après traitement plasma sous  $O_2$

Le suivi des polymérisations suite au traitement plasma sous oxygène a été fait par analyse MS (**Figure 71**).

<sup>8</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la **Figure 70** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles

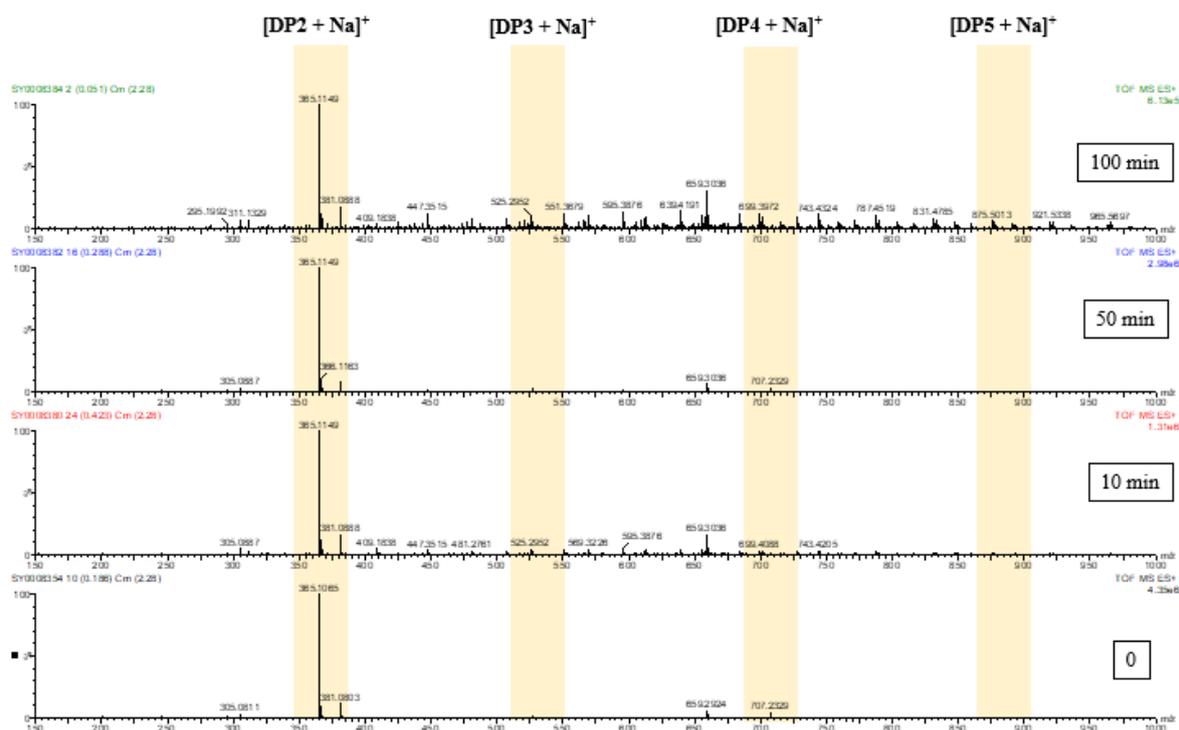


Figure 71: Suivi des polymérisations du cellobiose avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Le pic indiquant la présence du cellobiose reste stable avec le temps de traitement et ne montre pas des variations significatives. A partir de 50 minutes de traitement la présence des DP supérieurs est observée, mais leurs intensités restent faibles par rapport à celle du cellobiose, indiquant qu'ils sont formés dans une très faible proportion.

### 2.3. Le traitement du glucose

L'analyse infrarouge réalisée après traitement plasma sous oxygène (dans les mêmes conditions que le cellobiose) et lyophilisation a mis en évidence uniquement la présence d'une bande de vibration à  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Figure 72), caractéristique d'une oxydation.

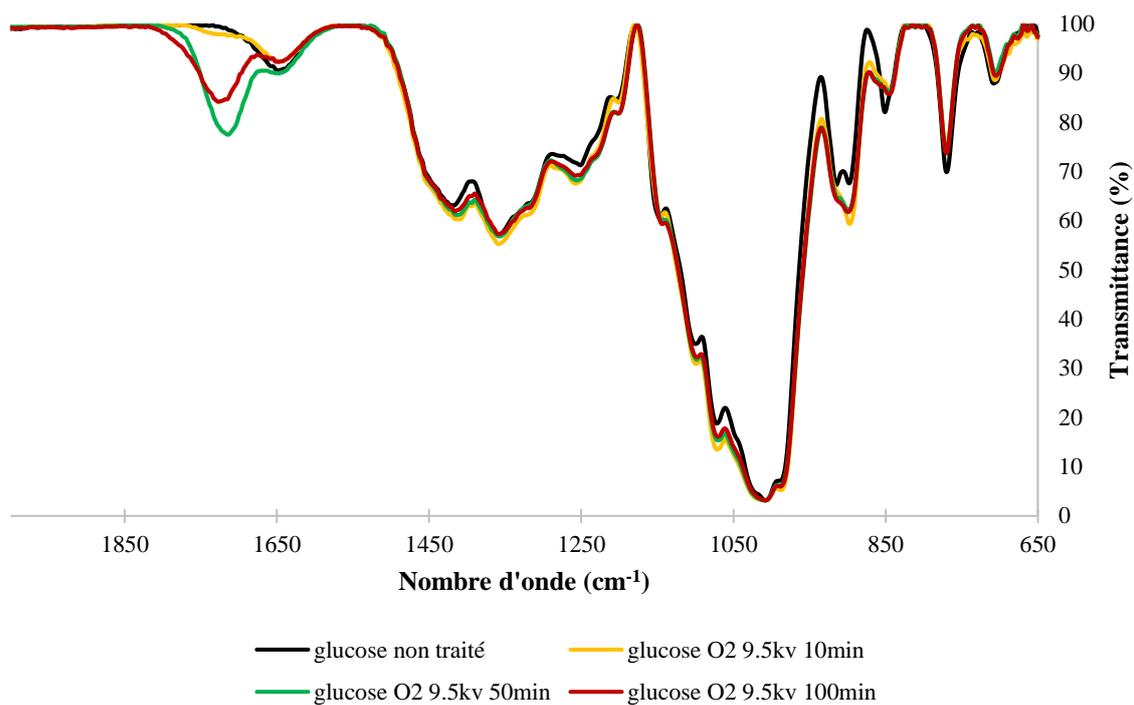


Figure 72: Spectre FT-IR (région 2000-1000 cm<sup>-1</sup>) du glucose avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>

Le suivi des oxydations au cours du traitement plasma a été réalisé par analyse MS (**Figure 73**) et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 27**.

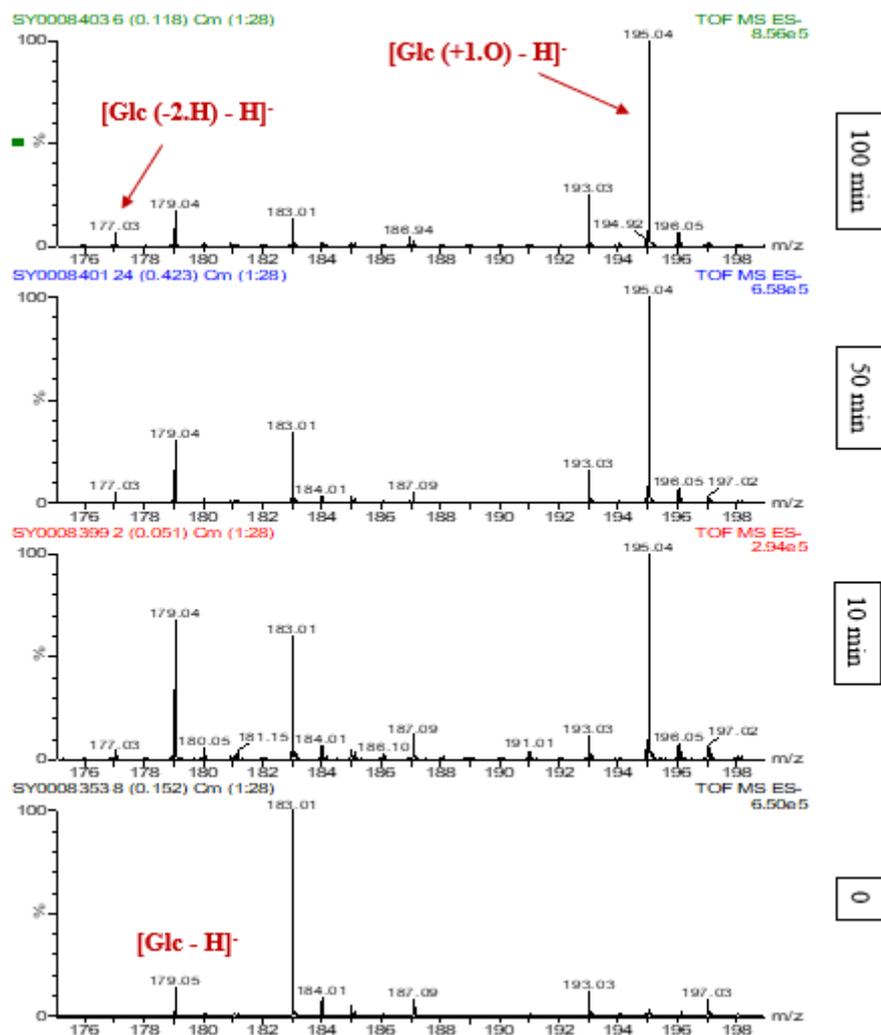

 Figure 73: Suivi des oxydations du glucose avant et après traitement plasma sous  $O_2$ 

 Tableau 27: Oxydations du glucose avant et après traitement plasma sous  $O_2$ 

Espèces	m/z <sup>9</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	179,05	X	X	X	X
[M (+1.O)-H]-	195,04		X	X	X
[M(-2.H)-H]-	177,03		X	X	X

<sup>9</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans la Figure 73 le Tableau 27 présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

L'analyse MS a permis d'identifier les mêmes modifications chimiques que celles observées dans le cas de l'air. Deux composés ayant des  $m/z$  de 196 et 178  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivement ont été détectés. Cependant, dans le cas de l'air, à 10 minutes seule une oxydation de type  $M(+1.O)$  était détectée, alors que dans le cas de l'oxygène, pour le même temps de traitement, les deux oxydations sont détectées et le produit majoritaire est celui avec une oxydation de type  $M(+1.O)$ .

La polymérisation du glucose a été également suivie par analyse MS (**Figure 74**) et seulement la présence du dimère a été détectée, mais dans une plus faible proportion que le monomère (**Tableau 28**).

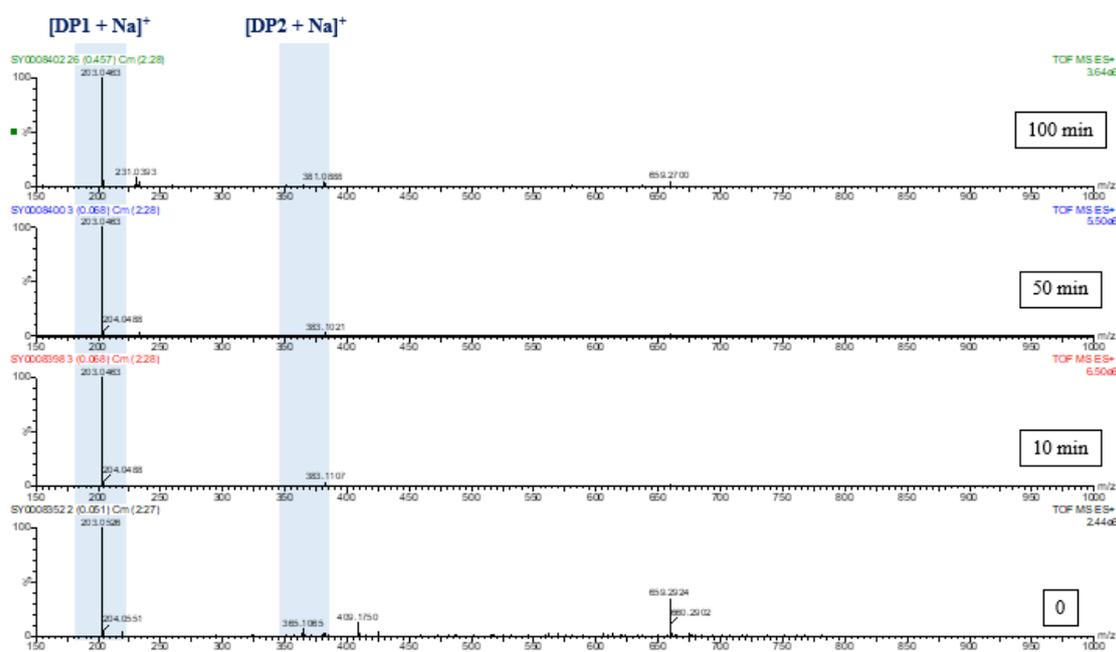


Figure 74: Suivi des polymérisations du glucose avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Tableau 28: Polymérisations du glucose avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Espèces	$m/z^{10}$	0 min	10 min	50 min	100 min
[DP1+Na]+	203,05	X	X	X	X
[DP2+Na]+	365,10	X	X	X	X

<sup>10</sup> Le suivi de la polymérisation du glucose a été effectué en adduit de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 28** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles.

Il est donc évident que le plasma d'air induit plus de modifications du glucose, avec l'implication d'espèces azotées. Cependant, concernant strictement la réaction d'oxydation du glucose, le plasma d'oxygène est beaucoup plus efficace en termes de cinétique que le plasma d'air, car les modifications ont lieu à un temps plus court (10 min au lieu de 50 min dans le cas de l'air).

## 2.4. Le traitement de l'acide glucuronique

Une première analyse de l'acide glucuronique après traitement plasma sous oxygène a été réalisée sur une chaîne HPLC équipée d'une colonne pour la détection des acides carboxyliques, décrite plus en détail dans la section expérimentale.

L'acide glucuronique (GlcA) sans traitement possède un temps de rétention de 8.4 minutes. Après traitement plasma sous oxygène, comme le montrent les chromatogrammes **Figure 75**, deux autres produits à des temps de rétention de 7,8 et 10,8 minutes sont retenus, en plus de l'acide de départ.

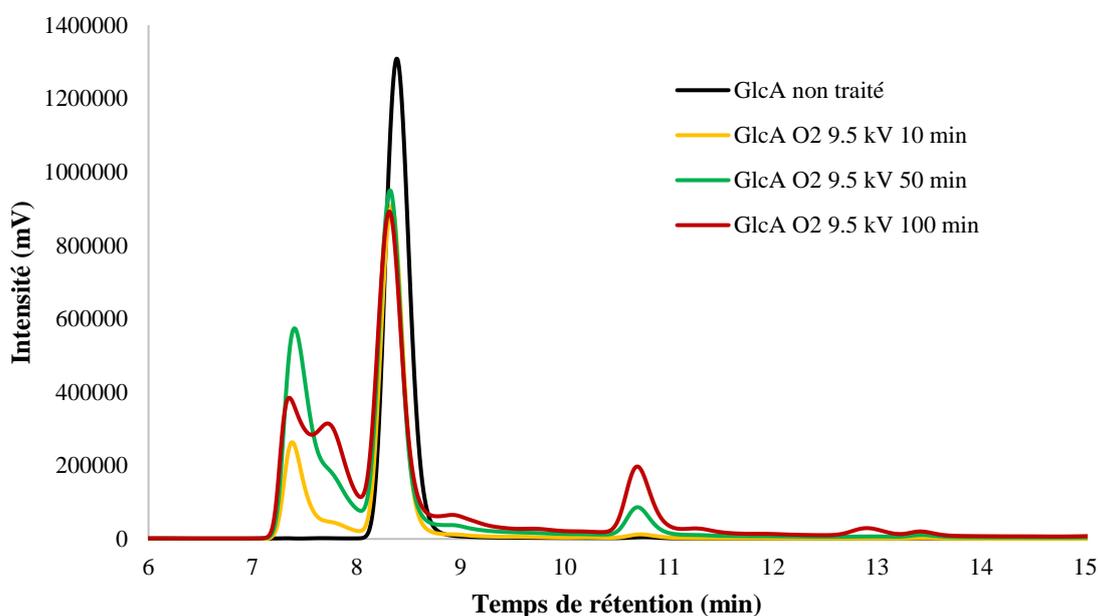


Figure 75: Chromatogramme de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous  $O_2$

L'analyse IR effectuée après la lyophilisation de l'acide glucuronique avec et sans traitement plasma montre aussi des modifications importantes et différentes de celles induites par le plasma d'air.

Dans la première région du spectre (**Figure 76**), la bande de vibration des OH n'est plus séparée en trois bandes comme pour le traitement sous air. La bande diminue en intensité en fonction du temps de traitement plasma et une nouvelle bande (aussi caractéristique des vibrations des OH) est formée à un nombre d'onde d'environ  $3665\text{ cm}^{-1}$ . De plus, la bande attribuée aux vibrations CH est séparée en deux bandes (relatives aux modes de vibration symétrique et asymétrique).

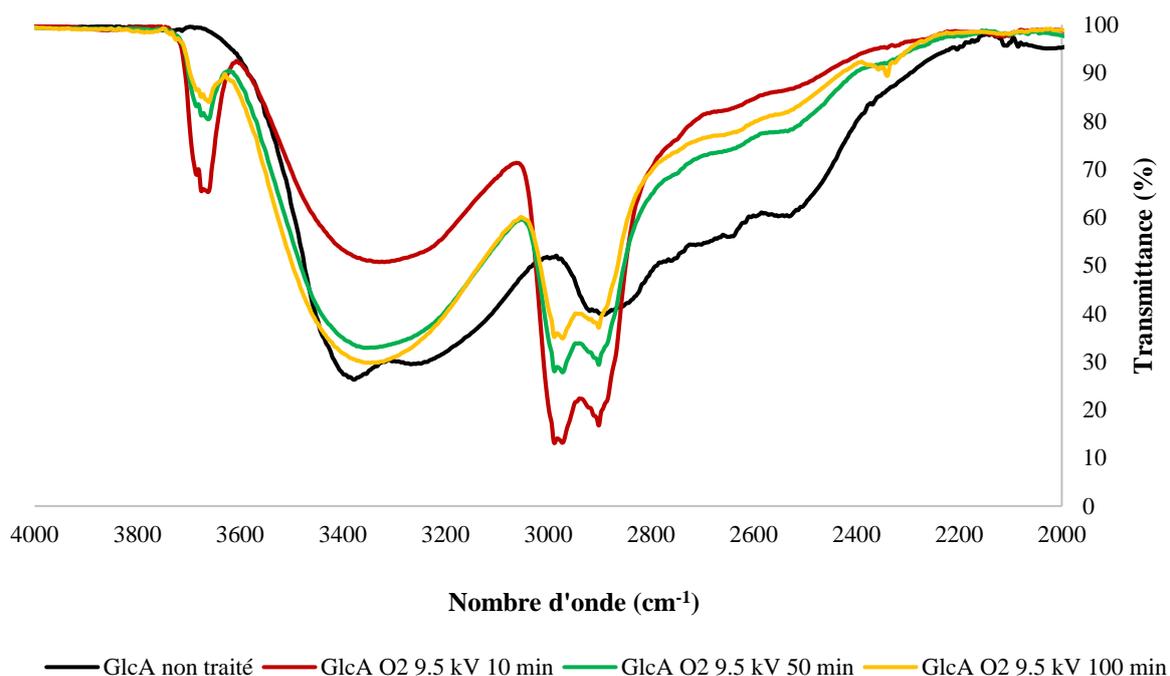


Figure 76: Spectre FT-IR (région  $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Dans la deuxième région du spectre (**Figure 77**), la bande de vibration de  $C=O$  ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) diminue en intensité et un épaulement apparaît à  $\sim 1765\text{ cm}^{-1}$ . Si cet épaulement est attribué à une oxydation ayant lieu pendant le traitement, alors il est évident que le degré d'oxydation est plus faible dans le cas de l'oxygène que dans le cas de l'air. Le spectre FT-IR de l'acide glucuronique traité sous un plasma d'oxygène présente également d'autres changements structuraux (région  $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ), mais à un moindre degré par rapport au plasma d'air.

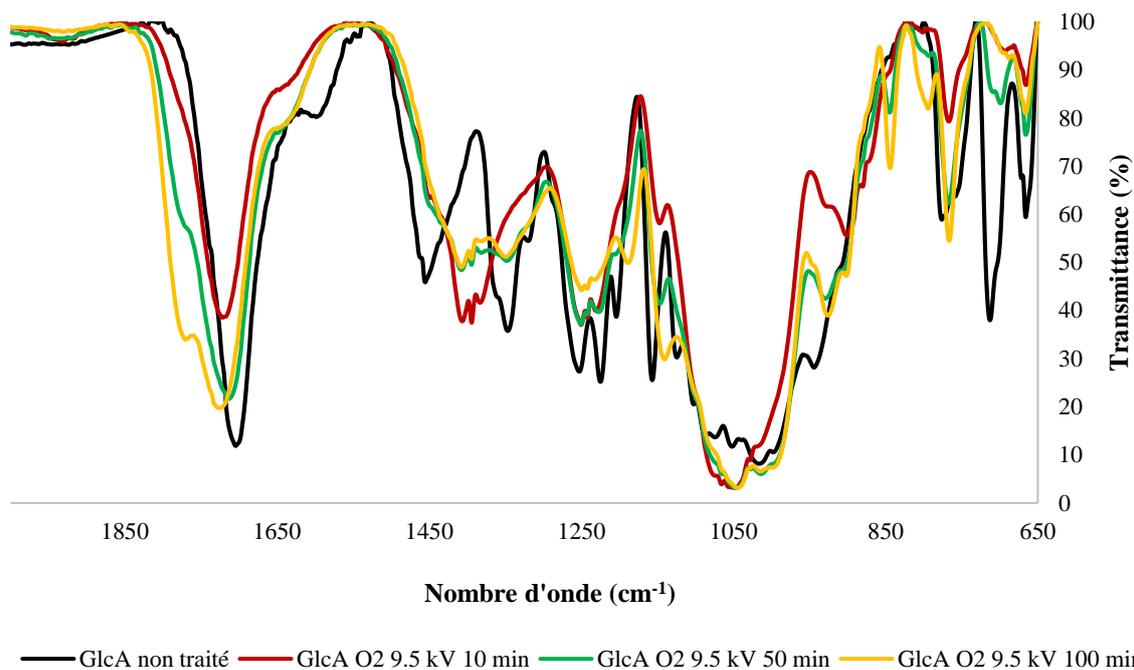


Figure 77: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous  $\text{O}_2$

Certaines bandes de vibration de la structure de l'acide glucuronique non traité sont toujours présentes sur les spectres après le traitement plasma, indiquant que le plasma n'a pas conduit à une conversion totale de l'acide.

Cette hypothèse a été confirmée par analyse MS (**Figure 78**). Les résultats regroupés dans le **Tableau 29** montrent qu'en effet, il s'agit des produits ayant les mêmes  $m/z$  que dans le cas du traitement sous air, soit l'acide glucurique et une glucaro-lactone, mais leur présence reste minoritaire.

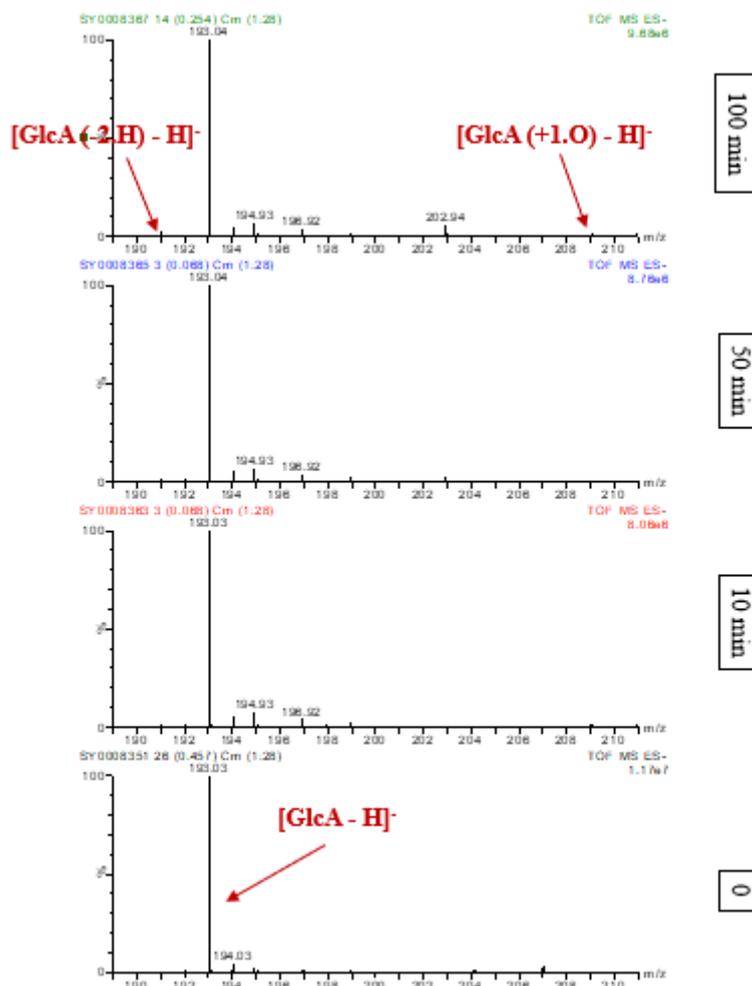


Figure 78: Suivi des oxydations de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Tableau 29: Espèces détectées dans le suivi des oxydations de l'acide glucuronique après le plasma d' $O_2$

Espèces	m/z <sup>11</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	193,03	X	X	X	X
[M (+1.O)-H]-	209,03				X
[M(-2.H)-H]-	191,02				X

Pour rappel, dans le cas du plasma d'air, deux types d'oxydation ont été détectés pour 50 et 100 minutes de traitement, avec l'espèce majoritaire M(-2.H) pour les deux temps de traitement. Pour le plasma d'oxygène, les deux types d'oxydations ont été détectées, mais seulement pour 100 minutes de traitement. Si dans le cas du glucose le plasma d'oxygène

<sup>11</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 29** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

s'avérait être plus efficace que le plasma d'air, dans le cas de l'acide glucuronique c'est le contraire. La différence de structure entre les deux composés, ainsi que la composition chimique de chaque gaz pourront expliquer la réactivité modifiée pour le traitement de l'acide glucuronique sous oxygène.

Au niveau de la polymérisation, seul le dimère est détecté, comme dans les cas du cellobiose et du glucose (**Figure 79**).

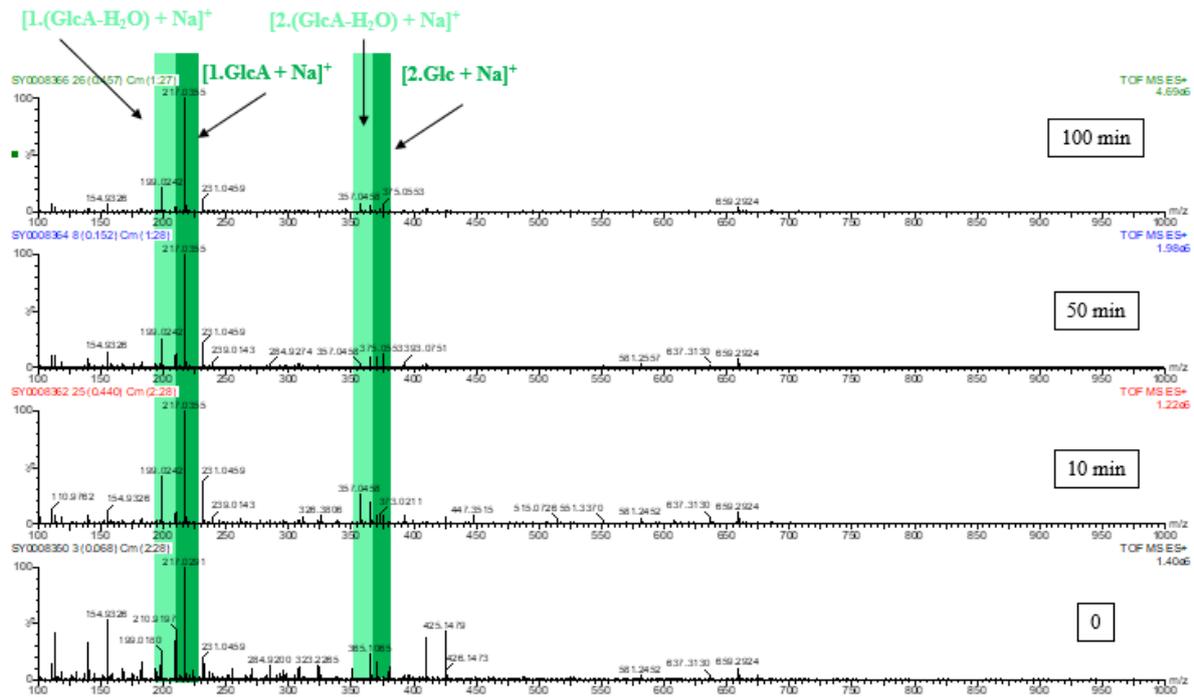


Figure 79: Suivi des polymérisations de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>

L'acide glucuronique et sa forme déshydraté polymérisent jusqu'à la formation du dimère, mais l'espèce majoritaire reste l'acide glucuronique, [1.GlcA+Na]<sup>+</sup> et cela pour tous les temps de traitement. Les résultats obtenus montrent que la réactivité du plasma est différente en fonction de la nature de chaque gaz. Cependant, les produits obtenus suite à l'oxydation des différents substrats ont les mêmes m/z indépendamment du gaz utilisé montrant ainsi que les espèces réactives du plasma vont provoquer les mêmes modifications.

## 2.5. Le traitement du cellopentaose

Le traitement plasma du cellopentaose a été réalisé afin d'observer l'influence de la longueur de la chaîne dans la réaction d'oxydation. Les solutions de cellopentaose (DP5) ont été préparées à une concentration de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  en raison de la solubilité du cellopentaose dans l'eau ( $< 2 \text{ g.L}^{-1}$ ). Le traitement plasma sous oxygène a été réalisé dans les mêmes conditions utilisées pour les autres composés. L'analyse MALDI-MS a été réalisée sur l'échantillon de cellopentaose avant et après le traitement plasma sous oxygène. Afin de comparer plus facilement les spectres MS avant et après traitement plasma, ces derniers ont été recalibrés sur le  $m/z$  du cellopentaose, observé à  $851.264 \text{ g.mol}^{-1}$  sur chacun des spectres MS (**Figure 80**). Sur les deux spectres MS, l'ion nettement majoritaire est le cellopentaose de départ, noté DP5 et observé en adduit sodium.

Sur le zoom du DP5 (**Figure 80**), chacun des spectres possède un ion à  $867 \text{ g.mol}^{-1}$ . La différence de masse exacte peut être définie entre le DP5 observé à  $851.264 \text{ g.mol}^{-1}$  et l'ion à  $867$  pour chaque échantillon.

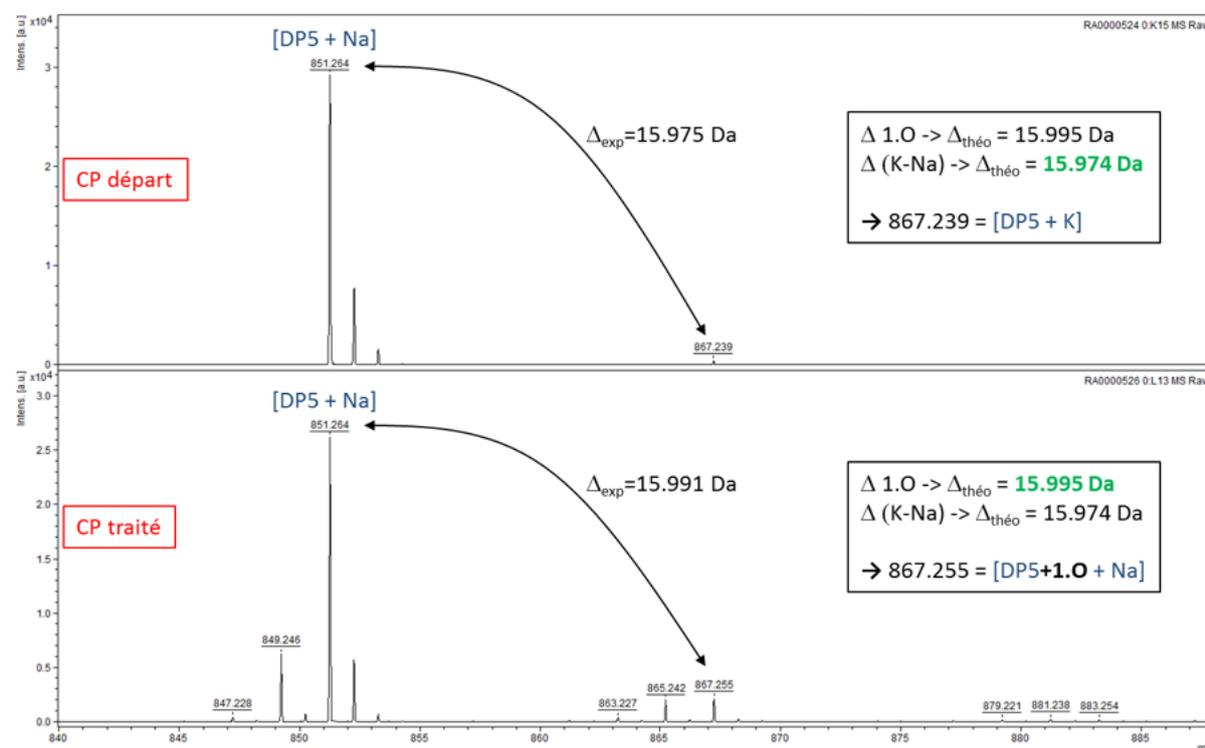


Figure 80: Zoom du DP5 du cellopentaose avant et après traitement plasma sous  $O_2$

Sachant que l'ajout d'un oxygène sur une structure entraîne un gain de  $+15.995 \text{ g.mol}^{-1}$  et que la différence entre un adduit sodium et un adduit potassium est de  $15.974$ , alors il est possible de statuer sur la nature de chacun des deux ions observés à  $867 \text{ g.mol}^{-1}$ .

L'ion  $867$  dans le cellopentaose de départ est donc un adduit potassium du DP5 et l'ion  $867$  dans le cellopentaose traité correspond donc à une espèce oxydée.

En suivant le même raisonnement (**Figure 81**), toutes les autres espèces observées dans cette gamme de  $m/z$  ont été attribuées à des oxydations avec : création d'une double liaison (notée  $-2.H$ ) et/ou ajout d'une molécule d'oxygène (noté  $+1.O$ ).

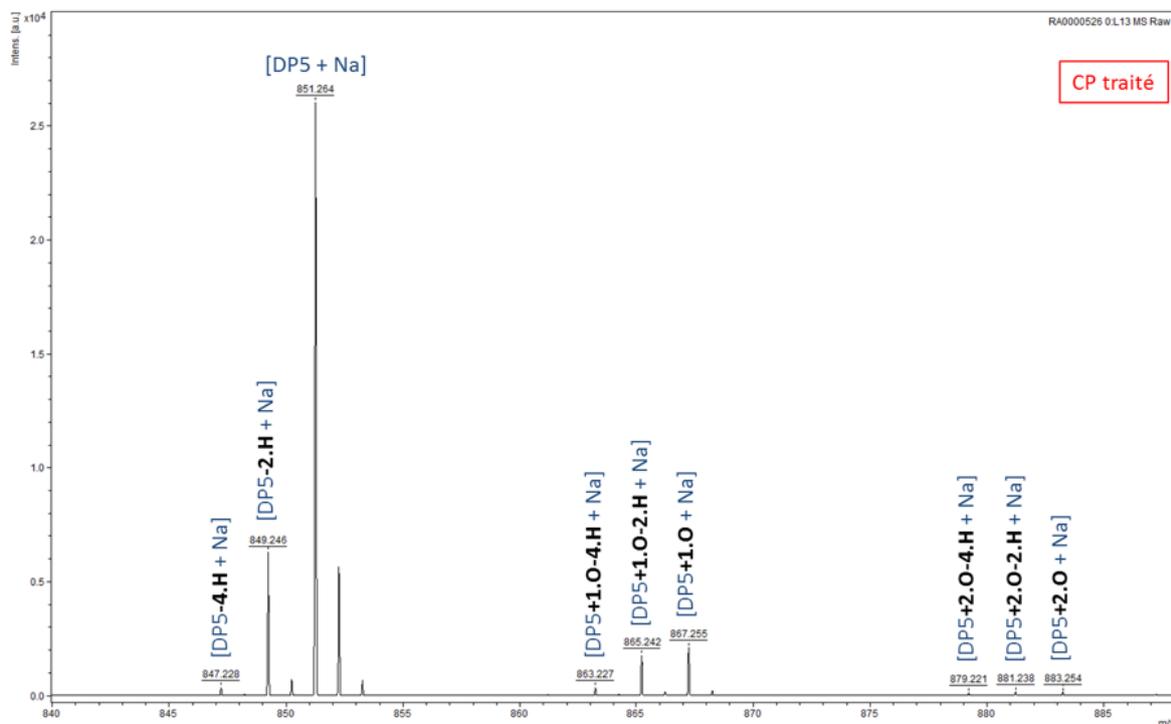


Figure 81: Détails des espèces issues du DP5 pour le cellopentaose après traitement plasma (gamme  $m/z$  840-888  $\text{g.mol}^{-1}$ )

Les DP3 et DP4 sont observés aussi dans l'échantillon traité par plasma (**Figure 82** et **Figure 83**). Leur intensité est faible, mais ces espèces pourraient être témoins d'une dépolymérisation.

Pour le DP3, des espèces susceptibles d'être oxydées ont un rapport signal/bruit et une résolution trop faible pour pouvoir mesurer avec précision leur  $m/z$ .

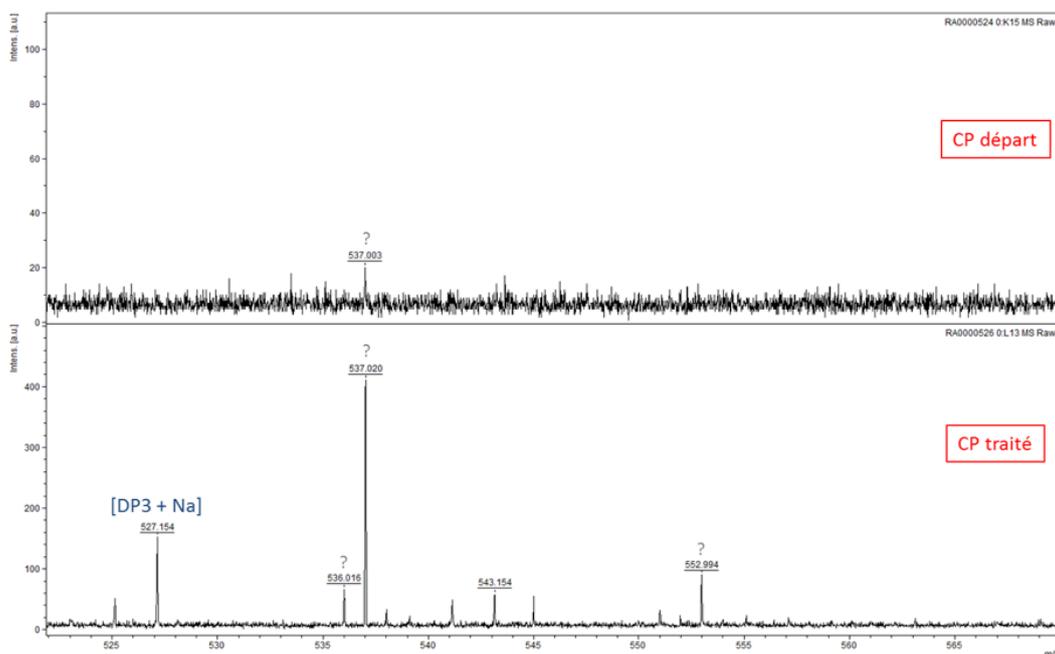


Figure 82: Comparaison spectres MALDI-MS gamme  $m/z$  522-568 (DP3)

Quelques espèces oxydées sont également observées autour du DP4.

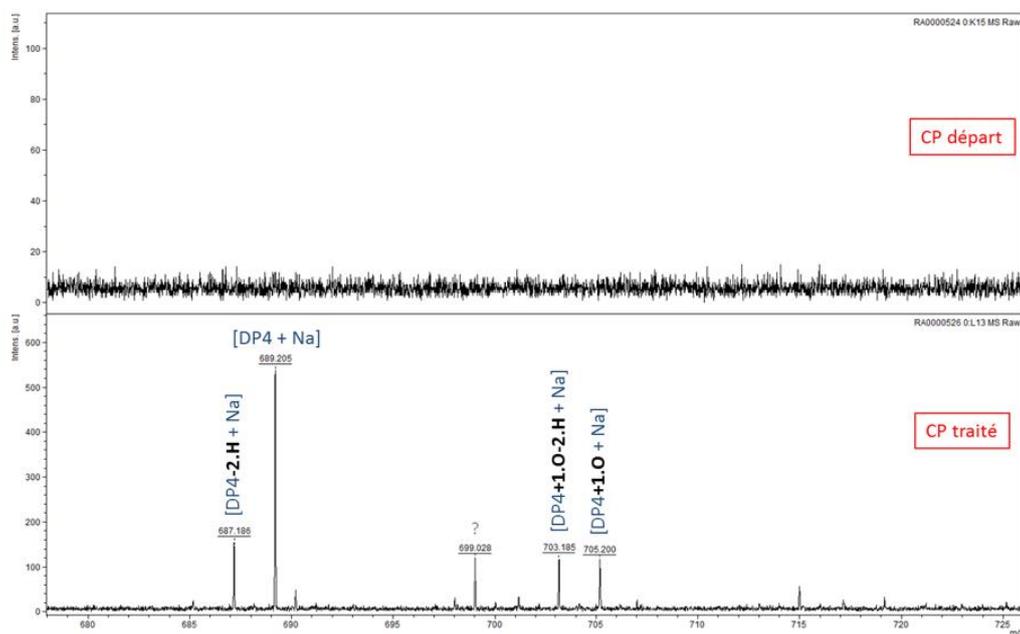


Figure 83: Comparaison spectres MALDI-MS gamme  $m/z$  678-726  $g.mol^{-1}$  (DP4)

L'analyse MS a mis en évidence des oxydations induites par le traitement plasma sur le cellopentaose. Cependant, une légère dépolymérisation du substrat a lieu, contrairement à la polymérisation observée sur les monosaccharides.

## Conclusions

Ce chapitre concerne l'oxydation de surface de NCC par plasma. Les deux gaz choisis pour étudier cette réaction ont été l'air et l'oxygène et pour chacun d'eux les mêmes conditions opératoires ont été préservées. La surface de NCC a été oxydée et différents effets ont été observés selon la nature chimique du gaz plasmagène. Pour une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel, les mêmes traitements ont été appliqués au glucose, cellobiose, cellopentaose et l'acide glucuronique. Cependant, la réactivité de NCC n'est pas tout à fait la même du fait de leur structure cristalline, qui donne une grande stabilité du point de vue réactionnel.

Les deux gaz utilisés, l'air et l'oxygène, ont été capables d'oxyder la surface de NCC, le plasma d'air présentant une plus grande réactivité que le plasma d'oxygène. Cela peut s'expliquer par la diversité et la réactivité des espèces générées dans un plasma d'air, qui sont supérieures aux espèces générées dans un plasma d'oxygène. Les espèces azotées présentes dans le plasma d'air semblent non seulement avoir un rôle clé dans la polymérisation des composés, mais conduisent également à la formation d'espèces qui vont se fixer à la surface de NCC suite à la lyophilisation. Cependant, ces espèces sont facilement éliminées lors de l'étape de dialyse.

Les modifications enregistrées pour les composés à petite échelle ont été regroupées dans le **Tableau 30** et montrent ainsi les différences entre chaque gaz. Concernant le mécanisme réactionnel, il apparaît qu'à l'échelle moléculaire et structurale les espèces actives formées dans le plasma n'agissent pas au niveau de l'alcool primaire (C6) comme il était supposé, mais plutôt au niveau du carbone anomérique, qui est plus accessible. L'oxydation du glucose par plasma conduit à la formation de l'acide gluconique et du gluconolactone et l'oxydation de l'acide glucuronique conduit à la formation de l'acide glucarique et d'une glucaro-lactone. Cependant, au niveau du cellobiose, une seule oxydation a lieu et il semblerait, selon la masse molaire identifiée par analyse MS, qu'elle conduise à la formation de l'acide cellobionique.

Le glucose, l'acide glucuronique et le cellobiose sont non seulement oxydés mais également polymérisés, tandis que le cellopentaose est oxydé et légèrement dépolymérisé, montrant l'influence de la longueur de la chaîne dans la réaction de polymérisation. Les différences entre les degrés de polymérisation obtenus pour les deux types de traitement (sous air et sous oxygène) mettent en évidence l'importance de la nature chimique du milieu : la polymérisation

est favorisée en présence de l'air, ce qui laisse supposer que les espèces réactives azotées sont impliquées la réaction de polymérisation.

Les produits de polymérisation sont eux aussi oxydés, ce qui rajoute encore plus de complexité au niveau des analyses, en particulier en analyse infrarouge. Par conséquent, des calculs de modélisation moléculaire et des analyses plus poussées, avec des étapes de purification, seraient nécessaires afin d'établir les réactions favorisées et leur quantification pour chaque produit après traitement plasma.

L'effet de synergie entre des conditions acides, la présence de nitrates, les peroxydes et probablement la contribution de l'ozone transféré de la phase gaz dans le liquide apparait comme responsable des modifications structurelles des molécules pendant le traitement par plasma.

Les modifications induites au niveau des composés à petite échelle (cellopentaose, cellobiose, glucose et acide glucuronique) ont aidé à établir le mécanisme d'oxydation au niveau des NCC, montrant que la réactivité des espèces générées dans le plasma a lieu au niveau du carbone anomérique (C1) et que les groupements  $\text{SO}_3$  présents à la surface des NCC ne sont pas affectés par les traitements.

Tableau 30: Modifications induites par les plasmas d'air et d'oxygène au niveau des composés testés

Composé	Type de modification	Traitement sous plasma d'air	Traitement sous plasma d'O <sub>2</sub>
Glucose	Oxydation	M(+1.O) majoritaire dès 50 min Plusieurs oxydations sur les DP supérieurs formés	M(+1.O) majoritaire dès 10 min
	Polymérisation	DP2 et DP3 : produits majoritaires Formation de DP4 et DP5 (dès 50 minutes)	DP2 (détecté aussi dans le produit de départ), majoritaire qu'à 100 minutes de traitement Glucose : majoritaire pour les autres durées
Cellobiose	Oxydation	Un seul type d'oxydation : M(+1.O) à 50 et 100 minutes (le cellobiose reste majoritaire)	Un seul type d'oxydation : M(+1.O) à 50 minutes (le cellobiose reste majoritaire)
	Polymérisation	Cellobiose : majoritaire DP4 formé dès 50 minutes DP5 formé seulement à 100 minutes	Le cellobiose reste majoritaire Le DP3 détecté que pour 10 et 50 minutes
Cellopentaose	Oxydation	N/A	Deux types d'oxydation, même sur les produits de dépolymérisation
	Polymérisation	N/A	N/A
	Dépolymérisation	N/A	Présence de DP3 et DP4 : légère dépolymérisation
Acide glucuronique	Oxydation	Deux types d'oxydation A 50 et 100 minutes l'oxydation de type M(-2.H) est majoritaire	Deux types d'oxydation, seulement pour 50 et 100 minutes L'acide glucuronique reste majoritaire
	Polymérisation	Polymérisation jusqu'au DP4, avec le DP2 majoritaire	Polymérisation jusqu'au DP2 L'acide glucuronique reste majoritaire



# **CHAPITRE V: L'AMINATION DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE**



## Introduction

Dans le Chapitre IV nous avons mis en évidence que les principales espèces actives générées dans un plasma d'air et d'oxygène conduisent à l'ajout de groupements oxygénés à la structure de NCC. En conséquence, l'utilisation de gaz de natures chimiques différentes entraînera l'introduction d'espèces actives pouvant produire de nouvelles modifications de surface. Bien que réputées biocompatibles<sup>194</sup>, l'interaction de NCC avec les entités biologiques est extrêmement limitée. La modification de la surface par l'introduction de groupements fonctionnels tels que des espèces azotées (amines, amides, etc.) peut renforcer ces interactions<sup>195</sup>. Les groupements amines primaires font partie des entités réactives les plus souhaitables. Leurs présences à la surface des substrats confèrent une réactivité importante et ils sont généralement stables par rapport à leurs dérivés amines secondaires<sup>196</sup>.

Jusqu'à présent, il a été observé que le greffage de groupement amine par le plasma était généralement associé à celui d'autres fonctionnalités azotées. La performance de greffage doit donc être caractérisée à la fois par son efficacité et sa sélectivité. Un problème clé des études d'amination de surface est la détection et la quantification fiables des groupements amine<sup>197</sup>.

Sur les polymères, l'efficacité est généralement normalisée à la densité de l'atome de carbone dominant, par exemple le ratio N/C. La sélectivité de la fonctionnalisation aminée sera quantifiée de la manière suivante par le rapport de la densité des groupes amine à celle de tous les groupes contenant de l'azote, noté  $-NH_2/N$ . Les études actuelles sur la fonctionnalisation de surface sont principalement limitées par les moyens de diagnostic de surface disponibles. Seule une minorité de groupes fonctionnels peuvent être détectés de manière fiable, d'autant plus que leur quantification absolue est généralement compliquée<sup>197</sup>.

Le greffage de telles fonctions par le plasma nécessite des gaz azotés pour générer des radicaux ou des espèces transitoires telles que le  $N_2$  excité, le  $N_2$  métastable, azote atomique, les radicaux  $\bullet NH$  et  $\bullet NH_2$ , etc<sup>197</sup>. Ces espèces sont suffisamment énergétiques pour effectuer des réactions d'addition, de captage ou de substitution avec les NCC. Le degré de modification va dépendre de la puissance de la décharge, du taux de résidence dans la décharge plasma et du temps de traitement.

Malgré les nombreux travaux expérimentaux sur le greffage aminé rapportés dans la littérature, la compréhension actuelle des mécanismes sous-jacents est encore médiocre. Une hypothèse

suggère que la formation des groupes amine se déroule en réactions directes, synergiques et compétitives, par le biais de plusieurs mécanismes<sup>197</sup>:

Greffage d'azote : les espèces transitoires, excitées et très réactives, contenant de l'azote greffent de manière non spécifique diverses fonctions azotées tel que N-C=O, NO<sub>x</sub>... et des altérations de la surface des NCC lors de l'impact d'espèces énergétiques du plasma.

Greffage direct d'amines : un greffage direct de groupes amine peut se produire par addition d'un radical NH• à la chaîne cellulosique, avec réarrangement ultérieur d'atomes d'hydrogène pour former un groupe -NH<sub>2</sub>.

Greffage amino synergétique : la fixation d'un radical NH<sub>2</sub>• sur un site radical ouvert de la cellulose devrait entraîner la formation de groupes amine. Le captage d'hydrogène du polymère par l'hydrogène atomique pourrait constituer un moyen efficace de créer les sites ouverts requis. La présence d'hydrogène atomique dans la décharge peut donc avoir un effet positif sur l'efficacité du greffage. De plus, de fortes concentrations d'hydrogène atomique peuvent modifier l'équilibre de la réaction en phase gazeuse en direction de la formation de radicaux NH<sub>2</sub>•.

Les surfaces de NCC aminées, préparées par des techniques de plasma froid, vont vraisemblablement jouer un rôle très compétitif dans l'avenir, comparées aux méthodes classiques d'amination chimique<sup>198</sup>. Les applications de tels matériaux se retrouvent dans la conception et le développement de surfaces artificielles intelligentes (systèmes de reconnaissance moléculaire), qui impliquent l'immobilisation de biopolymères actifs. De futurs produits de papier « intelligents » et interactifs à base de cellulose trouveraient un large éventail d'applications commerciales potentielles. Dans la plupart des cas, les environnements de décharge d'ammoniac ont été utilisés lors des premières tentatives d'implantation assistée par plasma de fonctionnalités d'amine primaire<sup>196</sup>.

Néanmoins, la compréhension actuelle des plasmas dans la fonctionnalisation aminée est encore limitée. Des questions importantes demeurent<sup>197</sup> : quelles espèces du plasma sont responsables de la fonctionnalisation ? Quelle relation existe entre les paramètres du traitement et la modification de surface résultante ? Comment réduire la multifonctionnalité ? Quelle peut être l'efficacité d'une fonctionnalisation par plasma ? L'objet de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité de notre procédé plasma pour l'amination des NCC et de répondre à certaines de ces questions.

## 1. L'influence du gaz

### 1.1. Le plasma d'azote

Le traitement plasma sous azote a été effectué dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le Chapitre IV : un volume de 5 mL a été traité sous un débit de gaz de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , une fréquence de 2000 Hz, une tension de 9.5 kV pendant des temps de traitement de 10, 50 et 100 minutes.

Les NCC ont été préparés à une concentration de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . En parallèle, des expériences ont été réalisées sur le glucose, cellobiose et l'acide glucuronique, préparés à une concentration de  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.1.1 Le traitement de NCC

Une première modification après le traitement plasma sous azote a été observée visuellement, par une très légère modification de l'opacité des échantillons. Cette différence est plus évidente sur les spectres UV-Vis (à 400 nm) et se traduit par une diminution du signal de transmittance (Figure 84).

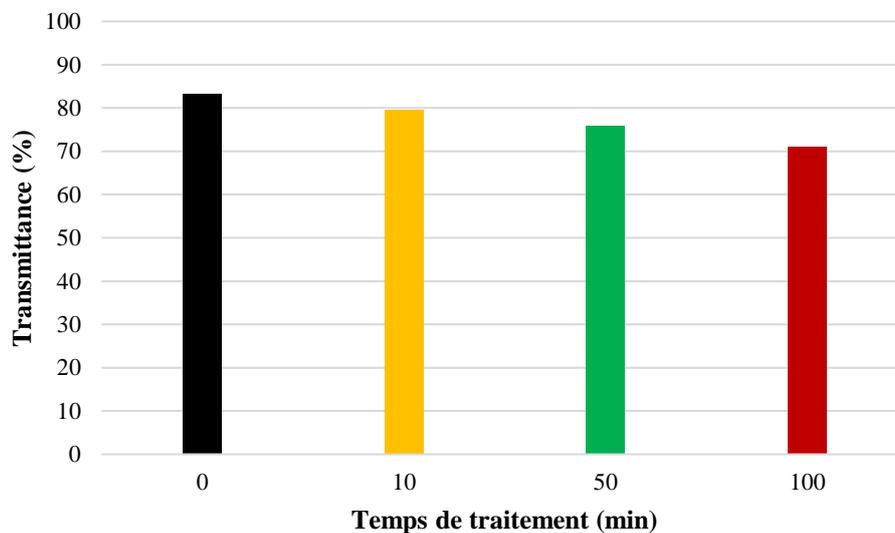


Figure 84: Transmittance (%) d'une suspension de NCC à  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en fonction du temps de traitement plasma sous  $\text{N}_2$

La transmittance varie avec le temps de traitement, mais peu dans le domaine visible, indiquant que le traitement sous azote ne conduit pas à une agrégation des particules.

L'analyse IR n'a mis en évidence qu'une légère modification des spectres FT-IR des NCC après le traitement plasma sous azote, dans la région 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 85**). Ces modifications consistent en la présence de la bande à 1735  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'un groupement carbonyle (C=O) et l'augmentation en intensité de la bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration des OH de l'eau adsorbée.

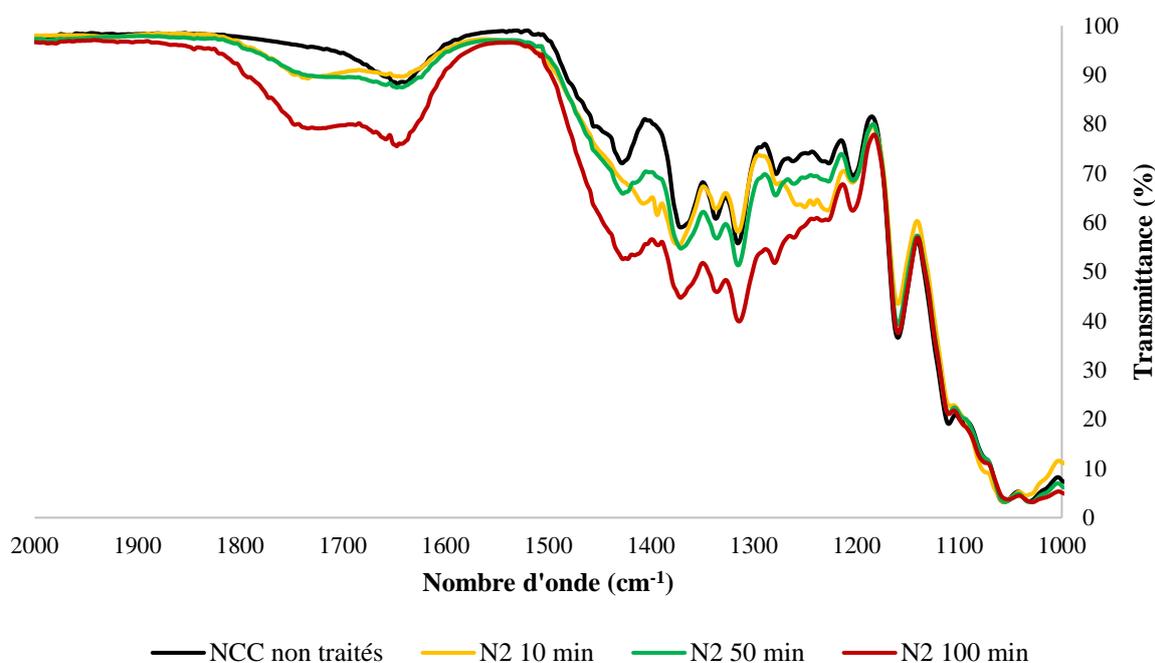


Figure 85: Spectre FT-IR (région 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

Aucune autre bande pouvant être attribuée à la présence des composés azotés n'a pas été observée sur l'ensemble des spectres IR. Cependant, l'analyse élémentaire de NCC avant et après traitement plasma sous azote a mis en évidence la présence de l'azote suite au traitement. Les pourcentages d'azote sont regroupés dans le **Tableau 31**. Par rapport au plasma d'air où, à 100 minutes de traitement, 1.355 % d'azote a été détecté, dans le cas du plasma d'azote, le pourcentage d'azote pour le même temps de traitement est presque 2 fois moins important (0.743 %).

Tableau 31: Pourcentages massiques des NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

Masse [mg]	Echantillon	N [%]	C [%]	S [%]
3,2	T0	0,005	40,37	0,859
3,76	T10 $\text{N}_2$	0,021	40,13	0,815
3,67	T100 $\text{N}_2$	0,743	37,06	0,857

Les NCC traités sous le plasma d'azote ont été également analysés par XPS. Les résultats présentés dans le **Tableau 32** montrent que la surface de NCC n'est pas modifiée de façon considérable après le traitement plasma. L'azote a été détecté en surface, mais seulement pour un temps de traitement de 100 minutes.

Tableau 32: Pourcentages atomiques déterminés par XPS après le traitement plasma sous  $N_2$

Élément	Energie de liaison	Espèces	% atomique		
			T0	T10	T100
C 1s	284.8	C-C, C-H	3.9	3.3	4.7
	286.5	C-O	40	41	33.7
	288	O-C-O	11.8	12	11.8
	289.5	O-C=O	1.2	1	1.8
<b>C1s Total</b>			56.9	57.3	52.0
<b>O 1s</b>	532		42.4	42.3	42.1
N 1s	400				0.2
	401				0.4
	407	$NO_3^-$			0.1
<b>N 1s Total</b>					0.7
S 2p	168.8	$(3/2) SO_4^{2-}$	0.3	0.3	0.3
	170	$(1/2) SO_4^{2-}$	0.1	0.1	0.1
<b>S 2p Total</b>			0.4	0.4	0.4
<b>C-O/O-C-O</b>			3.4	3.4	2.9

Le pourcentage de O-C=O augmente légèrement pour 100 minutes de traitement, mais le pourcentage d'oxygène total en surface ne change pas de manière significative. L'oxydation de NCC suite au traitement sous plasma d'azote ne serait pas surprenante, car des radicaux  $HO\bullet$  peuvent être produits par la dissolution des espèces azotées ou des électrons (générées dans la phase gaz) dans l'eau, comme il a été montré dans le Chapitre I. L'oxygène étant incorporé lors du traitement par le plasma d'azote, l'identification plus précise des espèces chimiques formées est plus difficile.

Les pourcentages de C-O et celui de carbone total (C1s) enregistrent des diminutions après 100 minutes de traitement, laissant supposer une dégradation des NCC. Cependant, le pourcentage de O-C-O reste inchangé au cours du traitement plasma, ce qui signifie que les liaisons glycosidiques ne sont pas affectées, mais que les groupements OH sont remplacés par d'autres fonctions.

Le plasma d'azote a conduit à l'incorporation de nouvelles fonctions à la surface de NCC, mais seulement pour 100 minutes de traitement. Les énergies de liaison à 400 et 401 eV sont attribuées aux amides, lactames et nitriles selon les données publiées dans la littérature<sup>195</sup>.

Par rapport au ratio atomique O/C (O1s/C1s total) de NCC non traités (0.74), le ratio O/C de NCC traités par le plasma d'azote est de 0.80 pour 100 minutes de traitement, confirmant un mécanisme d'oxydation ou la présence des composés non-cellulosiques à la surface de NCC. L'identification des espèces étant difficile à cette étape, une étude au niveau moléculaire a été réalisée sur le glucose, dans les mêmes conditions opératoires.

### 1.1.2. Le traitement du glucose

Comme dans le chapitre précédent (traitements sous air et sous oxygène), la concentration du glucose a été fixée à 20 g.L<sup>-1</sup> et les autres conditions opératoires utilisées pour le traitement sous plasma d'azote de NCC ont été préservées.

Le traitement du glucose par un plasma d'azote a été évalué dans un premier temps, par analyse FT-IR. Plusieurs modifications ont été enregistrées dans les deux régions du spectre IR : la première région, de 4000 à 2000 cm<sup>-1</sup> (**Figure 86**) et la deuxième région, de 2000 à 650 cm<sup>-1</sup> (**Figure 87**). Si dans le cas de l'air les modifications du glucose n'ont été visibles qu'à un temps de traitement de 100 minutes, dans le cas du plasma d'azote les modifications sur le spectre FT-IR sont visibles dès 10 minutes de traitement.

Dans la première région du spectre, les bandes de vibration des OH et des CH du glucose non traité se trouvent à ~3330 cm<sup>-1</sup> et 2880 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Après traitement plasma, le glucose est modifié et deux modifications sont visibles sur le spectre : tout d'abord, la présence d'une nouvelle bande de vibration à 3665 cm<sup>-1</sup>, qui pourrait être attribuée à la vibration d'un groupement OH (libres)<sup>199</sup>.

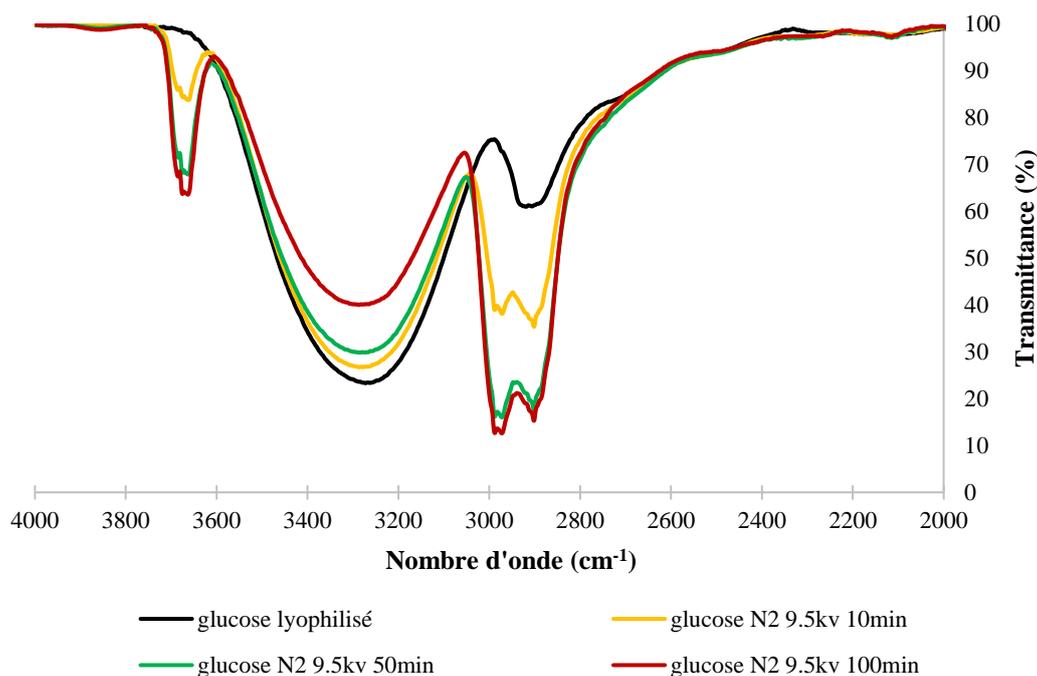


Figure 86: Spectre FT-IR (région 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) du glucose avant et après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

Une deuxième modification est visible au niveau de la bande CH, où un doublet est présent entre 2990 et 2880  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant la présence des CH aliphatiques.

Les modifications dans la deuxième région du spectre (**Figure 87**) se traduisent par la présence de nouvelles bandes de vibration à 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1430-1340  $\text{cm}^{-1}$  et à 1280-1200  $\text{cm}^{-1}$ . A 50 et 100 minutes, un shift et un élargissement de la bande C=O (1690  $\text{cm}^{-1}$ ) à 1735  $\text{cm}^{-1}$  est observé, bande identique à celle des NCC (**Figure 85**).

Selon les résultats de la littérature<sup>171,187</sup>, la bande à 1690  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'une élongation de la bande C=O d'une amide primaire (avec un seul groupe R-C=O lié à l'azote). Cependant, les autres bandes caractéristiques, comme l'élongation NH à 3360-3340  $\text{cm}^{-1}$ , l'élongation symétrique NH à 3190-3170  $\text{cm}^{-1}$  et  $\text{NH}_2$  bending à 1650-1620  $\text{cm}^{-1}$  sont absentes.

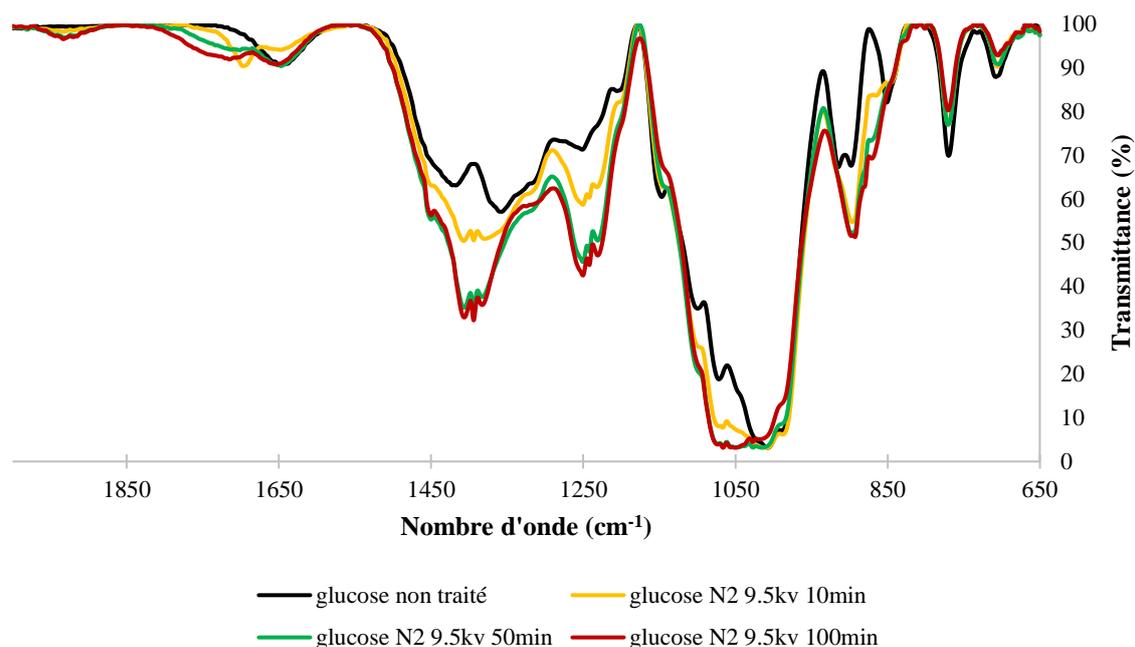


Figure 87: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) du glucose avant et après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

De plus, des modifications importantes ont lieu au niveau de la bande à  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , où se trouvent les vibrations CO et CC et au niveau de la bande à  $915 \text{ cm}^{-1}$  où se trouvent les vibrations CO, CCH et des vibrations du cycle pyranose<sup>165</sup>, indiquant des modifications au niveau du cycle.

Une comparaison effectuée entre le spectre IR du glucose traité par le plasma d'azote et les spectres de l'acide gluconique et du gluconolactone non traités par plasma a montré que les spectres sont quasi-identiques dans la région  $4000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 88**).

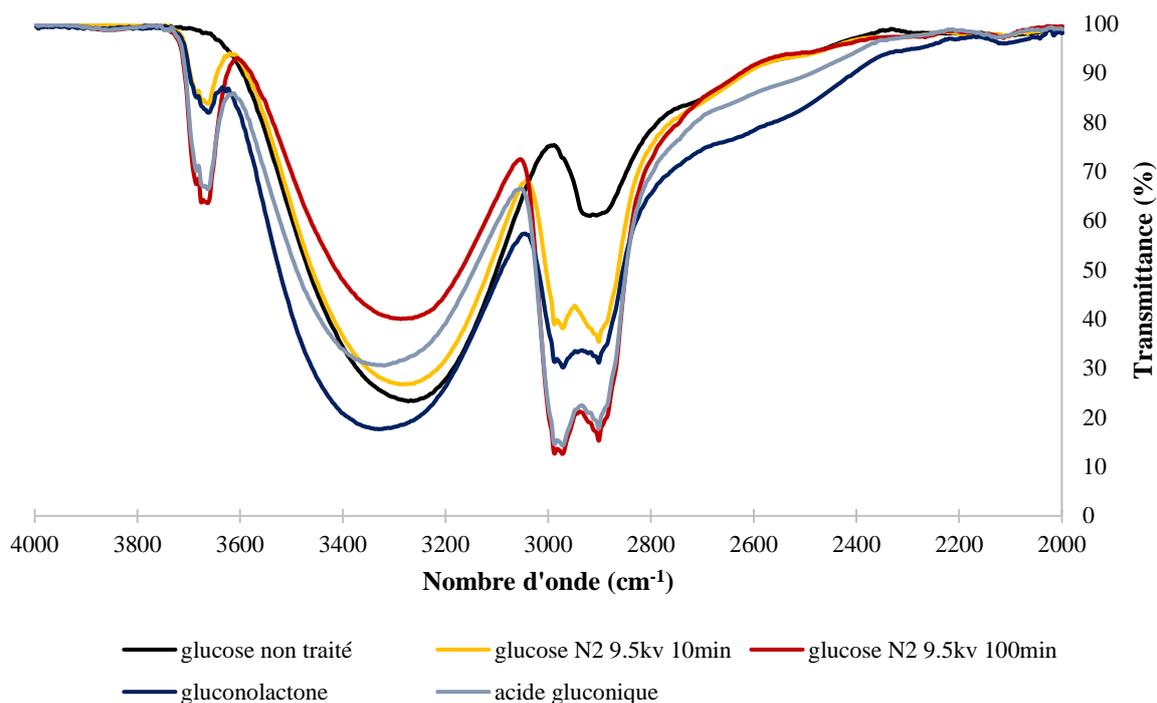


Figure 88: Spectre FT-IR (région 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) du glucose après 10 et 100 minutes de traitement sous plasma d'azote, gluconolactone et acide gluconique non traités

Des similarités sont aussi présentes dans la deuxième région du spectre, de 2000 à 650  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 89**), confirmant l'oxydation du glucose par le plasma d'azote et la formation de l'acide gluconique et du gluconolactone.

Les bandes carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ) sont présentes sur les spectres du glucose traité par le plasma d'azote pendant 10 et 100 minutes mais elles ont une faible intensité par rapport aux mêmes bandes sur les spectres IR du gluconolactone et de l'acide gluconique.

Les spectres FT-IR se ressemblent presque à tous les nombres d'onde, à l'exception des bandes à 890  $\text{cm}^{-1}$  présentes sur les spectres du glucose traité par plasma qui présentent un décalage de +20  $\text{cm}^{-1}$  par rapport aux bandes à 870  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres du gluconolactone et acide gluconique.

Une deuxième exception est représentée par un autre décalage, mais cette fois-ci vers un nombre d'onde plus bas : la bande à 770  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du glucose traité par plasma présente un décalage de -30  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à la bande à 800  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres IR de l'acide gluconique et du gluconolactone. La présence de la bande à 770  $\text{cm}^{-1}$  est aussi présente sur le spectre du glucose non traité (**Figure 87**), confirmant la présence du glucose après le traitement

plasma, indiquant que seulement une partie de glucose est convertie en acide gluconique et gluconolactone.

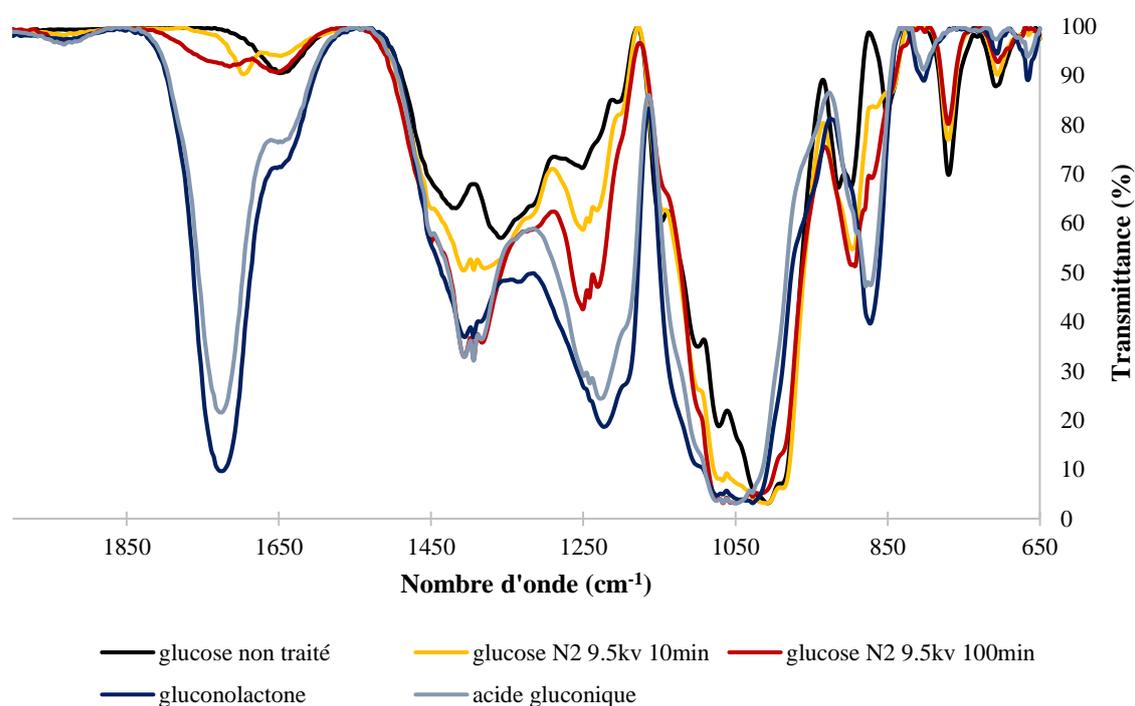


Figure 89: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) du glucose après 10 et 100 minutes de traitement sous plasma d'azote, gluconolactone et acide gluconique non traités

Les résultats de l'analyse FT-IR ont été confirmés par analyse MS. Le suivi des oxydations du glucose après traitement plasma sous azote a mis en évidence la présence de deux espèces oxydées, l'acide gluconique et la gluconolactone, dès 10 minutes de traitement. Cependant, le glucose non traité reste l'espèce majoritaire, par rapport au plasma d'air, où, à 50 et 100 minutes, l'espèce majoritaire était l'acide gluconique.

Tableau 33: Oxydations du glucose après le traitement plasma sous  $\text{N}_2$

Espèces	$m/z^{12}$	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	179,05	x	x	x	x
[M (+1.O)-H]-	195,04		x	x	x
[M(-2.H)-H]-	177,03		x	x	x

<sup>12</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 33** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

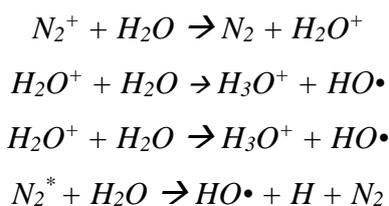
L'évolution des degrés de polymérisation a été également suivie par MS. Le **Tableau 34** montre la présence de degrés de polymérisation de 3 et 4 après le traitement plasma sous azote, mais seulement pour le glucose traité pendant 100 minutes.

Tableau 34: Polymérisation du glucose après traitement plasma sous  $N_2$

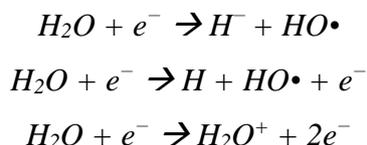
Espèces	m/z <sup>13</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[DP1+Na] <sup>+</sup>	203,05	x	x	x	x
[DP2+Na] <sup>+</sup>	365,10	x	x	x	x
[DP3+Na] <sup>+</sup>	527,15				x
[DP4+Na] <sup>+</sup>	689,20				x

Les analyses IR et MS montrent que de la même manière que sous air et sous oxygène, le glucose est oxydé en lactone et acide. La polymérisation induite par le plasma à 100 minutes de traitement entraîne un changement au niveau de la bande C=O, qui se traduit par l'élargissement de la bande. La bande bien définie à  $1690\text{ cm}^{-1}$  à 10 minutes de traitement est perdue pour une forme plus étendue à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , à 50 et 100 minutes de traitement, visible aussi sur le spectre IR de NCC. A part la bande de vibration à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , aucune autre modification n'a été observée sur le spectre IR des NCC, du fait de leur stabilité réactionnelle par rapport au glucose, où les étapes de conversion en acide et lactone sont visibles.

L'oxydation ayant lieu sous le plasma d'azote pourrait être expliquée par la dissolution des espèces azotées (formées dans la phase gaz) dans l'eau, selon les réactions :



De plus, une attaque des électrons est également envisagée :



<sup>13</sup> Le suivi de la polymérisation du glucose a été effectué en adduit de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 34** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles.

Dans les deux cas, les radicaux HO• sont formés à partir de l'eau, ce qui explique pourquoi l'oxydation sous plasma d'azote est moins efficace par rapport aux plasmas d'air et d'oxygène, où la concentration des espèces oxydantes est beaucoup plus élevée du fait de leur formation directement dans la phase gaz du plasma.

Néanmoins, les résultats montrent que les espèces azotées jouent un rôle majeur dans la réaction de polymérisation. Il semblerait qu'une partie de la réactivité provienne de l'énergie apportée par les électrons, mais aussi des espèces excitées azotées (considérées comme réservoir d'énergie), qui transfèrent leur énergie pour produire des radicaux.

La polymérisation par les radicaux est bien connue dans une autre technique d'activation non-conventionnelle, la sonochimie<sup>200,201</sup>. Il a été montré que l'attaque par les radicaux pour la polymérisation du glucose par les ultrasons, se fait de manière presque aléatoire, avec une légère préférence pour le C1-H (étant le plus faiblement lié) et le C6-H, qui porte deux atomes d'hydrogène<sup>202</sup>. Cependant, la production de radicaux dans un plasma d'azote reste moins importante que dans le cas de l'air et par conséquent, la réaction a lieu moins vite et les étapes sont bien visibles par IR.

### 1.1.3. Le traitement du cellobiose

Comme dans le cas du glucose, deux bandes C=O peuvent être observées sur le spectre du cellobiose traité par le plasma d'azote (**Figure 90**).

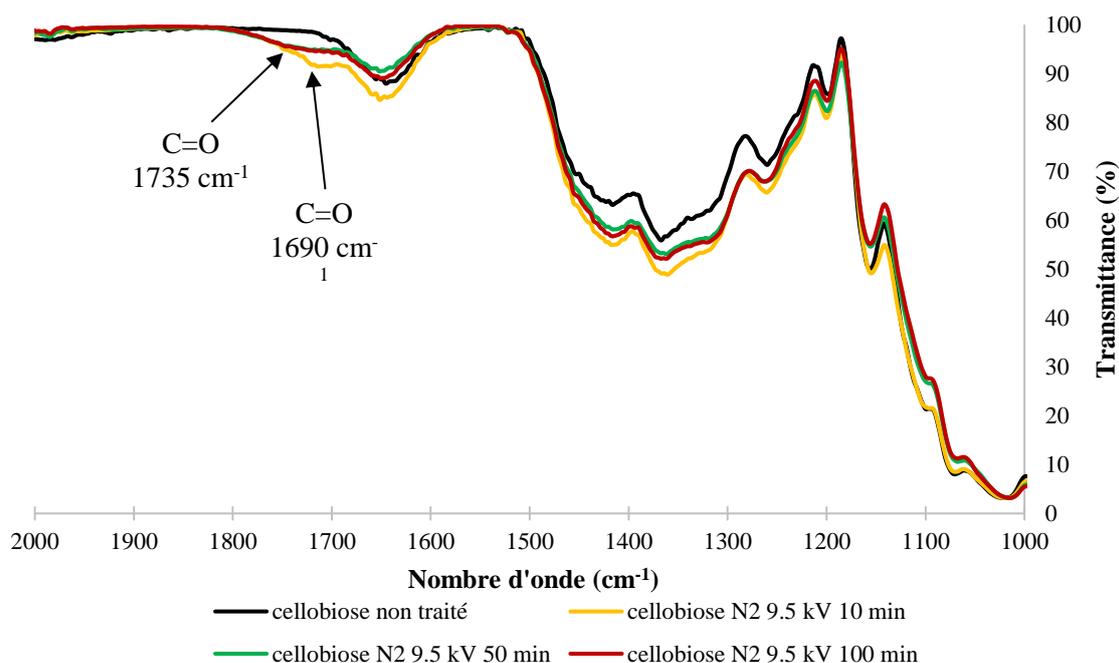


Figure 90: Spectre FT-IR (région 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) du cellobiose avant et après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

A 10 minutes de traitement, la première bande carbonyle est présente à  $1690 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du cellobiose, mais elle n'est pas très bien définie par rapport à la bande observée dans le cas du glucose. A 50 et 100 minutes de traitement la bande à  $1690 \text{ cm}^{-1}$  est moins intense, ensuite perdue en faveur de la bande à  $1735 \text{ cm}^{-1}$ .

Le suivi des oxydations par analyse MS a détecté la présence de la même espèce (probablement l'acide cellobionique) que dans le cas de l'air, avec une masse molaire de  $358 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les résultats (**Tableau 35**) montrent que le cellobiose non traité reste majoritaire dans l'échantillon.

Tableau 35: Oxydation du cellobiose après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

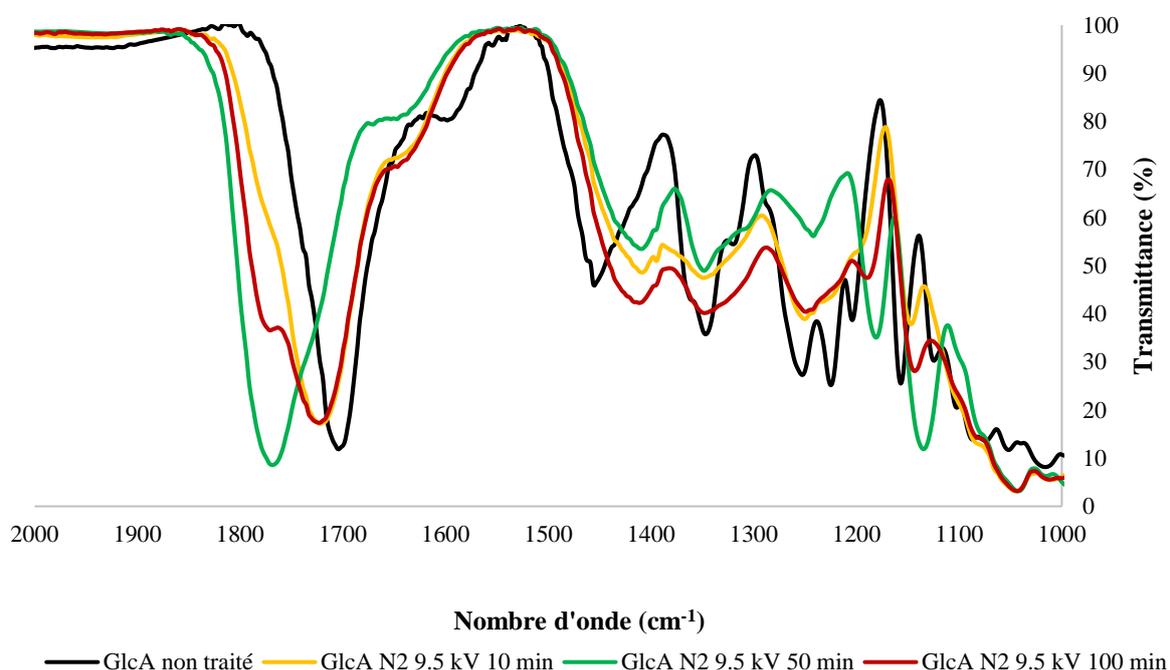
Espèces	$m/z^{14}$	0 min	10 min	50 min	100 min
[M+Cl]-	377,09	x	x	x	x
[M (+1.O)-H]-	357,11			x	x

Du point de vue de la polymérisation, l'espèce DP3 a été détectée dans tous les échantillons (cellobiose non traité compris). De la même manière que pour le glucose, le traitement par plasma d'azote est peu réactif pour la modification des matériaux considérés dans cette étude.

<sup>14</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 35** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

### 1.1.4. Le traitement de l'acide glucuronique

Le traitement sous plasma d'azote de l'acide glucuronique a conduit, comme dans les cas de l'air et de l'oxygène, à des multiples modifications sur les spectres FT-IR. Pour la comparaison avec le traitement sous air, une seule région (**Figure 91**) a été choisie pour analyse. En effet, les modifications dans les autres régions des spectres IR ( $4000-2000\text{ cm}^{-1}$  et  $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ) sont similaires à celles observées dans le cas d'un traitement sous air, mais à un moindre degré de modification, la cinétique de réaction sous plasma d'azote étant moins importante que celle sous air.



*Figure 91: Spectre FT-IR (région  $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ ) de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous  $N_2$*

La bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  présente des modifications importantes commençant par un décalage à  $1720\text{ cm}^{-1}$  à 10 minutes, suivi d'un second décalage à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , pour enfin revenir au même nombre d'onde à  $1720\text{ cm}^{-1}$ , combinée avec une deuxième bande à  $1770\text{ cm}^{-1}$  de plus faible intensité. Pour rappel, dans le cas de l'air, la bande de vibration située à  $1700\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'acide glucuronique non traité était divisée en deux bandes différentes dès 10 minutes de traitement.

Les différences induites selon la nature des gaz a été observée également par analyse MS au niveau des oxydations (**Tableau 36**) et des polymérisations (**Tableau 37**).

Si dans le cas de l'air l'espèce oxydée majoritaire M(-2.H) était présente pour 50 et 100 minutes, dans le cas de l'azote cette espèce n'est présente que pour 100 minutes de traitement.

Tableau 36: Suivi des oxydations de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous N<sub>2</sub>

Espèces	m/z <sup>15</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[M-H]-	193,03	x	x	x	x
[M (+1.O)-H]-	209,03				x
[M(-2.H)-H]-	191,02				x

Tableau 37: Suivi de la polymérisation de l'acide glucuronique avant et après traitement plasma sous N<sub>2</sub>

Espèces	m/z <sup>16</sup>	0 min	10 min	50 min	100 min
[1.GlcA+Na]+	217,03	x	x	x	x
[2.GlcA+Na]+	365,10	x	x	x	x
[1.(GlcA-H <sub>2</sub> O)+Na]+	199,02	x	x	x	x
[2.(GlcA-H <sub>2</sub> O)+Na]+	357,05		x	x	x
[3.(GlcA-H <sub>2</sub> O)+Na]+	512,07				x

Comme dans le cas de l'air, c'est la forme déshydratée qui polymérise. Cependant, la polymérisation se fait jusqu'au DP3 (DP4 dans le cas de l'air). La forme majoritaire est le DP2 de l'acide glucuronique hydraté, par rapport au plasma d'air où la forme majoritaire était le DP2 de l'acide glucuronique déshydraté.

Les résultats obtenus, suite à l'étude de la réactivité du plasma d'azote sur les NCC, ont montré que pour un temps de traitement de 100 minutes des groupements azotés sont introduits à la surface des NCC (conformément aux résultats de l'analyse XPS), du fait de la présence des multiples OH à la surface des nanocristaux. Dans le cas du cellobiose, glucose et acide glucuronique la réactivité est différente, car des réactions d'oxydation et de polymérisation ont lieu, comme observé dans le cas de l'air. Cependant, ces modifications sont en moindre mesure par rapport au plasma d'air, ce qui met en avant l'importance de la présence des espèces oxydantes dans la phase gaz du plasma. Ce comportement, dépendant de la nature des gaz, pourrait être mis en lien avec les réactions ayant lieu dans les deux différents plasma : dans le

<sup>15</sup> Le suivi des oxydations a été effectué en mode négatif. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 36** présentent une différence de -1 par rapport aux masses molaires réelles.

<sup>16</sup> Le suivi de la polymérisation de l'acide glucuronique a été effectué en adduit de sodium. Pour cette raison, les masses molaires présentées dans le **Tableau 37** présentent une différence de +23 par rapport aux masses molaires réelles.

plasma d'air, la présence de l'oxygène favorise la formation dans la phase gaz de certaines espèces, dès l'enclenchement de la décharge (par exemple, formation de  $N_xO_y$  qui par solvation vont conduire à la formation de  $HNO_{2\text{ aq}}$ ,  $HNO_{3\text{ aq}}$ ,  $HOONO_{\text{ aq}}$ , etc.). Dans le plasma d'azote, plusieurs étapes sont nécessaires pour la formation de RNS stables (par exemple  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  et  $HNO_3$ ), qui impliquent la solvation des espèces azotées et plusieurs réactions de recombinaison, comme il a été discuté dans le Chapitre I. La formation plus lente des espèces sous le plasma d'azote, a été confirmée par des mesures de pH, et de concentration des  $NO_3^-$  (**Tableau 38**).

Tableau 38: Concentration (en  $mg.L^{-1}$ ) de  $NO_3^-$  et pH en fonction du temps de traitement plasma sous  $N_2$

Temps de traitement (min)	10	50	100
Concentration $NO_3^-$ ( $mg.L^{-1}$ )	50-100	250-500	>500
pH	6.5	5.5	3

Si dans le cas de l'air la concentration de  $NO_3^-$  dépassait  $500\text{ mg.L}^{-1}$  à 20 minutes de traitement, dans le cas de l'azote cette concentration est dépassée au-delà de 50 minutes de traitement. Concernant la concentration de  $NO_2^-$ , dans le cas de l'air la concentration était inférieure à  $10\text{ mg.L}^{-1}$  à 5 minutes de traitement, tandis que dans le cas de l'azote, 10 minutes sont nécessaires pour atteindre une concentration inférieure à  $5\text{ mg.L}^{-1}$ . Le pH de NCC traités sous un plasma d'air a atteint une valeur de 1.5 après 20 minutes de traitement. Dans le cas de l'azote, le plus bas pH obtenu a été de 3, et cela pour 100 minutes de traitement, confirmant la formation d'espèces azotées responsables de l'acidité.

## 1.2. Le plasma de $NH_3$

L'utilisation de l'ammoniac repose sur sa capacité à créer des radicaux  $\bullet NH_2$  (amidogène) par perte d'un atome d'hydrogène dans la phase gaz du plasma. La réactivité de ces espèces radicalaires augmente considérablement le potentiel de modification de la surface de NCC avec des groupements fonctionnels azotés.

Quelques exemples de l'utilisation d'un plasma d'ammoniac pour la modification de surface de la cellulose incluent la fonctionnalisation amino de la surface de la cellulose (décharge à barrière diélectrique en phase gaz sous air et sous ammoniac/azote)<sup>116</sup> et de la surface du triacétate de cellulose (plasma radio fréquence en phase gaz, sous ammoniac)<sup>203</sup>.

### 1.2.1. Mélange NH<sub>3</sub>-Ar

Pour le traitement sous un plasma d'ammoniac, un mélange NH<sub>3</sub>-Ar (10%-90%) a été utilisé à un débit de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Les autres conditions expérimentales (fréquence, tension, temps de traitement et volume et NCC 5 g.L<sup>-1</sup> dans l'eau) sont identiques aux précédentes.

Il est admis dans la littérature une formation prédominante de radicaux libres •NH dans les plasma •NH<sub>3</sub><sup>204</sup>. En comparant les énergies de liaison et les enthalpies de formation de radicaux libres de certaines espèces de N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, l'énergie de liaison des liaisons NH de l'ammoniac (4.66 eV) est nettement supérieure à celle d'autres espèces polyatomiques et que l'enthalpie de formation de NH (3.65 eV) est beaucoup plus élevée que celles des radicaux •NH<sub>2</sub> et •N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (1.91 et 2.52 eV). Cela indique qu'une énergie électronique moyenne élevée est nécessaire pour déclencher la dissociation de NH<sub>3</sub>. Ce niveau d'énergie, et les énergies électroniques moyennes (de 2 à 4 eV) de la majorité des environnements plasma froid sont trop intense pour la « survie » des espèces NH<sub>2</sub>.

La modification de NCC par un plasma d'ammoniac a été évaluée dans un premier temps au niveau de la transmittance. Les échantillons traités pendant 10, 50 et 100 minutes ont été analysés par UV-VIS à une longueur d'onde de 400 nm. Les histogrammes de la **Figure 92** montrent que la transmittance des échantillons diminue légèrement après traitement plasma sous ammoniac, allant de 83.37 % pour les NCC non traités à 68.71 % pour les NCC traités pendant 100 minutes.

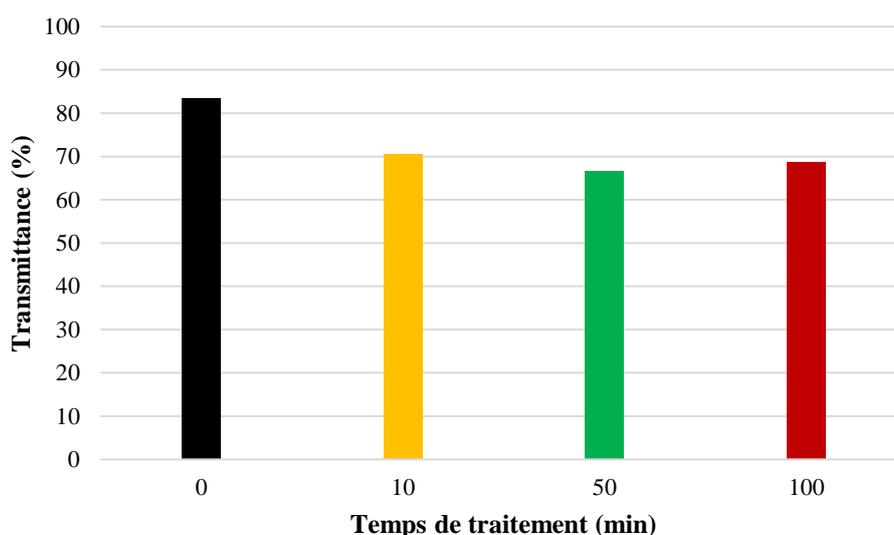


Figure 92: Transmittance (%) d'une suspension de NCC à 5 g.L<sup>-1</sup> en fonction du temps de traitement plasma sous NH<sub>3</sub>-Ar

L'analyse A4F-MALLS montre qu'aucune indication de l'agrégation n'est enregistrée (**Figure 93**). Le profil de la distribution des masses molaires est le même pour tous les temps de traitement, indiquant que le traitement plasma ne conduit pas à une agrégation de NCC.

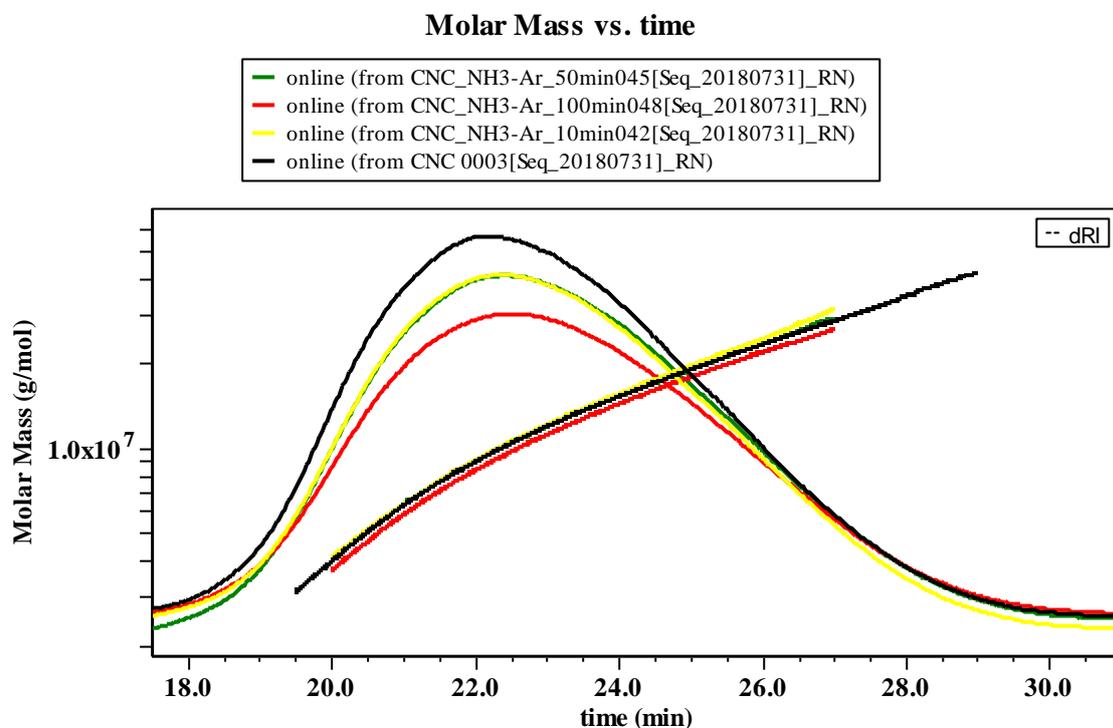


Figure 93: Distribution des masses molaires des NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{NH}_3\text{-Ar}$

L'analyse IR a mis en évidence deux changements importants dans la région  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 94**). D'abord, une diminution de l'intensité de la bande de vibration des OH ( $3335\text{ cm}^{-1}$ ) peut être observée en fonction du temps de traitement plasma. On observe aussi la diminution de la bande de vibration attribuée aux OH de l'eau adsorbée ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), et pour l'échantillon traité pendant 100 minutes, la présence d'une nouvelle bande de vibration des OH située à  $3670\text{ cm}^{-1}$ .

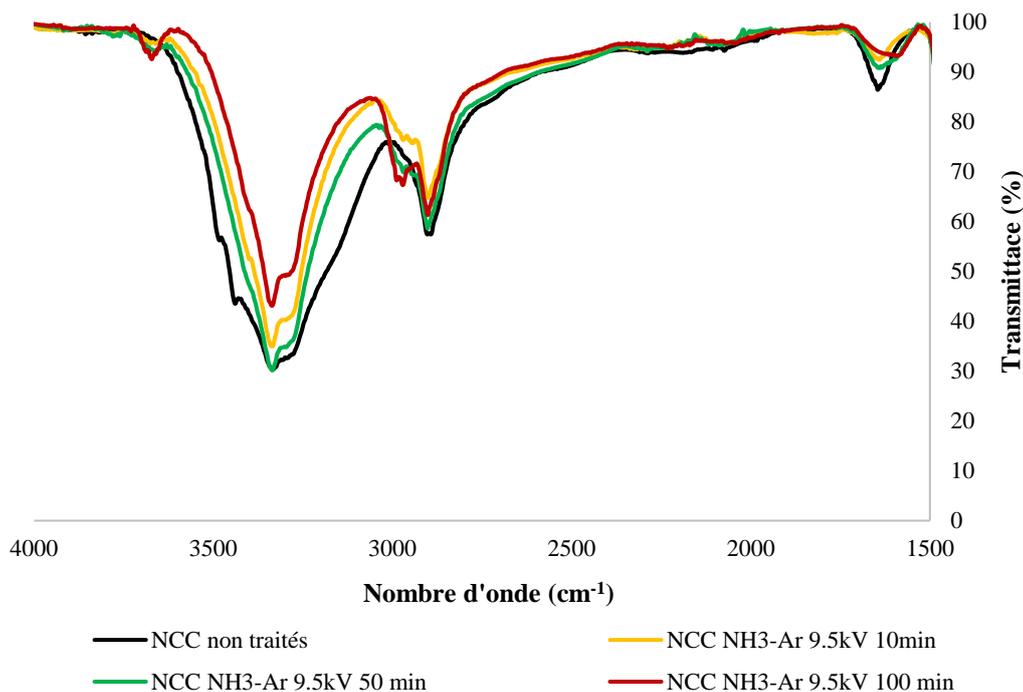


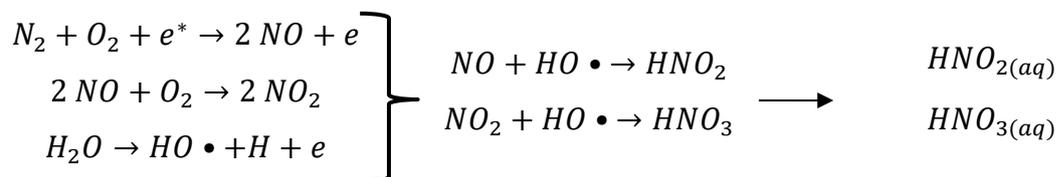
Figure 94: Spectre FT-IR (région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar}$

L'intensité de la bande de vibration des CH ( $2900 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue également avec le temps de traitement et la présence d'une nouvelle bande de vibration (caractéristique aussi des CH) à  $2970 \text{ cm}^{-1}$  peut être observée pour les NCC traités pendant 100 minutes. A ce temps de traitement, le décalage de la bande de vibration de l'eau adsorbée ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) est également observé. Cette bande est décalée à une longueur d'onde de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , où généralement se trouvent les vibrations des molécules  $\text{NO}_2$ . En effet, la présence des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  a été mise en évidence à l'aide des bandelettes de quantification. Les concentrations détectées pour les deux espèces sont présentées dans le **Tableau 39**.

Tableau 39: Concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  après traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar}$

Temps de traitement plasma (min)	10	50	100
Concentration $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	10-25	10-25	10-25
Concentration $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	5-10	10-20	20-40

La concentration de  $\text{NO}_3^-$  reste stable avec le temps de traitement plasma et seule la concentration de  $\text{NO}_2^-$  enregistre une augmentation en fonction du temps de traitement. De nombreuses publications font référence à la présence des  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  en solution après un traitement par plasma. La présence de ces espèces provient des acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  générés par la décharge et conduit à l'acidification du liquide<sup>128</sup> :



### 1.2.2. Mélange $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$

L'oxygène a été ajouté au mélange gazeux (débit constant de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec un ratio 50/50 de  $\text{NH}_3\text{-Ar/O}_2$  afin d'évaluer l'impact de l'oxygène sur la réactivité. L'ajout d'oxygène dans la phase gaz conduit également à de nombreuses modifications. Les NCC traités en présence d'oxygène changent de transmittance (UV-Vis à 400 nm) après le traitement plasma (**Figure 95**) et ce phénomène est plus accentué avec le temps de traitement.

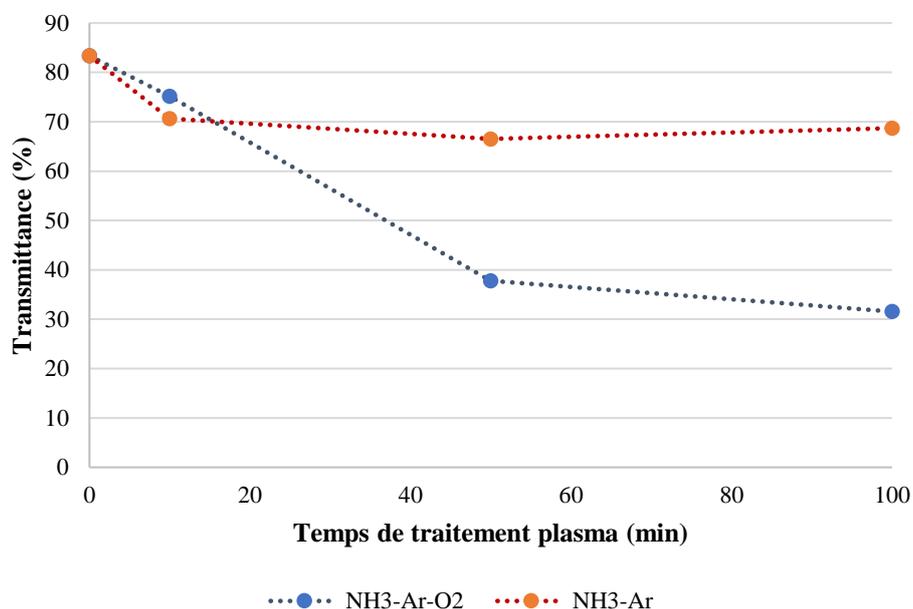


Figure 95: Transmittance (%) de NCC en fonction du temps de traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  et sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$

Dans le cas du mélange simple  $\text{NH}_3\text{-Ar}$ , les valeurs de la transmittance enregistrent une légère diminution après le traitement plasma et sont stables en fonction du temps de traitement. Dans le cas de l'ajout d'oxygène à la décharge, la transmittance de NCC diminue après le traitement

plasma et ce phénomène est accentué avec le temps de traitement. Les espèces oxydantes semblent être responsables de l'aggrégation des particules. Cependant, dans le cas du traitement sous oxygène seul (Chapitre IV), la transmittance des NCC n'a pas enregistré une différence notable après le traitement plasma. Il est alors évident que des espèces beaucoup plus réactives sont générées dans une décharge  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$ , que dans le cas du mélange simple  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  ou dans le cas de  $\text{l'O}_2$ .

Après lyophilisation, les NCC ont été analysés par IR. Les spectres FT-IR ont été séparés en deux régions : la première région, de  $4000$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 96**) et la deuxième région, de  $1500$  à  $650\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 97**).

Dans la première région du spectre, la bande des OH est décalée de  $3335\text{ cm}^{-1}$  à un nombre d'onde de  $3245\text{ cm}^{-1}$ , indiquant que des modifications ont eu lieu au niveau du réseau des liaisons hydrogène. Une nouvelle bande est présente à  $3060\text{ cm}^{-1}$  et elle se superpose avec une partie de la bande de vibration des OH et avec une partie de la bande de vibration des CH à  $2890\text{ cm}^{-1}$ . La présence de cette bande à ce nombre d'onde est attribuée aux vibrations NH d'une amide secondaire, mais les autres bandes caractéristiques<sup>171</sup> (élongation NH à  $3300\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ , les déformation NH et élongation CN à  $1560\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ ) sont absentes. L'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )<sup>205</sup> présente deux bandes de vibration à  $3300\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  et à  $1430\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  et pourrait correspondre à cette nouvelle bande.

La bande de vibration attribuée à l'eau adsorbée ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) reste inchangée pour 10 minutes de traitement plasma, mais son intensité diminue à partir de 50 minutes de traitement plasma. Une nouvelle bande pourrait être attribuée à un groupement carbonyle, C=O, est présente sur le spectre, à un nombre d'onde de  $1755\text{ cm}^{-1}$ .

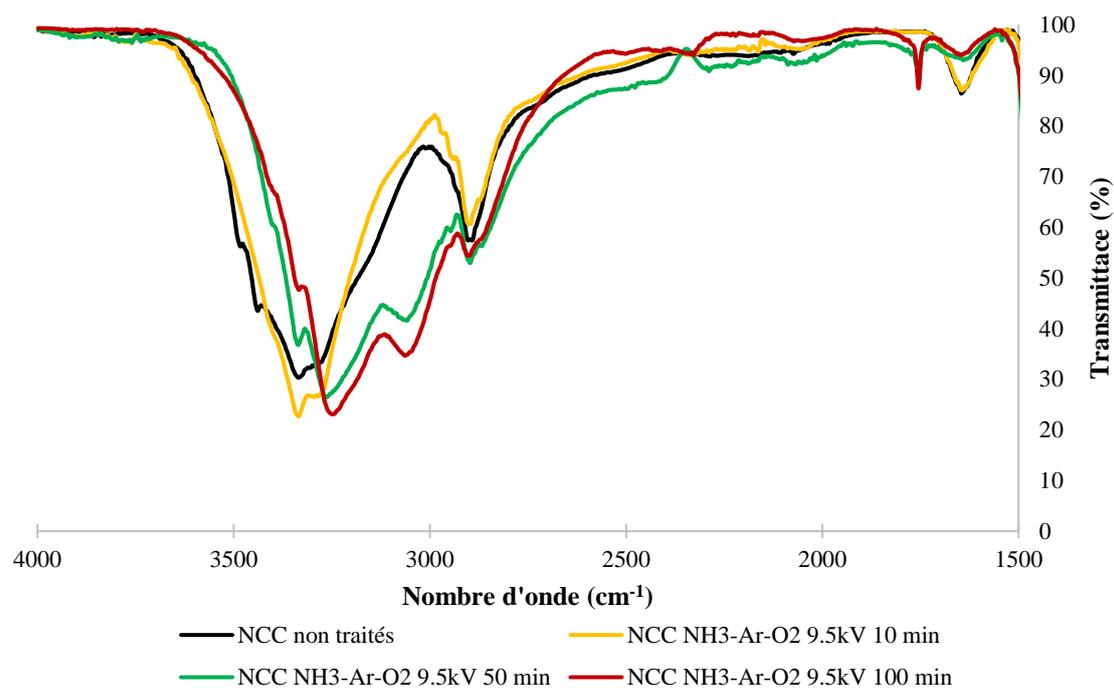


Figure 96: Spectre FT-IR (région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$

**Figure 97**, la région des bandes de vibration de 1500 à 1210  $\text{cm}^{-1}$  présente deux nouvelles bandes, une située entre 1420  $\text{cm}^{-1}$  et 1390  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations de l'ion ammonium<sup>205</sup> et l'autre située entre 1380 et 1210  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des composés azotés du type  $\text{NO}_2$ <sup>171,187,205</sup>. La bande de vibration située à 895  $\text{cm}^{-1}$  enregistre une diminution en intensité et à 50 et 100 minutes de traitement elle apparaît sous la forme d'un épaulement.

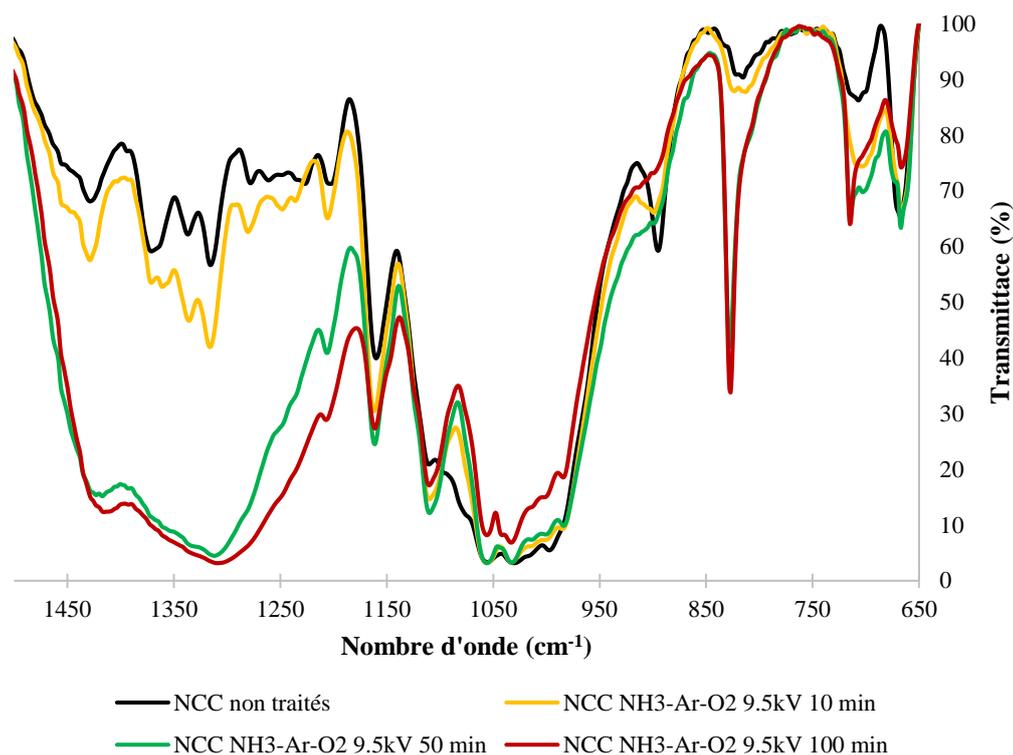


Figure 97: Spectre FT-IR (région  $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$

La bande à  $810\text{ cm}^{-1}$  est recouverte après 50 et 100 minutes de traitement par une nouvelle bande, bien définie, de vibration située à  $830\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de l'ion nitrate<sup>205</sup>. Une autre nouvelle bande est présente sur le spectre de NCC traités pendant 100 minutes et elle est située à un nombre d'onde de  $715\text{ cm}^{-1}$ , généralement attribuée à la vibration d'une amine secondaire<sup>171</sup>. Cependant, l'une des bandes de vibration spécifique des amines secondaires, à  $1615\text{ cm}^{-1}$ , est absente. L'attribution exacte de ces nouvelles bandes reste sensible. Certains composés sont caractérisés par la présence de bandes dans plusieurs régions, mais dans le cas présent il est impossible de séparer les bandes dans la région  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , ce qui rend difficile de confirmer/infirmier la présence de certains composés.

La distribution des masses molaires change en fonction du temps de traitement plasma (**Figure 99**) et se traduit par une augmentation de la masse molaire moyenne (**Figure 98**). La **Figure 99** montre qu'à 10 minutes les NCC traités ont le même profil de distribution des masses molaires que les NCC non traités. Après 50 minutes de traitement plasma, il y a un déplacement important du pic RI vers les grandes masses molaires avec un profil identique. La masse molaire moyenne des NCC augmente de  $13 \cdot 10^6$  à  $28 \cdot 10^6\text{ g.mol}^{-1}$ , laissant envisager une polymérisation /agrégation des NCC. Après 100 minutes de traitement, un signal plus ambigu est obtenu laissant supposer un mécanisme de dégradation et réarrangement important.

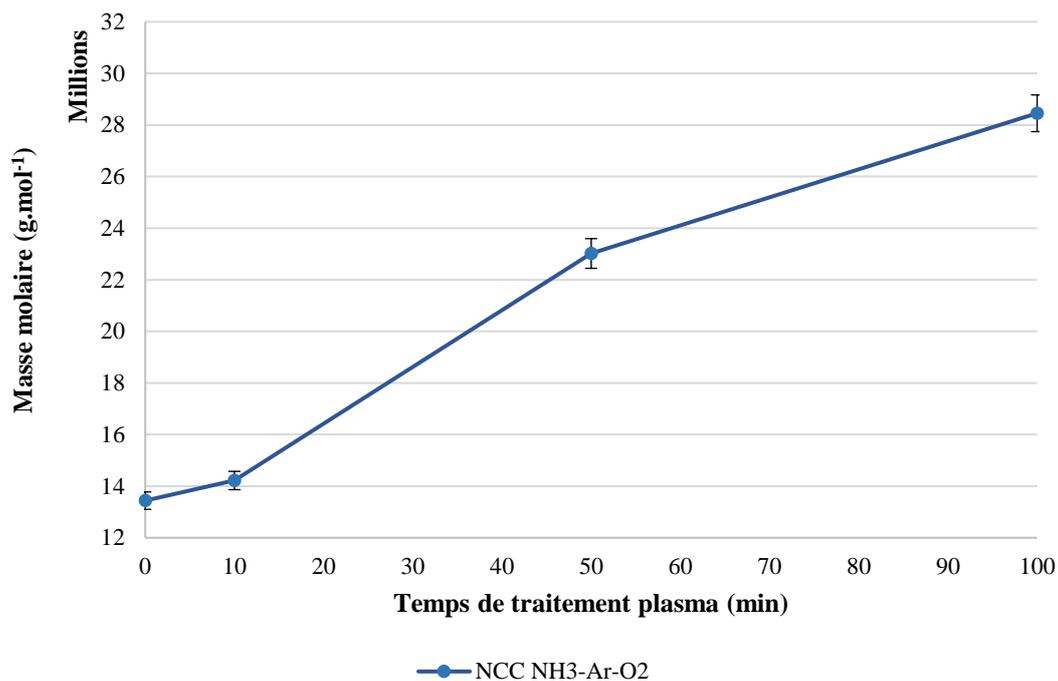


Figure 98: Masse molaire moyenne de NCC traités pendant 10, 50 et 100 minutes sous un plasma NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub>. Les barres d'erreur représentent une déviation standard calculée de 2%

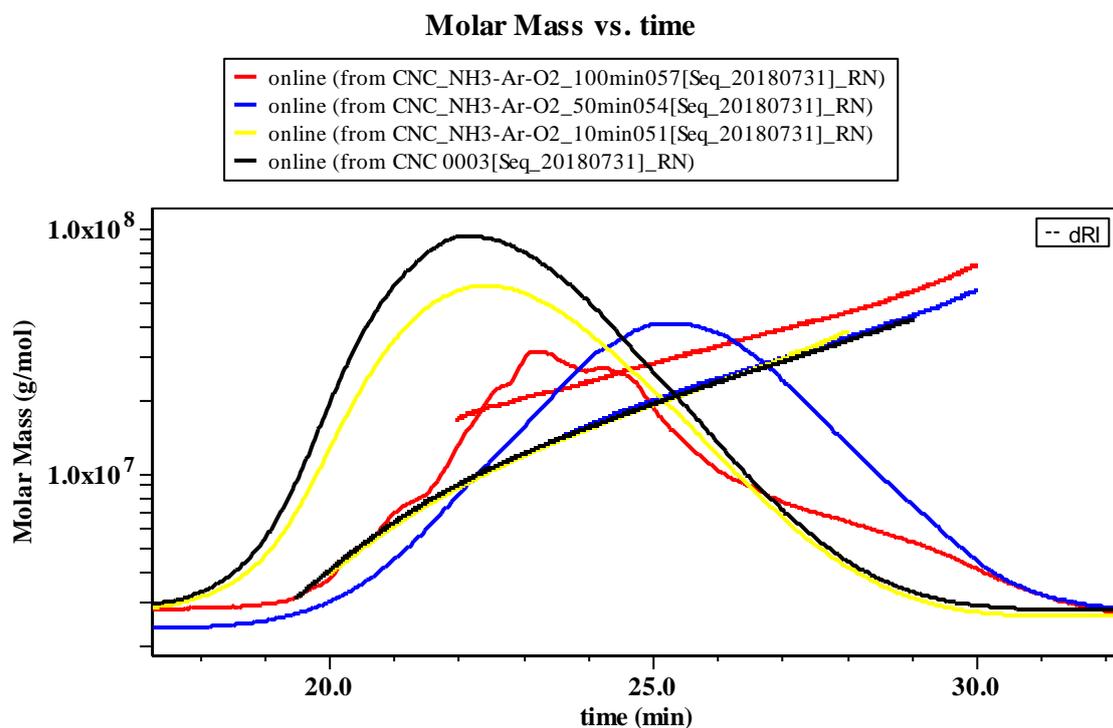


Figure 99: Distribution des masses molaires (en fonction du temps d'éluion) des NCC non traités et des NCC traités pendant 10, 50 et 100 minutes sous un plasma NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub>

La présence des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  a été également mise en évidence pour le mélange gazeux  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$ , à l'aide des bandelettes de quantification. Les concentrations détectées pour les deux espèces sont présentées dans le **Tableau 40**.

Tableau 40: Concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  après traitement plasma sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$

Temps de traitement plasma (min)	10	50	100
Concentration $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	50	Pas détectable	Pas détectable
Concentration $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	5-10	>80	>80

Dans le mélange sans oxygène, la concentration de  $\text{NO}_3^-$  reste stable au cours du traitement plasma, avec des valeurs comprises entre 10 et 25  $\text{mg.L}^{-1}$ . Dans le mélange avec oxygène, une concentration de 50  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  est détectée seulement pour 10 minutes de traitement. La concentration de  $\text{NO}_2^-$  devient supérieure à 80  $\text{mg.L}^{-1}$  à 50 minutes de traitement quand l'oxygène est présent dans la décharge, contrairement à 10-20  $\text{mg.L}^{-1}$  quand l'oxygène est absent.

La dissolution de l'ammoniac dans l'eau conduit à la formation de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). L'eau est dissociée en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Le  $\text{H}^+$  réagit avec  $\text{NH}_3$  pour former le  $\text{NH}_4^+$ . Ainsi,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  sont présents simultanément dans l'eau et peuvent réagir avec les espèces oxygénées créées dans la phase gaz du plasma, conduisant à des différentes modifications.

Dans le cas du mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  peu de modifications ont été observées sur les NCC après le traitement plasma : une légère diminution de la transparence dans le domaine visible, liée à la présence des différentes espèces formées dans l'eau et la présence de 3 nouvelles bandes sur le spectre FT-IR, liées aux changements électroniques dû à la formation, pendant le traitement, des ions  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et probablement d'autres espèces azotées. Cependant, l'utilisation du mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$  a conduit à des différences significatives par rapport au mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  et a mis en évidence le rôle important de l'oxygène dans les modifications. La présence de l'oxygène dans la décharge, conduit à une intensification de la réactivité. Les  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  formés lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau vont réagir avec les espèces oxygénées excitées, conduisant probablement à de plus nombreuses réactions de recombinaison. Il semblerait que l'ionisation de l'oxygène dans la phase gaz du plasma va

conduire à l'activation du solvant (l'eau et les espèces azotées dissoutes) qui va réagir ensuite au niveau de la surface de NCC. L'intérêt de la partie suivante se concentre sur l'influence du solvant dans la génération d'espèces actives et leurs réactivités sur les NCC.

## 2. NCC dispersés dans l'ammoniaque

Afin d'étudier l'influence de l'ammoniaque cette fois en phase liquide, les NCC ont été dispersés dans une solution aqueuse de 30 % d'ammoniaque ( $\text{NH}_{3\text{aq}}$ ), pour une concentration finale de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . Les traitements ont été effectués dans les mêmes conditions sous azote, air et oxygène (débit de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ ), à une fréquence de  $2000 \text{ Hz}$  et une tension de  $9.5 \text{ kV}$  pendant 10, 50 et 100 minutes.

### 2.1. Plasma d'azote et d'air

Dans le cas du traitement sous azote, aucune modification visuelle des suspensions de NCC n'a été observée. L'analyse FT-IR a mis en évidence une seule modification du spectre IR après traitement (**Figure 100**). Cette modification se traduit par la présence d'une nouvelle bande de vibration à  $1615 \text{ cm}^{-1}$ , à 50 minutes de traitement, pouvant être attribuée à un  $\text{NH}_2$  scissoring d'une amine primaire ou une déformation  $\text{NH}$  d'une amine secondaire. Cependant, les bandes de balancement  $\text{NH}_2$  (wagging) et torsion (twisting) caractéristiques de ces amines dans la région  $850\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  sont absentes.

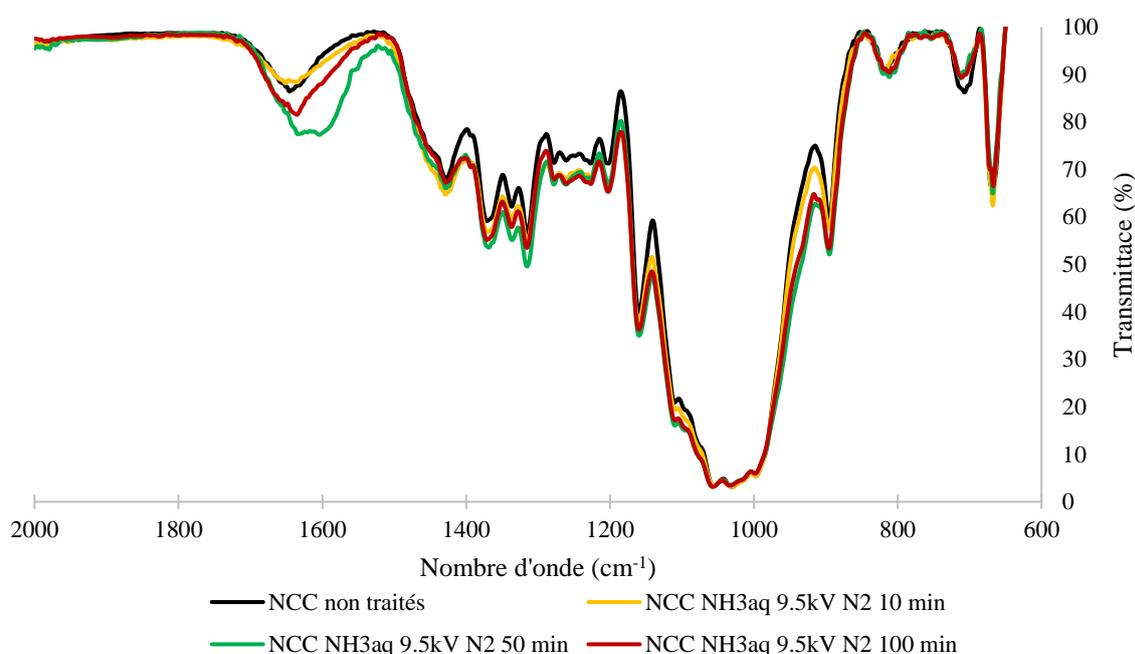
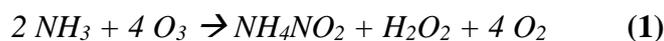


Figure 100: Spectre FT-IR (région  $2000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ) de NCC non traités et NCC dispersés dans  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  après traitement plasma sous  $\text{N}_2$

Dans le cas d'un plasma d'air, les spectres IR après traitement plasma de NCC dispersés dans une solution ammoniacale étaient identiques à ceux obtenus suite à l'analyse de nanocristaux traités sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$ .

Il a été rapporté dans la littérature<sup>206</sup> que la destruction de  $\text{NH}_3$  en présence d'air dans un plasma de décharge à barrière diélectrique dépend de deux mécanismes, à savoir a) l'élimination directe causée par la collision des électrons avec le  $\text{NH}_3$  et b) la réaction entre le  $\text{NH}_3$  et les radicaux en phase gazeuse. Cependant, la température a aussi un rôle important : à température ambiante le  $\text{NH}_3$  peut réagir avec l'ozone et donner lieu aux réactions (1) et (2) :



Un temps de traitement plus long conduit à l'attaque des molécules de  $\text{NH}_3$  par des électrons ou des radicaux. Au-delà de la température ambiante la formation des radicaux  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{N}\cdot$  et  $\text{H}\cdot$  peut avoir lieu et ces espèces peuvent également contribuer à la décomposition du  $\text{NH}_3$  et conduire à la formation des mêmes produits:



Afin d'identifier les espèces présentes à la surface après traitement plasma sous air, les NCC ont été analysés par XPS. Les pourcentages atomiques de chaque élément sont résumés dans le **Tableau 41**.

Le signal N1 détecté pour 50 et 100 minutes de traitement a été déconvolué en trois composants avec des contributions à 400, 401 et 407 eV. Le premier pic (400 eV) peut être attribué à un groupe amine  $-\text{NH}_2$  lié à la surface, aux liaisons  $\text{N-C=O}$ <sup>207</sup> ou à la présence des groupements  $\text{R-NO}$ <sup>196</sup> et le deuxième pic (401 eV) peut être attribué à un groupement amide  $-\text{CONH}_2$ . Il est supposé que les groupements amine ne peuvent pas être distingués dans les régions C1 et O1 en raison du chevauchement avec d'autres signaux<sup>116</sup>. En raison des valeurs d'énergie de liaison très proches des liaisons C-C (285 eV) et C-N (285.5 eV) la déconvolution d'une zone de pic plus large ne serait que spéculative<sup>204</sup>.

Tableau 41: Pourcentages atomiques obtenus par XPS de NCC avant et après traitement dans le  $\text{NH}_3$  aq sous air

Élément	Energie de liaison	Espèces	% Atomique		
			T0	T50	T100
C 1s	284.8	C-C, C-H	3.6	5.1	2.7
	286.5	C-O	41	39.3	39.5
	288	O-C-O	12.5	11.3	12
	289.5	O-C=O	0.7	0.6	0.7
C1s Total			57.8	56.3	54.9
O 1s	532		41.1	40.8	42.3
N 1s	400			0.4	0.4
	401			1	0.9
N 1s Total	407	$\text{NO}_3^-$		0.4	0.4
				1.8	1.7
S 2p	168.8	(3/2) $\text{SO}_4^{2-}$	0.3	0.3	0.3
	170	(1/2) $\text{SO}_4^{2-}$	0.2	0.2	0.2
S 2p Total			0.5	0.5	0.5
C-O/O-C-O			3.3	3.5	3.3

Afin d'étudier la stabilité des espèces identifiées à la surface de NCC, une dialyse a été effectuée sur l'échantillon T100 traité par plasma d'air pendant 20 et 40 minutes. Les échantillons ont ensuite été lyophilisés et analysés par infrarouge. L'analyse a montré qu'en fonction du temps de dialyse l'intensité, la position et la présence de certaines bandes sont modifiées. L'effet de la dialyse est très visible dans la région  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 101**), où la bande des OH, ayant enregistré un décalage pour 100 minutes de traitement, revient à sa position initiale après 40 minutes de dialyse.

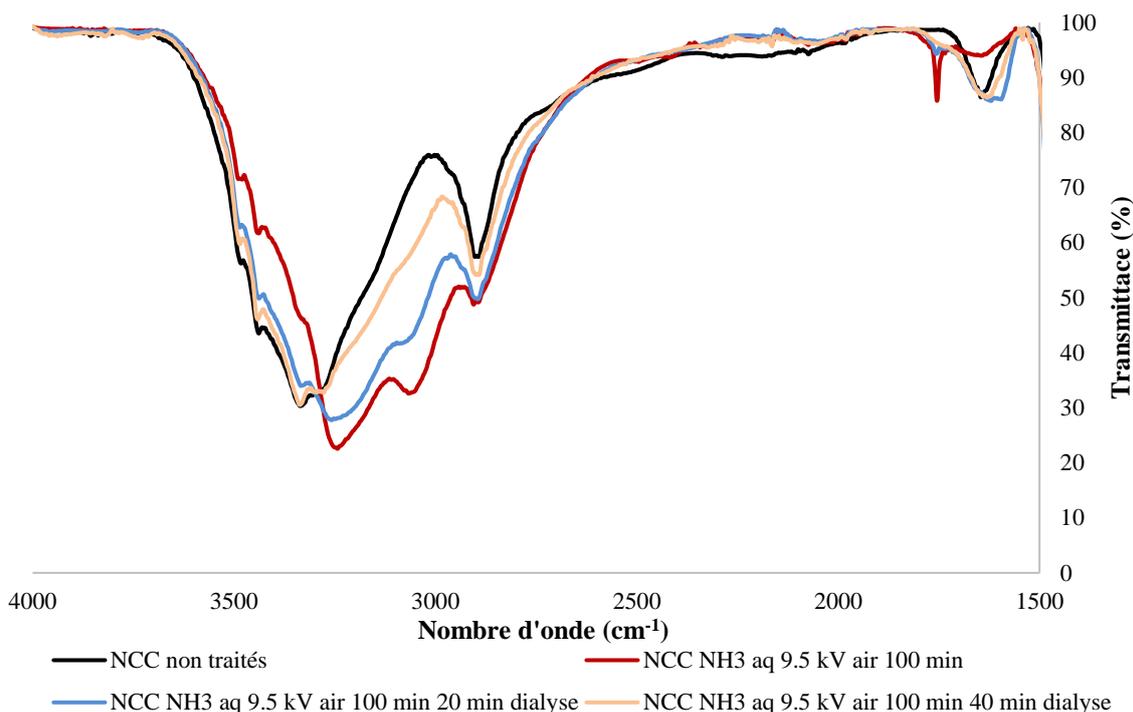


Figure 101: Spectre FT-IR (région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après dialyse

La bande à  $1755 \text{ cm}^{-1}$  disparaît suite à la dialyse, indépendamment du temps, indiquant qu'il s'agit d'une espèce adsorbée à la surface de NCC suite à l'étape de lyophilisation et non pas à une fonction carbonyle comme il a été supposé. Si dans le cas de NCC traités pendant 100 minutes la bande de vibration attribuée aux OH de l'eau adsorbée ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) avait une intensité très faible par rapport aux NCC non traités, après dialyse cette bande retrouve son intensité initiale.

Dans la région  $1500\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ , **Figure 102**, l'intensité des bandes diminue aussi avec le temps de dialyse. Les nouvelles bandes du spectre de l'échantillon traité pendant 100 minutes ne disparaissent pas complètement, laissant supposer une modification covalente des NCC avec des fonctions aminées.

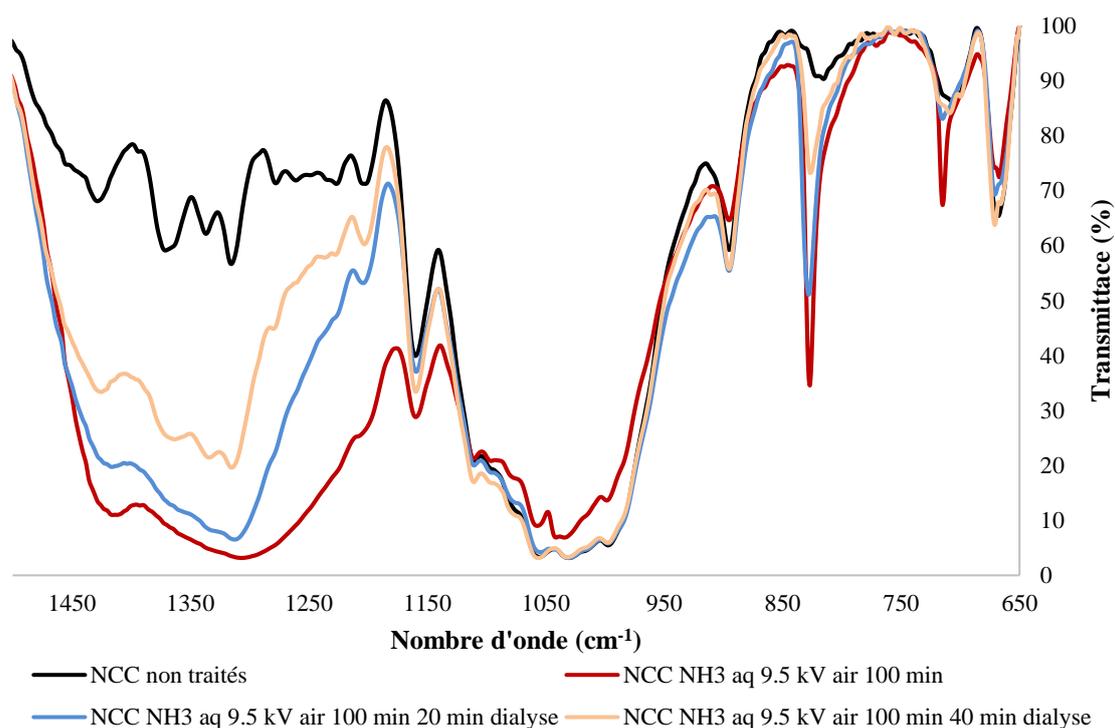


Figure 102: Spectre FT-IR (région 1500-650  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après dialyse

Cependant, les données publiées dans la littérature rapportent la fragmentation de ces molécules précurseurs<sup>196</sup> (ex : ammoniac, amines saturées et non saturées, etc.) du fait de leurs interactions avec les électrons du plasma et avec la multitude d'espèces chargées et neutres. Le bombardement de la surface du substrat par les espèces actives du plasma peut être accompagné par la formation de différents sites de réactivité qui vont induire d'autres réactions. Si la modification ciblée est l'amination, la multitude d'espèces pourrait conduire au greffage simultané d'autres groupements fonctionnels sur la surface de NCC, en plus des fonctions souhaitées.

Les résultats obtenus dans le cas du traitement plasma de NCC dispersés dans  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  et traités sous un plasma d'air sont identiques à ceux obtenus suite au traitement de NCC sous le mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$ . L'étape de dialyse a montré que certaines bandes sur le spectre IR ne disparaissent pas complètement, laissant supposer une modification covalente des NCC avec des fonctions azotées. Si dans le cas du mélange  $\text{NH}_3\text{-Ar-O}_2$  l'eau (avec les espèces formées suite à la dissolution du  $\text{NH}_3$ ) était activée par les espèces oxydantes formées suite à l'ionisation de l'oxygène, cette fois-ci c'est directement l'ammoniaque qui va être activé par les espèces oxydantes formées suite à l'ionisation de l'air.

## 2.2. Plasma d'oxygène

Pour une meilleure compréhension du rôle des espèces produites dans un plasma d'air, le traitement de NCC dispersés dans l'ammoniaque a été réalisé en présence d'un plasma d'oxygène. Les résultats ont montré que la présence de l'oxygène conduit à des modifications importantes. Dans le cas de la transmittance, une très forte diminution a pu être observée dans le domaine visible à 400 nm (**Figure 103**).

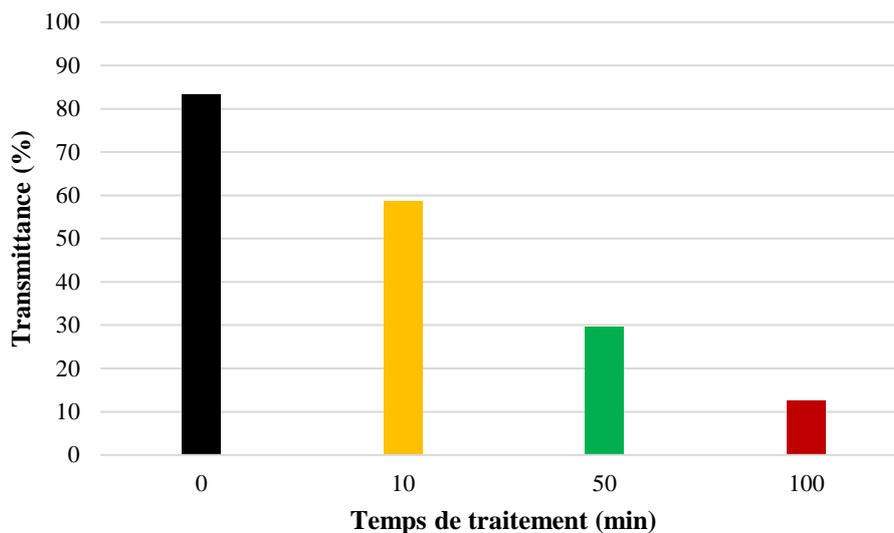


Figure 103: Transmittance (%) d'une suspension de NCC à 5 g.L<sup>-1</sup> dispersés dans le NH<sub>3 aq</sub> avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>

Pour le temps de traitement le plus long (100 minutes), les dispersions sont très opacifiées (**Figure 104**).



Figure 104: Photo NCC dispersés dans NH<sub>3 aq</sub> avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>

Après la lyophilisation des échantillons, l'analyse IR a mis en évidence exactement les mêmes modifications que dans le cas du traitement sous le plasma d'air. Par conséquent, l'oxygène détient le rôle majeur dans les modifications induites sur les NCC dispersés dans l'ammoniaque.

L'analyse XPS a confirmé la présence d'espèces azotées à la surface de NCC. Comme dans le cas du traitement sous un plasma d'air, le signal de N1 a été déconvolué en trois composants principaux, à 400, 401 et 407 eV. Les variations des pourcentages atomiques de chaque élément sont différentes de ceux obtenues pour les nanocristaux traités sous air (**Tableau 42**).

Tableau 42: Pourcentages atomiques obtenus par analyse XPS de NCC non traités et des NCC dispersés dans  $NH_{3aq}$  après traitement plasma sous  $O_2$

Élément	Eb	Espèces	% atomique		
			T0	T50 O <sub>2</sub>	T100 O <sub>2</sub>
C 1s	284.8	C-C, C-H	3.6	5.9	4.4
	286.5	C-O	41	37.3	38.1
	288	O-C-O	12.5	10.2	12.9
	289.5	O-C=O	0.7	0.4	0.4
<i>C1s Total</i>			57.8	53.8	55.8
O 1s	532		41.1	41.2	41.1
N 1s	400			0.7	0.4
	401			1.8	1.3
	407	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.4	0.4
<i>N 1s Total</i>				2.9	2.1
S 2p	168.8	(3/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.6	0.4
	170	(1/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.2	0.4	0.3
<i>S 2p Total</i>			0.5	1	0.7
<i>C-O/O-C-O</i>			3.3	3.7	2.9

Dans le cas de NCC dispersés dans  $NH_{3aq}$  et traités sous un plasma d'air, seulement le pourcentage de C-C et C-H variait de manière significative, avec des valeurs de 5.1 à 50 minutes de traitement et de 2.7 à 100 minutes de traitement, par rapport à 3.6 obtenu pour les NCC non traités. Dans le cas de NCC dispersés dans  $NH_{3aq}$  et traités sous un plasma d'oxygène

le pourcentage de C-C et C-H n'est pas le seul qui enregistre des variations (5.9 à 50 minutes et 4.4 à 100 minutes de traitement). La diminution du pourcentage de O-C-O, de 12.5 à 10.2, ayant lieu à 50 minutes de traitement pourrait être expliquée par l'augmentation du pourcentage des espèces ayant les énergies de liaison de 400 (NH<sub>2</sub>, N-C=O ou R-NO<sub>3</sub>) et 401 eV (CONH<sub>2</sub>), qui probablement sont fixées sur la surface des NCC au niveau des liaisons glycosidiques. La diminution du pourcentage de O-C-O est accompagnée par la diminution du pourcentage de C1s (carbone total) pour 50 minutes de traitement, suggérant que la réaction avec les espèces actives du plasma pourrait se faire au niveau du carbone anomérique et conduire à formation des liaisons C-N, avec une énergie de liaison de 285.5 eV, proche de l'énergie de liaison des C-C (285 eV), hypothèse soutenue par l'augmentation du pourcentage C-C et C-H.

Par rapport au traitement en phase gaz sous le mélange NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub> la masse molaire moyenne augmente de façon similaire jusqu'à 50 minutes de traitement, mais à 100 minutes de traitement, elle augmente à plus de  $35 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> quand les NCC sont dispersés dans l'ammoniaque et traités en présence d'oxygène (**Figure 105**).

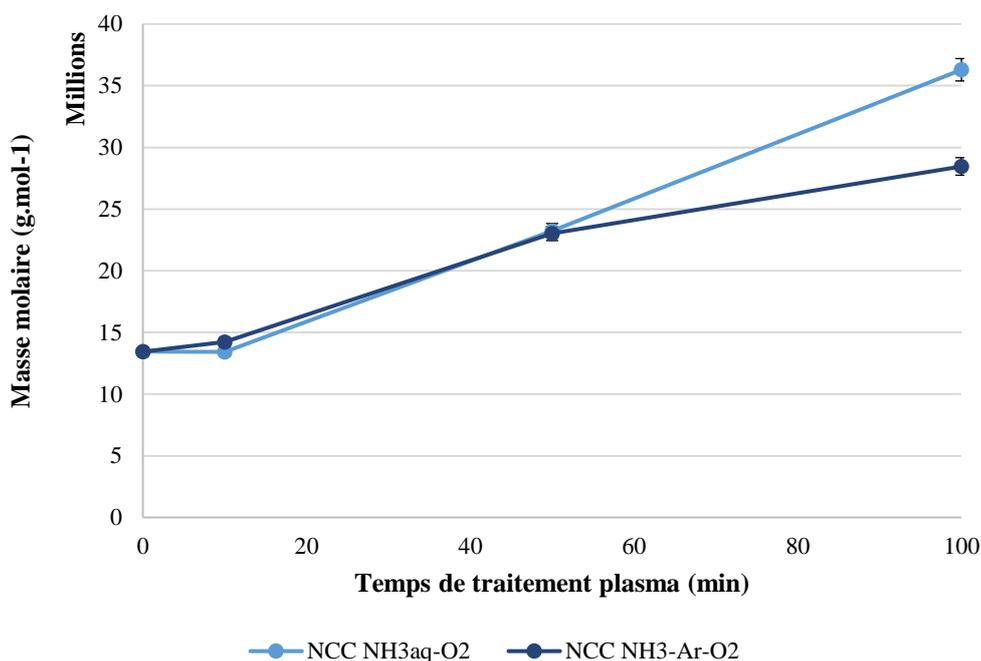


Figure 105: Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) de NCC dispersés dans le NH<sub>3</sub>ₐq avant et après traitement plasma sous O<sub>2</sub>. Les barres d'erreur représentent une déviation standard calculée de 2 %.

Les profils de distribution des masses molaires (**Figure 106**) montrent que le temps d'élution augmente, indiquant une agrégation des particules jusqu'à 50 minutes de traitement (courbe rouge). Dans le cas de NCC traités pendant 100 minutes (courbe bleu), la taille des particules est inférieure à celle des NCC non traités, par contre la masse molaire semble augmenter,

laissant supposer que les particules sont beaucoup plus denses ou tellement modifiées que les constantes ne sont plus valables.

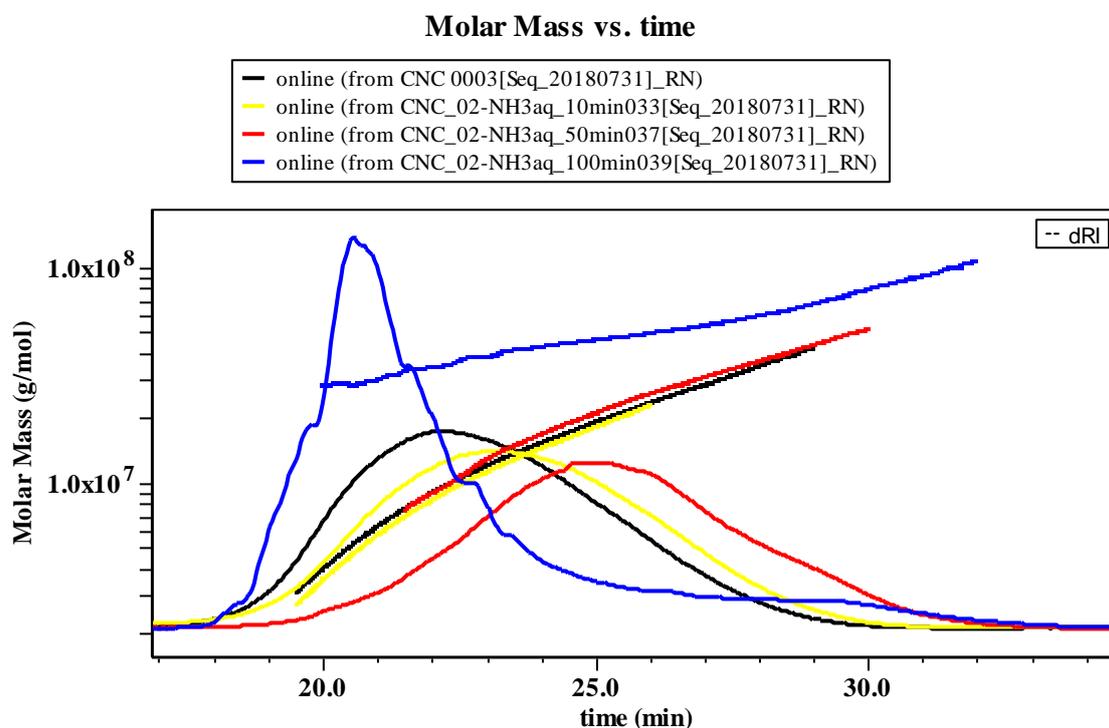


Figure 106: Distribution des masses molaires (en fonction du temps d'élution) des NCC non traités et traités dans  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  sous un plasma d' $\text{O}_2$

Compte tenu de tous les résultats obtenus suite aux différents traitements de NCC, le plus grand nombre de modifications a lieu quand les nanocristaux sont dispersés dans  $\text{NH}_{3\text{aq}}$  et sont traités sous un plasma d'oxygène. Une plus grande quantité de ROS est formée, qui va favoriser la réactivité du milieu.

## Conclusions

Ce chapitre s'est concentré sur la réaction d'amination de NCC, en faisant varier la nature chimique des gaz plasma et des solvants. Les amines (primaires, secondaires et tertiaires) sont dérivées de l'ammoniac dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe carboné. L'ammoniac a donc été choisi sous forme de gaz et de solution aqueuse pour cette modification. En parallèle, l'azote a été également utilisé pour regarder si d'autres fonctionnalités azotées peuvent être introduites à la surface des NCC.

L'étude de l'influence du plasma d'azote a montré que des réactions d'oxydation peuvent être induites même en l'absence d'oxygène dans la décharge, par l'action des radicaux  $\text{HO}\cdot$  formés

dans l'eau suite aux réactions avec les espèces  $N_2^+$ ,  $N_2^*$  ou avec les électrons, qui transfèrent leur énergie pour produire des radicaux. L'oxydation sous azote reste moins efficace par rapport aux plasmas d'air et d'oxygène, car la concentration des espèces oxydantes est beaucoup moins élevée. Des temps de traitement beaucoup plus longs (50 minutes) sont alors nécessaires pour introduire des groupements azotés à la surface des NCC. Les modifications enregistrées en faisant varier la nature chimique des gaz et des solvants ont été regroupées dans le **Tableau 43**.

Pour le gaz d'ammoniac, l'utilisation du mélange  $NH_3$ -Ar- $O_2$  a conduit à des différences significatives par rapport au mélange  $NH_3$ -Ar mettant en évidence le rôle important de l'oxygène dans les modifications. La présence de l'oxygène dans la décharge, conduit à une intensification de la réactivité. Cette réactivité est reliée à la présence des espèces formées lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau et leurs réactions avec les espèces oxygénées, qui vont conduire à une « activation » du solvant. La présence des ions  $NO_3^-$  et  $NO_2^-$  a été mise en évidence et la formation des espèces comme  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $OH^-$  et  $NH_4OH$  a été supposée. Le transfert des espèces de la phase gaz dans la phase liquide ainsi que les réactions de recombinaison de la phase liquide conduit à une meilleure réactivité et à des modifications à la surface des NCC, comme il a été montré par analyse IR et XPS.

L'activation de l'ammoniaque sous forme de solution aqueuse a été étudiée en utilisant du plasma généré sous atmosphère d'azote, d'air et d'oxygène. Les analyses IR et XPS ont confirmé la présence de groupements azotés à la surface de NCC. Cependant, l'identification de ces espèces par les deux méthodes d'analyse reste complexe, du fait des chevauchements avec d'autres signaux (en analyse XPS) et de l'absence des certaines bandes caractéristiques (en analyse IR). Ceci est dû à la multitude de réactions ayant lieu à l'interface plasma-ammoniaque pouvant conduire au greffage simultané d'autres groupements fonctionnels, en plus des fonctions amine.

La présence des bandes en infrarouge après dialyse suggèrent fortement que des groupes amine sont greffés de manière covalente à la surface des NCC. Pour aller plus loin, des analyses XPS après dialyse permettraient de confirmer en partie la présence de ces fonctions. A l'heure actuelle, il est difficile d'identifier les réactions qui ont lieu à la surface des NCC mais il semblerait, comme dans le cas de l'oxydation, que le greffage se fasse au niveau des carbonés en C1 et que les liaisons O-C-O soient impliquées dans les réactions avec les espèces azotées. Cette hypothèse a été soutenue par une diminution à 50 minutes du pourcentage de O-C-O et

une augmentation du pourcentage C-C et C-H, qui ont une énergie de liaison proche de celle de la liaison C-N (285 eV), ce qui a rendu difficile leur détection directe.

Tableau 43: Modifications enregistrées au niveau des NCC en faisant varier la nature chimique des gaz et des solvants

	NCC dispersés dans l'eau	NCC dispersés dans NH <sub>3</sub> aq
<i>Plasma</i> <i>N<sub>2</sub></i>	Oxydation et polymérisation Les espèces azotées : rôle dans la polymérisation Azote détecté surface (XPS, analyse élémentaire)	Une seule espèce azotée (caractéristique d'une amine), sous la forme d'une seule bande en IR, mais absence d'autres bandes caractéristiques des amines
<i>Plasma</i> <i>NH<sub>3</sub>-Ar</i>	Dissolution du NH <sub>3</sub> dans l'eau Présence de nouvelles bandes en IR, dont une caractéristique des groupements NO <sub>2</sub>	N/A
<i>Plasma</i> <i>NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub></i>	Dissolution du NH <sub>3</sub> dans l'eau Activation des espèces de la phase liquide par l'O <sub>2</sub> Forte diminution de la transparence Augmentation de la masse molaire Présence de plusieurs espèces azotées (nitrate, nitrite, ammonium et probablement des amines)	N/A
<i>Plasma</i> <i>air</i>	Oxydation et polymérisation	Résultats similaires au traitement sous NH <sub>3</sub> -Ar-O <sub>2</sub> Activation des espèces de la phase liquide par l'O <sub>2</sub>
<i>Plasma</i> <i>O<sub>2</sub></i>	Oxydation et faible polymérisation	Résultats similaires au traitement sous NH <sub>3</sub> -Ar-O <sub>2</sub> Activation des espèces de la phase liquide par l'O <sub>2</sub> Degré de modification plus important, dû à une plus grande concentration d'espèces oxydantes



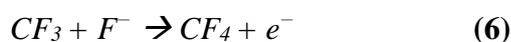
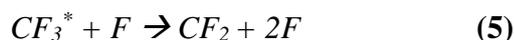
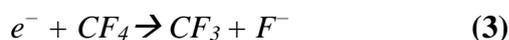
**CHAPITRE VI: LA MODIFICATION HYDROPHOBE  
DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE**



## Introduction

Du fait de leur composition chimique et du nombre élevé d'OH en surface, les NCC sont hydrophiles, ce qui limite leur utilisation dans certaines formulations (milieux et matrices hydrophobes). Parmi les limitations et les inconvénients liés à leurs propriétés physiques intrinsèques, les NCC présentent une absorption élevée d'humidité, une tendance à l'agglomération, une difficulté de redispersion et une faible compatibilité avec différents milieux organiques. De nombreuses recherches se sont axées sur la modification hydrophobe de NCC, par des différentes méthodes chimiques afin de surmonter ces inconvénients<sup>208</sup>. Néanmoins, la plupart de ces techniques nécessitent l'utilisation de solvants et de réactifs dangereux (carbodiimide, isocyanates, époxydes, anhydrides acides<sup>209</sup>, etc.), toxiques pour la santé humaine et l'environnement. Ces solvants et réactifs sont également trop onéreux pour être utilisés dans des applications industrielles à grande échelle. Les NCC ont du mal à réagir directement avec les réactifs organiques en raison de leur faible solubilité dans la phase organique et nécessitent généralement un échange de solvant avec du DMSO, DMF ou un autre solvant compatible. Ils ont également besoin de réactifs spéciaux tels que l'anhydride acide, l'isocyanate ou le carbodiimide, qui peuvent être difficiles à manipuler et sont coûteux.

La capacité à atteindre une surface améliorée du point de vue de la résistance à l'huile et à l'eau peut être atteinte pas la fluorination de surface. L'objectif de ce chapitre est donc d'induire des modifications hydrophobes à la surface de NCC, en utilisant un gaz fluoré, le CF<sub>4</sub>. L'ionisation du CF<sub>4</sub> génère une importante quantité d'espèces fluorés et conduit à un grand nombre de réactions<sup>210</sup>:





Les études suivantes ont été effectuées sur le CF<sub>4</sub> seul et en mélange avec l'argon ou l'oxygène en faisant varier la tension et le temps de traitement.

Les modifications attendues en analyse IR suite au traitement plasma sous CF<sub>4</sub> peuvent être sous la forme de plusieurs bandes d'élongation C-F<sup>211</sup> : pour les composés monofluorés (-CF), la présence des bandes de vibration entre 1100-1000 cm<sup>-1</sup>, pour les composés difluorés (-CF<sub>2</sub>), la présence de deux bandes très fortes entre 1250-1050 cm<sup>-1</sup> et pour les composés trifluorés (-CF<sub>3</sub>), la présence de multiples bandes entre 1350-1050 cm<sup>-1</sup>.

## 1. L'influence de la tension

Afin d'étudier l'influence de la tension, les NCC ont été dispersés dans l'eau ultra pure à une concentration de 5 g.L<sup>-1</sup>. Un volume de 5 mL a été traité sous un débit de 30 mL.min<sup>-1</sup> de CF<sub>4</sub>, à une fréquence de 2000 Hz. La tension a été variée de 8 à 9.5 kV et le temps de traitement de 10 à 100 minutes. Les échantillons ont été ensuite lyophilisés pour analyse.

L'analyse IR de NCC après traitement plasma à une tension de 8 kV (**Figure 107**) n'a pas mis en évidence des modifications dans la région des OH et des CH (4000-2000 cm<sup>-1</sup>), à part une légère diminution de la bande des OH située à 3330 cm<sup>-1</sup>. Concernant les autres modifications, l'analyse a montré seulement la présence d'une bande d'oxydation à 100 minutes de traitement.

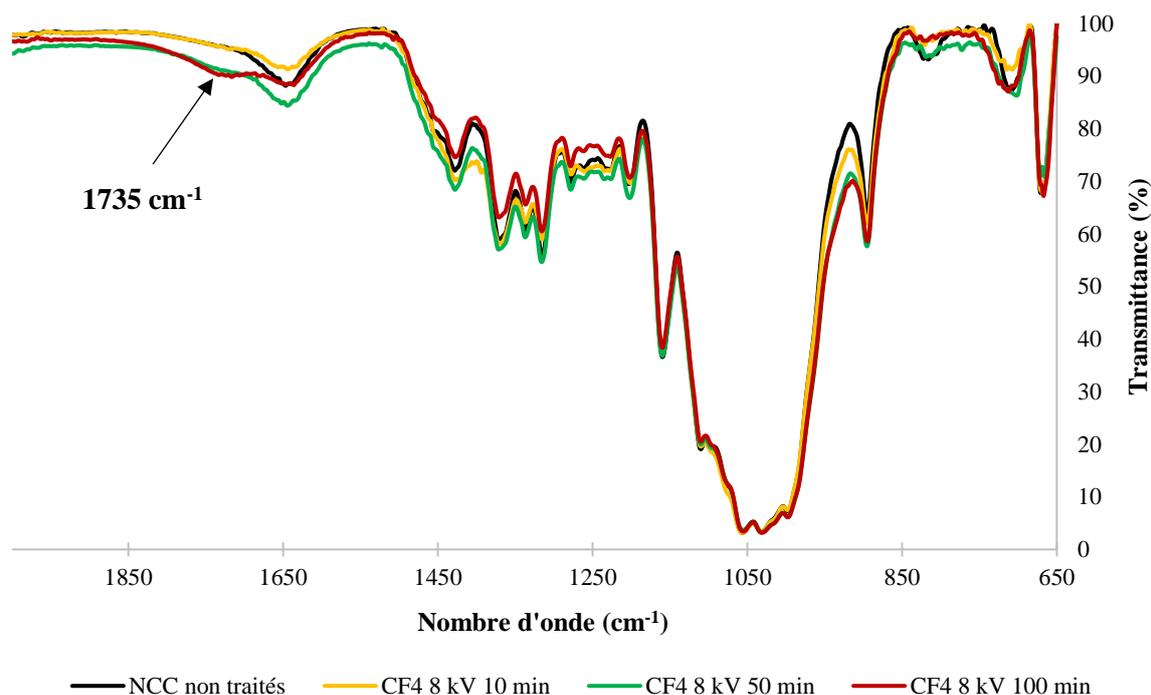


Figure 107: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$  à 8 kV

La présence de la nouvelle bande à 1735  $\text{cm}^{-1}$  est concomitante avec la diminution de la bande attribuée à la vibration d'élongation H-O-H de l'eau adsorbée, située à 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Compte tenu des résultats de l'analyse IR, une tension de 8 kV n'est pas suffisante pour la formation des radicaux fluorés. Seule une légère oxydation est obtenue suite à la formation de radicaux  $\text{HO}\cdot$  par impact électronique et dissociation de l'eau. Cependant, les mesures de pH ont montré qu'une acidification du milieu a lieu dès 10 minutes de traitement (pH = 2) qui s'intensifie en fonction du temps de traitement (pH = 1,5 à 100 min). L'acidité des solutions après traitement plasma indique que les OH ne sont pas les seules espèces formées dans la phase liquide et que des réactions plus complexes ont lieu.

Après traitement plasma à une tension de 8.5 kV, une première évaluation a été réalisée au niveau de leur aspect **Figure 108**.



Figure 108: Photo NCC lyophilisés: a) non traités; b) après 10 minutes de traitement ; c) après 30 minutes de traitement ; d) après 50 minutes de traitement; e) après 100 minutes de traitement sous  $CF_4$  à 8.5 kV

La densité des NCC et leurs aspects change dès 10 minutes de traitement plasma et à partir de 30 minutes un jaunissement des échantillons est observé, suggérant une dégradation de l'échantillon. Cependant, cette densification des NCC pourrait aussi indiquer une polymérisation induite par les espèces plasma et la couleur jaune pourrait provenir de la présence d'espèces fluorées présentes dans l'échantillon<sup>212</sup>.

Les spectres IR des NCC avant et après traitement plasma à 8.5 kV ont été séparés en deux régions. Dans la première région (**Figure 109**), la bande des OH à  $3330\text{ cm}^{-1}$  diminue en intensité et s'élargit, indiquant que des OH présents à la surface de NCC ont été modifiés.

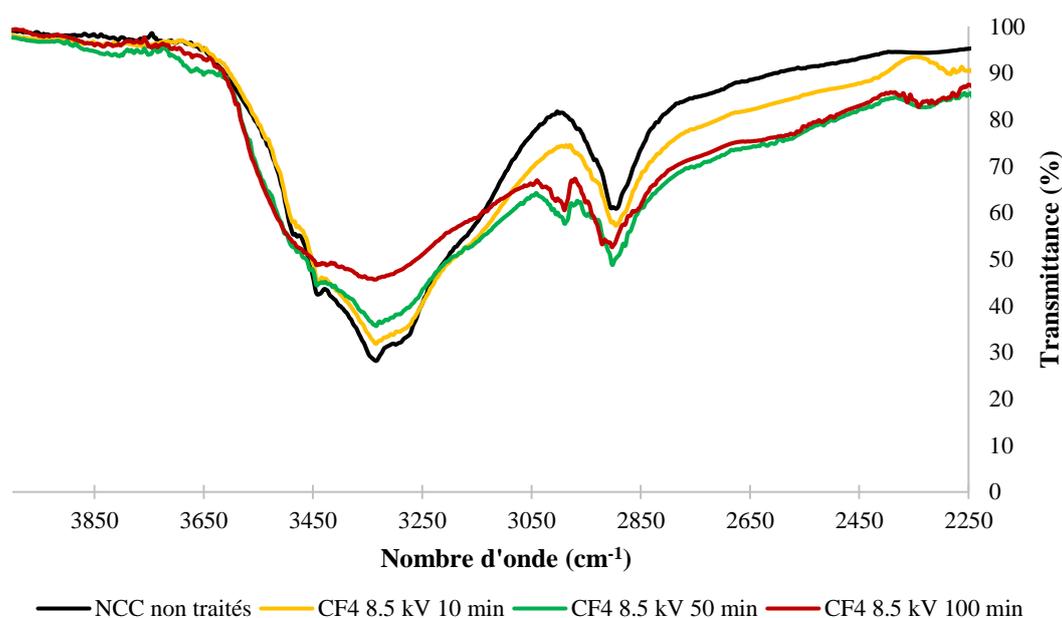


Figure 109: Spectre FT-IR (région  $4000\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $CF_4$  à 8.5 kV

La bande de vibration des CH, située à  $2880\text{ cm}^{-1}$  enregistre également une augmentation en intensité pour le même temps de traitement. En parallèle, une nouvelle bande apparaît à  $2990\text{ cm}^{-1}$ , suggérant la présence des CH aliphatiques.

Dans la deuxième région (**Figure 110**), après 100 minutes de traitement, le spectre est moins bien résolu dans la région  $1490\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de structure de la cellulose. Cependant, une nouvelle bande de vibration, attribuée à un cisaillement  $\text{CF}_2^{213}$  apparaît dans la région d'empreinte à un nombre d'onde de  $730\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la présence des espèces fluorées à la surface de NCC. Une large bande apparaît à  $1880\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  pour les temps de traitement de 50 et 100 minutes. Compte tenu du nombre d'onde et de la largeur, l'attribution de cette bande n'a pu être possible.

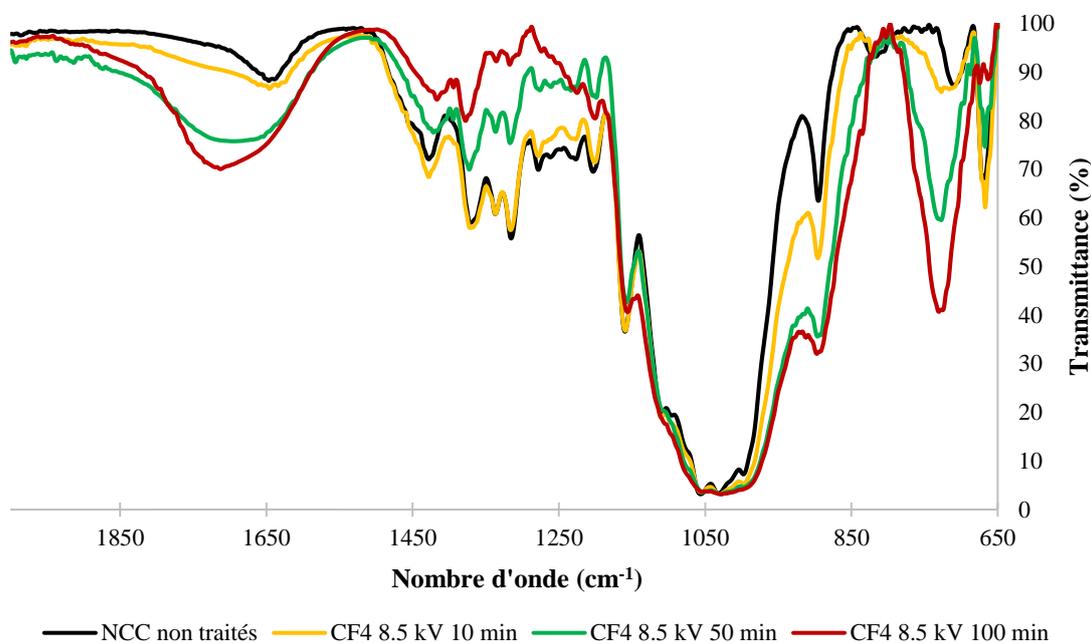


Figure 110: Spectre FT-IR (région  $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$  à  $8.5\text{ kV}$

Les spectres FT-IR de NCC traités à une tension de  $9\text{ kV}$  présentent peu de changements par rapport à la tension précédente. Dans la région du spectre de  $4000\text{ à }2000\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 111**), la bande des OH diminue avec le temps de traitement. Le doublet de la bande CH (observé à  $2990\text{ cm}^{-1}$  à  $8,5\text{ kV}$ ) n'est plus visible et l'intensité de la bande diminue avec le temps de traitement. L'épaule large entre  $2300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des acides carboxyliques.

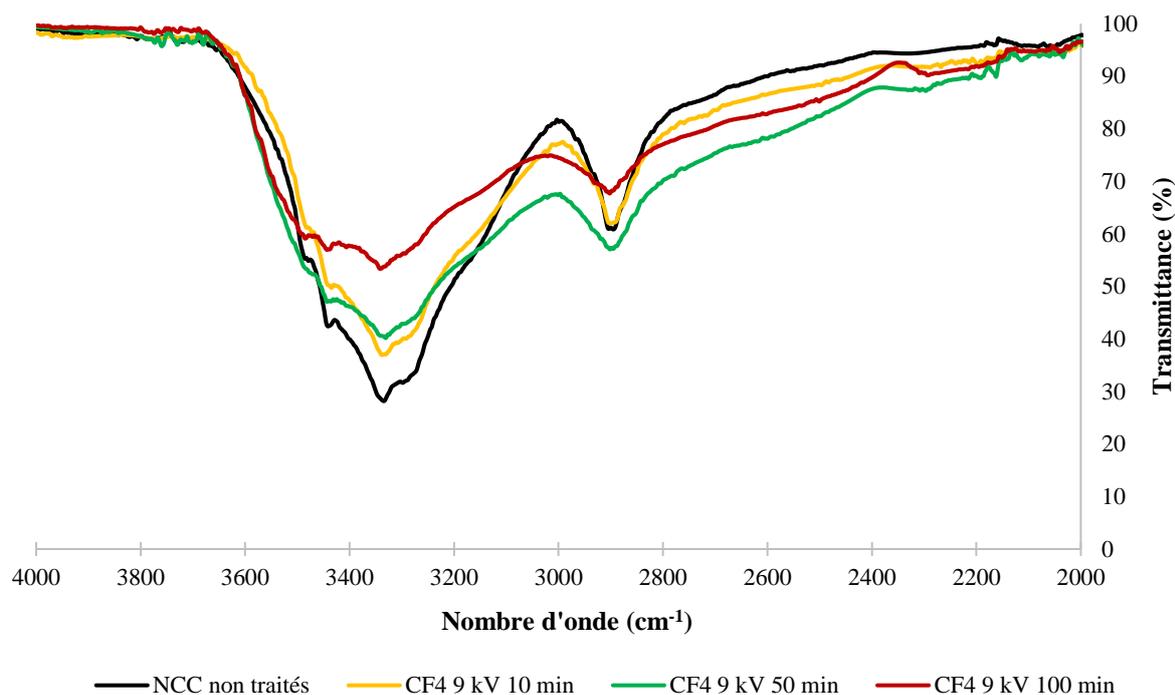


Figure 111: Spectre FT-IR (région 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$  à 9 kV

Dans la région suivante du spectre IR (**Figure 112**), une bande bien définie est visible entre 1880-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Si, dans le cas d'une tension de 8 kV les effets du plasma n'étaient pas concluant, l'augmentation de la tension à 8,5 kV et particulièrement 9 kV entraîne de plus fortes modifications, en particulier l'apparition d'une bande relative au fluor à 780  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation de la tension se traduit par l'augmentation de la cinétique des réactions et la formation plus rapide d'espèces actives prônes à réagir dans le milieu.

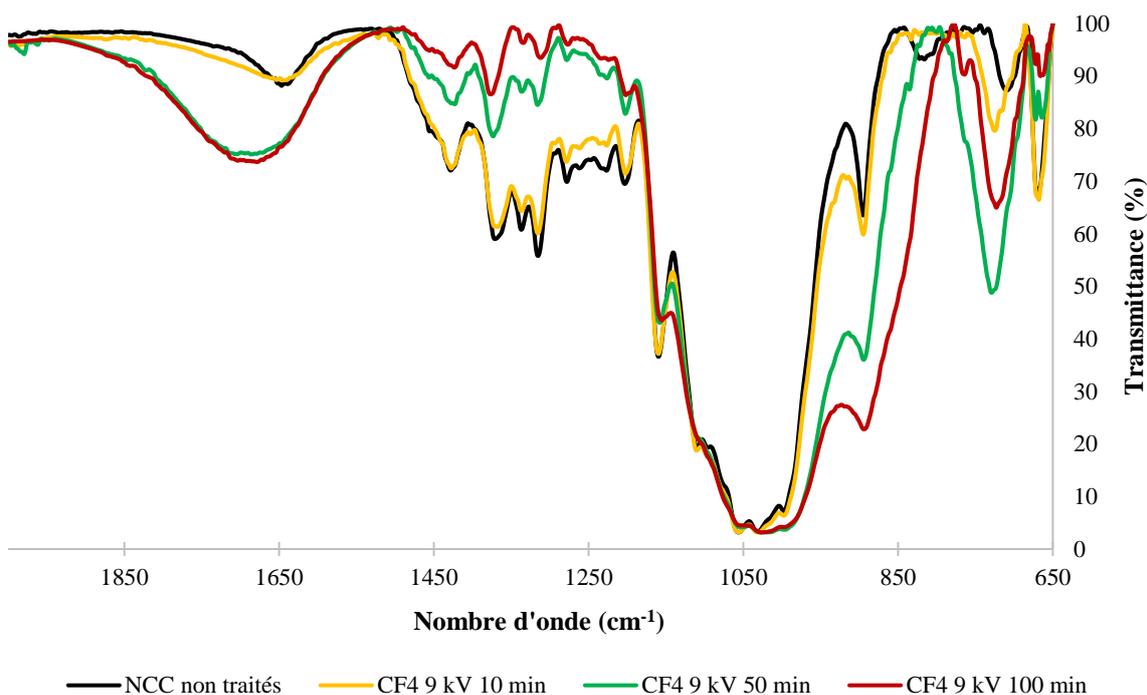


Figure 112: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$  à 9 kV

Les NCC traités à une tension de 9 kV ont été analysés ensuite par XPS et les résultats sont présentés dans le **Tableau 44**. La présence des pics du F1s ayant une énergie de liaison de 688 eV confirme la présence d'atome de fluor à la surface des NCC. Le plus grand pourcentage de fluor détecté à la surface de NCC (4.5%) a été obtenu pour 50 minutes de traitement. Un temps de traitement plus long favorise aussi la diminution du pourcentage d'oxygène, de 42.4 % (NCC non traités) à 37.2 % (NCC traités pendant 50 minutes). Le ratio C-O (les atomes de carbone liés à un seule atome d'oxygène) est également dépendant du temps de traitement plasma. L'élimination de l'oxygène pourrait être liée à la topographie de surface de NCC. Si l'augmentation du pourcentage de fluor entraîne une diminution du pourcentage d'oxygène, cela pourrait être dû à l'effet d'ablation des groupements hydroxyles de la surface suite au traitement sous le plasma de  $\text{CF}_4$ .

Tableau 44: Pourcentages atomiques déterminés par XPS de NCC avant et après traitement plasma sous CF<sub>4</sub> à 9 kV

<i>Élément</i>	Energie de liaison	Espèces	% Atomique		
			T0	T10 9 kV	T50 9 kV
<i>C 1s</i>	284.8	C-C, C-H	3.9	5.2	8.6
	286.5	C-O	40	40.6	35.3
	288	O-C-O	11.8	10.6	9.9
	289.5	O-C=O	1.2	0.6	1.5
<i>C1s Total</i>			56.9	57	55.3
<i>F 1s</i>	688			1.1	4.5
<i>O 1s</i>	532		42.4	41	37.2
<i>S 2p</i>	168.8	(3/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.2	0.2
	170	(1/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.1	0.1
<i>S 2p Total</i>			0.4	0.3	0.3
<i>C-O/O-C-O</i>			3.4	3.8	3.6

La diminution des pourcentages de C-O et O-C-O à 50 minutes de traitement pourrait être due à une attaque des espèces plasma sur les résidus d'oligosaccharides présents dans les NCC. La diminution du carbone total renforce cette hypothèse et confirme que les espèces fluorées détectées à la surface des NCC ne sont pas sous la forme CF<sub>x</sub>, car dans le cas contraire, une augmentation du pourcentage de C1s pourrait être observée.

L'analyse XPS a également mis en évidence la présence de certaines impuretés (< 1 %) à la surface de NCC traités sous le plasma de CF<sub>4</sub> à 9 kV pendant 50 minutes, comme P, Na et Al, éléments retrouvés dans la composition du verre borosilicate. La présence de ces éléments suggère qu'un temps de traitement plus long conduit à la modification des parois de verre du réacteur en contact avec la phase gaz du plasma et que les éléments constituants du verre sont transférés et ensuite adsorbés à la surface de NCC pendant l'étape de lyophilisation.

Une tension de 9,5 kV a été également testée, permettant aussi une comparaison avec les gaz utilisés dans les chapitres précédents. Après traitement plasma, l'opacité des NCC dispersés dans l'eau évolue (**Figure 113**).

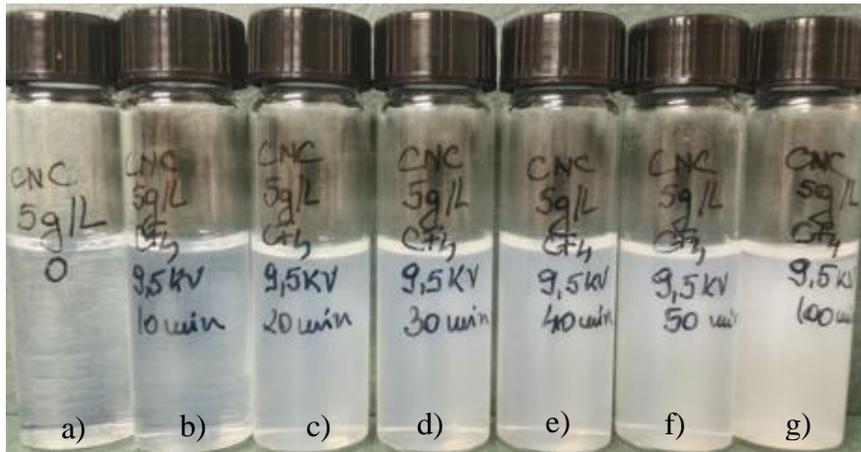


Figure 113: Photo NCC: a) avant traitement plasma ; b) 10 minutes; c) 20 minutes ; d) 30 minutes ; e) 40 minutes ; f) 50 minutes ; g) 100 minutes de traitement plasma sous  $CF_4$  à 9.5 kV

Si à 10 minutes de traitement la dispersion était presque transparente, après 100 minutes de traitement plasma la dispersion est complètement opaque.

L'analyse IR (**Figure 114**) présente les mêmes modifications que dans le cas des échantillons traités à des tensions de 8.5 et 9 kV, avec de légères variations d'intensités. Une plus forte diminution en intensité des bandes OH et CH est enregistrée par rapport aux tensions précédentes.

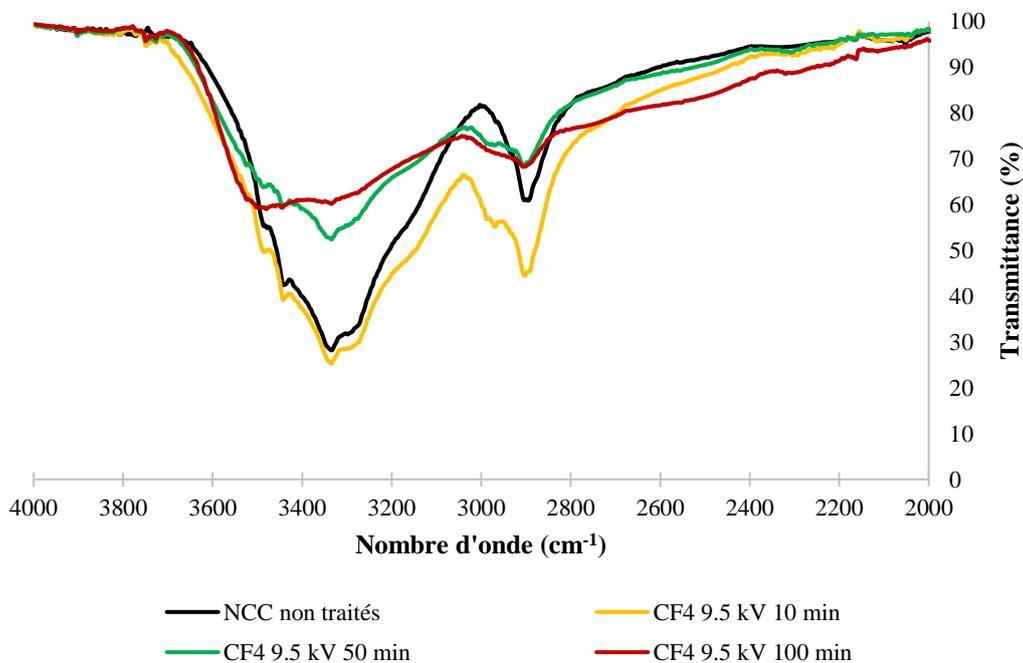


Figure 114: Spectre FT-IR (région 4000-2000  $cm^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $CF_4$  à 9.5 kV

Les bandes de structure sont encore bien visibles dans la région 1510-1140  $\text{cm}^{-1}$  à 10 minutes de traitement. Dans le cas des traitements de 50 et 100 minutes, les bandes de structure des NCC présentent une faible résolution et de nouvelles bandes sont observées à 1680, 890-770 et à 730  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 115**). La seule différence enregistrée par rapport à la tension de 9 kV est que la bande d'oxydation située entre 1880-1600  $\text{cm}^{-1}$  est visible dès 10 minutes de traitement, confirmant la formation rapide de radicaux  $\text{HO}\cdot$  responsables de l'oxydation.

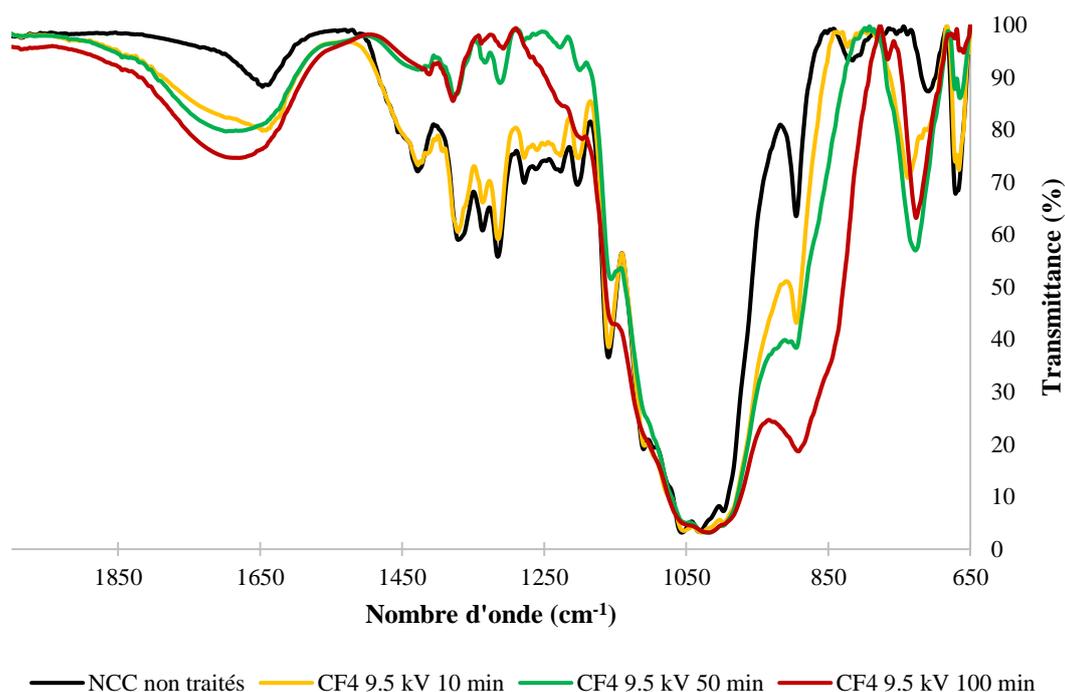


Figure 115: Spectre FT-IR (région 2000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$  à 9.5 kV

L'augmentation de la tension (et en conséquence de l'énergie apportée au système) sous un plasma de  $\text{CF}_4$  conduit à une plus grande réactivité. La similarité entre les résultats obtenus pour les tensions de 8.5 kV à 9.5 kV laisse supposer la formation de mêmes espèces à ces tensions, mais avec une concentration dépendante de la tension et du temps de traitement.

Les nanocristaux lyophilisés ont été ensuite analysés par XPS. Pour une comparaison avec la tension de 9 kV, les mêmes temps de traitement, 10 et 50 minutes ont été choisis et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 45**.

La fluorination de la surface de NCC se corrèle bien avec la tension et le temps de traitement. Pour 10 minutes de traitement les pourcentages de fluor sont quasiment identiques pour les deux tensions (1.1 % pour 9 kV et 1.2 % pour 9.5 kV), mais à 50 minutes de traitement, la différence est significative, allant de 4.5 % à 9 kV jusqu'à 15.5 % pour 9.5 kV.

Tableau 45: Pourcentages atomiques déterminés par XPS de NCC avant et après traitement plasma sous CF<sub>4</sub> à 9.5 kV

<i>Élément</i>	Energie de liaison	Espèces	% atomique		
			<b>T0</b>	<b>T10 9.5 kV</b>	<b>T50 9.5 kV</b>
<i>C 1s</i>	284.8	C-C, C-H	3.9	11.5	10.3
	286.5	C-O	40	36.8	29.8
	288	O-C-O	11.8	10.9	8.2
	289.5	O-C=O	1.2	1.3	1.5
<i>C1s Total</i>			56.9	60.5	49.8
<i>F 1s</i>	688			1.2	15.5
<i>O 1s</i>	532		42.4	37.1	30.3
<i>S 2p</i>	168.8	(3/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.2	0.2
	170	(1/2) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.1	0.1
<i>S 2p Total</i>			0.4	0.3	0.3
<i>C-O/O-C-O</i>			3.4	3.4	3.6

Concernant les autres pourcentages atomiques, l'augmentation de la tension entraîne une augmentation du pourcentage de C-C et C-H et une diminution du pourcentage de C-O, suggérant une dégradation de NCC ou des résidus d'hémicelluloses. A 50 minutes de traitement, Na (2.7 %) et Al (0.9 %) ont été détectés, indiquant de nouveau la dégradation du verre.

Conformément aux résultats retrouvés dans la littérature<sup>214</sup> le greffage des groupements fluorés à la surface de la cellulose est caractérisé par la présence de plusieurs pics à 287.5 eV (C-CF), 288 eV (CF), 292.5 eV (CF<sub>2</sub>) et 292.2 (CF<sub>3</sub>). Cependant, la décomposition spectrale des C1 a mis en évidence seulement les 4 catégories de carbones présentes dans le **Tableau 45**.

L'analyse infrarouge indiquant la présence de fluor ne nous permet pas d'affirmer que la liaison C-F provient d'une liaison covalente. De plus, les résultats XPS indiquent que le fluor n'est pas lié de manière covalente à la surface des NCC mais qu'il s'agit juste d'une fixation de molécules de CF<sub>4</sub> à la surface des NCC pendant l'étape de lyophilisation.

## 2. L'influence du mélange gazeux

Le choix des gaz s'est porté sur l'argon et l'oxygène afin d'augmenter la concentration de radicaux fluorés dans le but d'améliorer le greffage de fluor.

L'influence du mélange gazeux a été étudiée en utilisant les gaz dans des différentes proportions : CF<sub>4</sub>-Ar 5-25 mL.min<sup>-1</sup>, CF<sub>4</sub>-Ar 25-5 mL.min<sup>-1</sup>, CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 5-25 mL.min<sup>-1</sup> et CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 25-5 mL.min<sup>-1</sup>. Pour cette étude, la tension a été fixée à 9 kV et les autres conditions opératoires ont été préservées (5 mL de solution, un débit de 30 mL.min<sup>-1</sup> et une fréquence de 2 kHz).

### 2.1. Mélange CF<sub>4</sub>-Ar

Après traitement plasma sous le mélange CF<sub>4</sub>-Ar en différentes proportions, la comparaison des spectres IR de NCC a été effectuée (**Figure 116**).

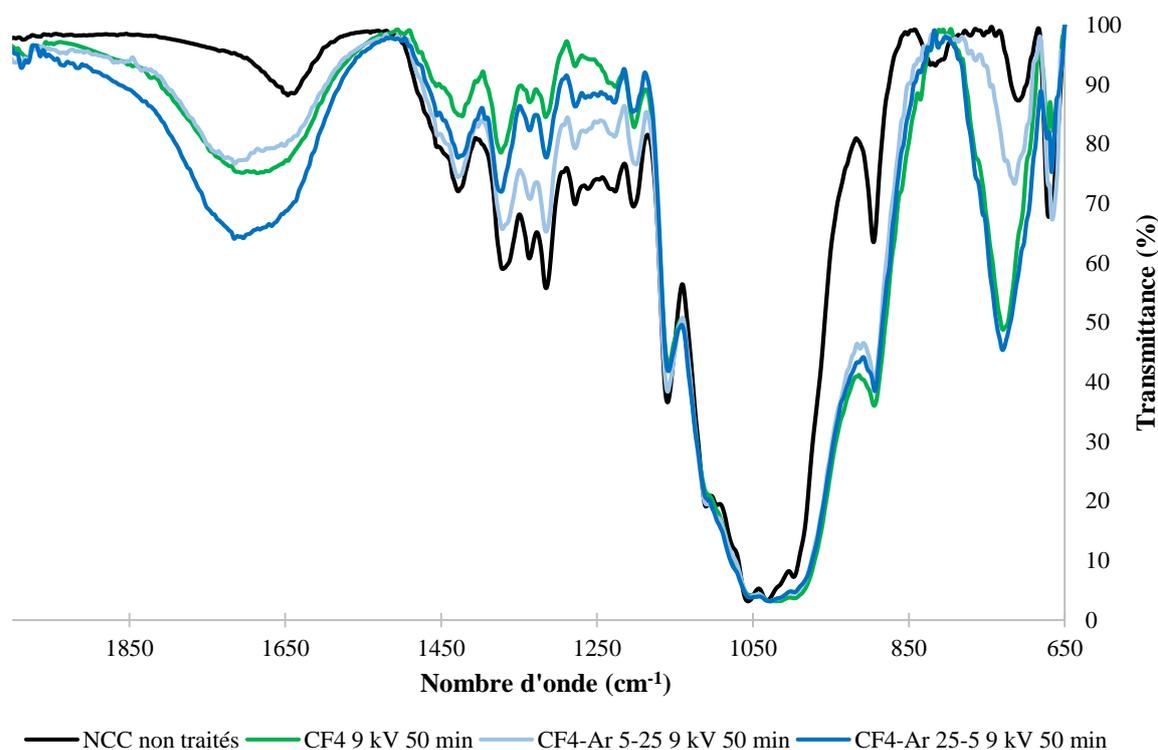


Figure 116: Spectre FT-IR (région 2000-650 cm<sup>-1</sup>) de NCC avant et après traitement plasma sous CF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>-Ar 5-25 et CF<sub>4</sub>-Ar 25-5 à 9 kV pendant 50 minutes

L'ajout d'argon dans la décharge plasma, conduit aux mêmes modifications sur les spectres IR que pour le traitement sans argon. L'intensité des bandes change en fonction de la proportion de CF<sub>4</sub> dans le mélange. La bande d'oxydation située entre 1880 et 1600 cm<sup>-1</sup> et la bande de fluor à 730 cm<sup>-1</sup> présentent les plus fortes intensités quand le CF<sub>4</sub> est majoritaire (25 mL.min<sup>-1</sup>). Le CF<sub>4</sub> seul conduit également à une intense bande à 730 cm<sup>-1</sup>.

Si la bande à  $1880-1600\text{cm}^{-1}$  correspond à une oxydation induite par les radicaux formés dans la phase liquide (suite à l'impact électronique et la dissociation de l'eau), alors il est fort probable qu'une faible concentration d'argon dans la décharge favorise la formation de ces radicaux. L'argon est un gaz monoatomique et par conséquent il est beaucoup plus facilement ionisable que les gaz diatomiques ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) et le  $\text{CF}_4$ . Par conséquent, l'énergie apportée au système conduira à l'ionisation de l'argon qui va ensuite transmettre son énergie pour la formation de radicaux  $\text{HO}\cdot$ .

## 2.2. Mélange $\text{CF}_4\text{-O}_2$

Le mélange  $\text{CF}_4\text{-O}_2$  conduit aux mêmes modifications IR que dans les cas précédents (**Figure 117**), à l'exception de la bande à  $1880-1600\text{ cm}^{-1}$ , à 10 minutes de traitement plasma. A ce temps de traitement, pour la proportion  $\text{CF}_4\text{-O}_2$   $5\text{-}25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , il ne s'agit plus de la présence de la bande dans la région  $1880-1600\text{ cm}^{-1}$ , mais d'une bande d'oxydation à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , comme dans le cas des NCC traités sous plasma d'oxygène pur (Chapitre IV).

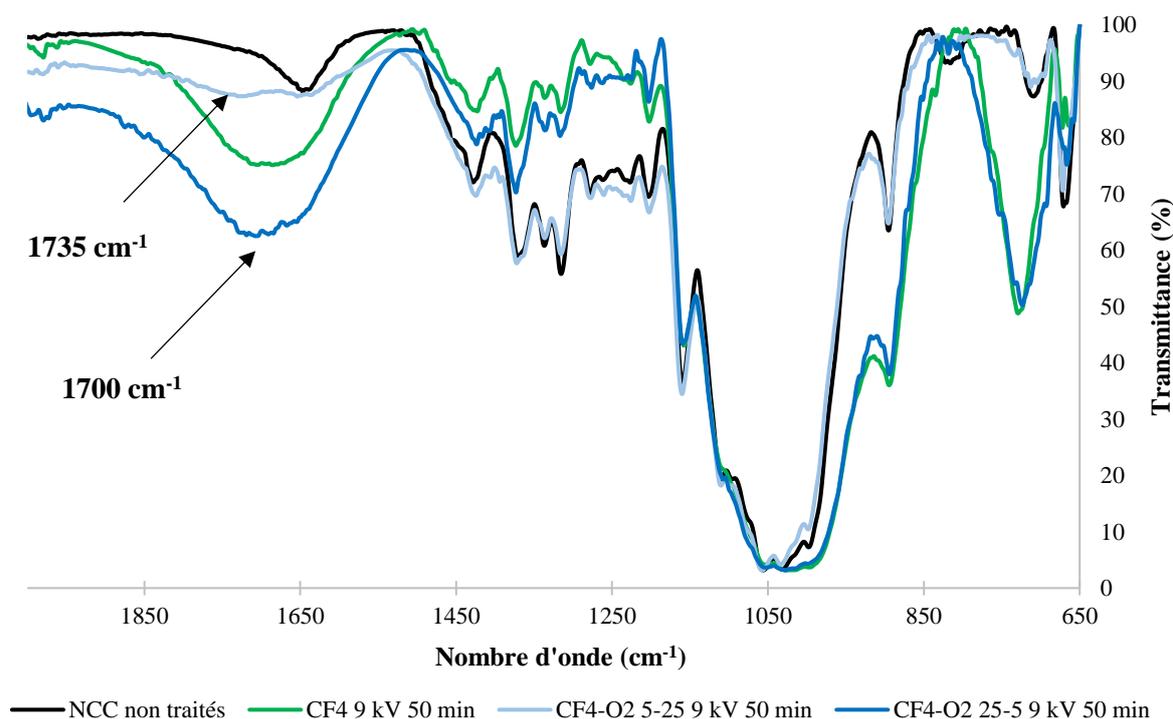


Figure 117: Spectre FT-IR (région  $2000-650\text{ cm}^{-1}$ ) de NCC avant et après traitement plasma sous  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_4\text{-O}_2$   $5\text{-}25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $\text{CF}_4\text{-O}_2$   $25\text{-}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $9\text{ kV}$  pendant  $50\text{ minutes}$

Comme dans le cas de l'argon, la proportion  $\text{CF}_4\text{-O}_2$  de  $25\text{-}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  conduit à la formation d'une bande centrée autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  présentant la plus haute intensité. De la même manière

que pour les traitements précédents, la bande de fluor à  $780\text{ cm}^{-1}$  est observée et présente la plus haute intensité pour  $\text{CF}_4\text{-O}_2$  de  $25\text{-}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $\text{CF}_4$  pur.

Cependant, la présence de fluor dans les échantillons limite les possibilités d'analyse et l'XPS n'a pas été réalisé dans ces conditions. Il n'est pas possible de conclure sur l'effet du  $\text{CF}_4$  sur la modification des NCC, à savoir si des liaisons covalentes ont été créées.

Le mélange  $\text{CF}_4\text{-O}_2$   $25\text{-}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a été également utilisé pour évaluer les modifications ayant lieu au niveau du cellobiose et du glucose. Les sucres ont été dissouts dans l'eau ultrapure pour une concentration de  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et les autres conditions expérimentales ont été préservées. Le temps de traitement a été varié de 10 à 40 minutes.

La modification du cellobiose par le plasma de  $\text{CF}_4\text{-Ar}$   $25\text{-}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a été évalué seulement par analyse IR. L'analyse a montré que les modifications sur le cellobiose se font de la même manière que dans le cas de NCC. La diminution en intensité des bandes OH à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et CH  $2880\text{ cm}^{-1}$  a été observée pour tous les temps de traitement, comme dans le cas des NCC. Dans la région du spectre de  $2000$  à  $650\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 118**), la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'eau adsorbée, est cachée par la nouvelle bande apparue entre  $1880\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .

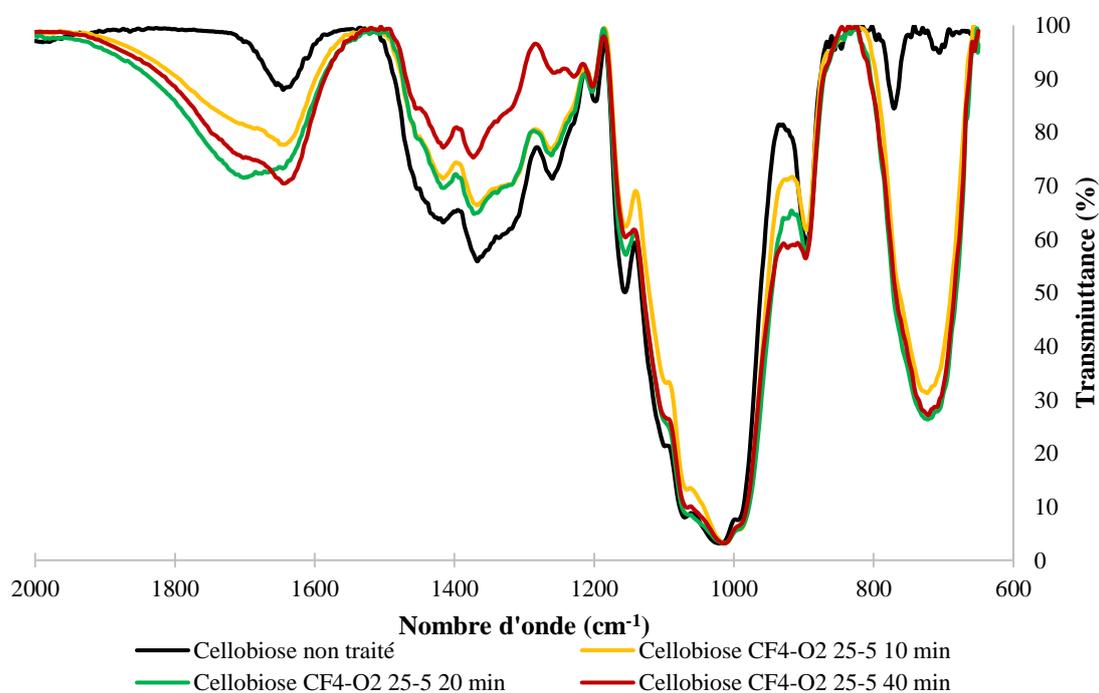


Figure 118: Spectre FT-IR (région  $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) du cellobiose avant et après traitement plasma sous le mélange  $\text{CF}_4\text{-O}_2$   $25\text{-}5$  à  $9\text{ kV}$

Contrairement au traitement de NCC, la bande à  $900\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux liaisons glycosidiques (C-O-C) dans le cellobiose<sup>215</sup>, n'est plus décalée (ou cachée) et diminue en intensité, laissant supposer la déconstruction du cellobiose par le plasma. Les autres bandes dans la région d'empreinte sur le spectre du cellobiose ne sont plus visibles après le traitement, étant cachées par une seule bande de vibration à  $720\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande reste inchangée avec le temps de traitement, laissant supposer que cette modification n'est pas influencée par le temps de traitement, mais plutôt par la longueur de la chaîne.

Le traitement plasma du glucose a été effectué dans les mêmes conditions. Comme dans le cas du cellobiose, la diminution en intensité des bandes OH et CH a été observée pour tous les temps de traitement. A 10 minutes de traitement, la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est moins visible et une nouvelle bande d'oxydation très bien définie, apparait à  $1710\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 119**), correspondant à une oxydation de type aldéhyde ou cétone. Pour les autres temps de traitement, la nouvelle bande apparait, comme dans les autres cas, entre  $1880\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .

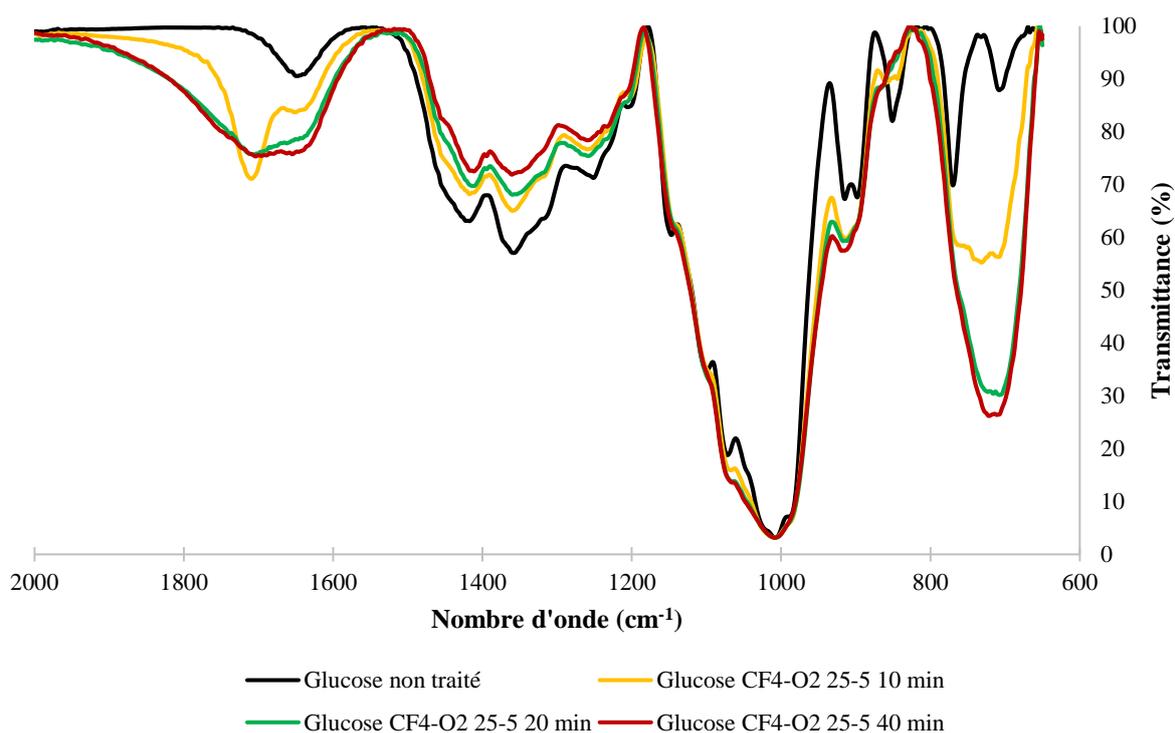


Figure 119: Spectre FT-IR (région  $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) du glucose avant et après traitement plasma sous le mélange  $\text{CF}_4\text{-O}_2$  25-5 à 9 kV

Certaines bandes du glucose dans la région d'empreinte sont cachées par les nouvelles bandes de vibration apparues suite au traitement plasma. La bande à  $720\text{ cm}^{-1}$  (attribuée au  $\text{CF}_2$ ) est moins intense pour le temps de traitement de 10 minutes. Par conséquent, l'intensité de cette bande pourrait être directement liée à la formation de la bande entre  $1880\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Effet du plasma CF<sub>4</sub> sur le réacteur

Une étude approfondie sur le traitement par plasma CF<sub>4</sub> du glucose et cellobiose a mis en évidence la perte de reproductibilité des résultats (présence et intensité de la bande à 730 cm<sup>-1</sup> en analyse IR). Afin de déterminer l'origine du problème, des tests ont été effectués sur l'inuline, en utilisant les conditions optimisées pour sa dépolymérisation totale (Chapitre III). Les tests ont montré des changements importants au niveau de la puissance calculée et des conversions en fructose. En utilisant un nouveau réacteur, les résultats étaient de nouveau reproductibles et nous avons conclu que les propriétés diélectriques du verre avaient été modifiées par le CF<sub>4</sub>, conduisant à la modification de la décharge et de la réactivité du système.

Les mesures de puissance avant et après l'utilisation du CF<sub>4</sub> dans le réacteur en verre ont montré une diminution d'environ 45 % de la puissance du réacteur. Cette diminution de puissance a été corrélée avec les impuretés détectées via l'analyse XPS, confirmant que le CF<sub>4</sub> attaque les parois du verre du réacteur.

L'attaque du verre par les espèces actives du plasma et le transfert des éléments (Na, P, Al, Si) représente la plus grande problématique, car la reproductibilité des résultats ne peut pas être assurée. L'impact des espèces fluorées générées dans un plasma de CF<sub>4</sub> sur les composés à traiter doit être pris en compte, car le fluor est très réactif et peut facilement conduire à la dégradation des échantillons.

### Conclusions

Les modifications apportées par le plasma contenant le CF<sub>4</sub> sur les 3 composés (NCC, glucose, cellobiose) se traduisent par la présence de nombreuses bandes en analyse IR ou par des changements de structure et d'aspect, mais l'identification des espèces reste difficile à établir. Les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre nous permettent uniquement de conclure sur la présence d'espèces fluorées qui semble être adsorbées à la surface des NCC. La présence du fluor dans les échantillons conduit aussi à des limitations au niveau analytique, car certains appareils (analyse élémentaire, A4F, HPLC) utilisés pour l'analyse ne tolèrent pas du tout la présence du fluor dans l'échantillon. De plus, l'utilisation de l'eau comme solvant pour induire des modifications hydrophobes semble être un challenge, car l'eau favorise la production de radicaux HO• et une oxydation. Tous ces inconvénients liés à l'utilisation du CF<sub>4</sub> comme gaz pour induire des modifications hydrophobes pourraient être résolus en modifiant le gaz ou bien le solvant. Dans les chapitres précédents il a été démontré que dans la configuration utilisée,

les modifications induites au niveau des NCC sont le résultat d'une activation du solvant. Une perspective pour ce type de fonctionnalisation se situe dans la modification du solvant. Cette étude n'a pas été réalisée faute de temps mais ouvre de nombreuses perspectives pour de futurs travaux.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail a consisté en l'élaboration d'un réacteur et à son optimisation pour la modification de NCC en suspension par plasma non thermique en phase liquide. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une démarche visant à proposer une alternative compétitive aux procédés conventionnels utilisés actuellement pour la modification de NCC, qui impliquent une chimie de synthèse coûteuse et difficilement transposable à l'échelle industrielle. Cette conclusion propose non seulement un bilan des différentes voies de modification chimique par plasma, mais également un bilan énergétique via le calcul des puissances.

Le champ d'application des plasmas non thermiques en contact avec une phase liquide a été étendu à la modification des NCC dispersés dans un liquide afin d'obtenir une modification homogène des espèces en dispersion et d'éviter une étape supplémentaire de séchage. Ces types de plasma ont des propriétés uniques et permettent un grand nombre de modifications, en raison de la variabilité chimique de la nature des gaz et des solvants disponibles pour les réactions à pression atmosphérique.

Dans un premier temps, parmi les diverses configurations développées au laboratoire, un réacteur plasma de décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique a été développé et optimisé. L'étude du comportement de la décharge plasma en contact avec une phase liquide de ces divers réacteurs a été réalisée sur la réaction de dépolymérisation de l'inuline (un biopolymère soluble dans l'eau, facilement analysable) dans le Chapitre III. Selon la nature du gaz et le volume de solution à traiter des modifications chimiques de la structure ont été observées et selon la durée du traitement la conversion totale de l'inuline en fructose et glucose a été obtenue. L'étude de la dépolymérisation de l'inuline en phase liquide par le plasma non thermique a mis en avant que la configuration du réacteur doit comprendre une phase gaz en contact avec la phase liquide pour initier la réaction. La rupture des liaisons glycosidiques de l'inuline s'est produite sous l'effet des espèces fortement réactives formées dans l'eau, les RONS tels que radicaux HO•, les nitrates et le peroxyde d'hydrogène. Une décharge plasma en contact avec le liquide fournit une interface gaz/liquide où de nombreux processus ont lieu. Ces processus comprennent la production de réactifs très énergétiques, comprenant des espèces avec un fort pouvoir oxydant et acidifiant, en fonction de la nature chimique des gaz. Les espèces réactives délivrées à la surface de l'eau sont initialement produites par impact

électronique (suivi de dissociation ou ionisation des molécules en phase gaz) et conduisent à des réactions secondaires dans le liquide.

Une fois la configuration du réacteur optimisée, la modification ciblée de NCC a été étudiée. Le Chapitre IV est consacré à l'étude de l'oxydation de surface des NCC sous un plasma d'air et un plasma d'oxygène. L'oxydation de surface des NCC a été confirmée par les deux gaz, le plasma d'air présentant une plus grande réactivité que le plasma d'oxygène, dû à la réactivité différente des espèces azotées présentes dans le plasma d'air.

La détection de la modification de surface de nanoparticules étant limitée, les deux traitements ont été appliqués en parallèle sur des composés de plus faible masse molaire (glucose, cellobiose, cellopentaose et l'acide glucuronique) afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Les résultats ont montré qu'au niveau moléculaire la réactivité a lieu au niveau du carbone anomérique et que les espèces actives formées dans le plasma n'agissent pas au niveau de l'alcool primaire (C6) comme il était supposé. En fonction de la nature du substrat, plusieurs produits d'oxydation ont pu être obtenus : l'acide gluconique et le gluconolactone ont été obtenus à partir du glucose ; l'acide glucarique et une glucaro-lactone ont été produits à partir de l'acide glucuronique. Dans le cas du cellobiose, un seul produit d'oxydation a été obtenu (l'acide cellobionique), du fait de son caractère récalcitrant aux modifications chimiques lié à sa forte stabilité (comme la cellulose).

Le glucose, l'acide glucuronique et le cellobiose ont été non seulement oxydés mais également polymérisés, tandis que le cellopentaose a été oxydé et légèrement dépolymérisé. De plus, dans le cellobiose non traité, un DP3 était présent. Ce DP3, beaucoup moins stable que le cellobiose pourrait être facilement dépolymérisé en DP2 et les unités de glucose résultantes contribueraient à la réaction de polymérisation du cellobiose. Au vu des résultats, l'hypothèse émise indique que la réaction de dépolymérisation se fait par 2 unités glucose (une unité cellobiose). Les résultats sur le cellopentaose où une légère dépolymérisation en DP3 et DP4 a été observé, semble renforcer cette hypothèse. Une perspective d'étude serait de regarder l'effet du traitement plasma sur le cellotetraose pour valider cette hypothèse.

Les différences entre les degrés de polymérisation obtenus pour les deux types de traitement (sous air et sous oxygène) ont mis en évidence l'importance de la nature chimique du milieu : la polymérisation favorisée en présence de l'air et l'implication des espèces azotées dans la

réaction. L'oxydation des produits de polymérisation a complexifié le milieu réactionnel et rendu difficile l'identification et la cinétique des réactions entrant en jeu. Par conséquent, des calculs de modélisation moléculaire et des analyses plus poussées, avec des étapes de purification / séparation seraient nécessaires afin d'établir les réactions favorisées et quantifier les produits de réaction.

Le Chapitre V s'est concentré sur la réaction d'amination de NCC par plasma, en faisant varier la nature chimique des gaz et des solvants. Le choix du réactif s'est porté sur l'ammoniac sous deux formes : gazeuse en mélange avec l'argon (NH<sub>3</sub>-Ar) et en solution aqueuse. L'ajout d'oxygène au mélange NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub> (50% O<sub>2</sub>), a conduit à une intensification de la réactivité par rapport au mélange NH<sub>3</sub>-Ar. La réactivité a été reliée à la présence des espèces formées lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau. Le transfert des espèces de la phase gaz dans la phase liquide ainsi que les réactions de recombinaison de la phase liquide ont conduit à une meilleure réactivité et à des nombreuses modifications à la surface des NCC. Cette activation du solvant et le rôle des espèces oxygénées ont été ensuite confirmées par l'utilisation de l'ammoniaque et du plasma généré sous atmosphère d'azote, d'air et d'oxygène.

La mesure de la puissance réalisée aux différentes tensions a également permis d'expliquer cette meilleure réactivité sous ammoniaque. Une augmentation importante de l'énergie est apportée système dans le cas du NH<sub>3aq</sub> alors que dans le cas du NH<sub>3gaz</sub>, l'ajout d'oxygène n'a pas conduit à une modification de la décharge (**Tableau 46**). La conductivité du solvant est un facteur à prendre en considération.

*Tableau 46: Puissance pour le NH<sub>3</sub> sous forme gazeuse et liquide*

<b>Milieu plasma</b>	<b>Puissance à 7.5 kV (watt)</b>	<b>Puissance à 8.5 kV (watt)</b>	<b>Puissance à 9.5 kV (watt)</b>
<b>NH<sub>3aq</sub> sous O<sub>2</sub></b>	35.78	46.7	55.48
<b>NH<sub>3</sub>-Ar</b>	13.5	19.8	25.1
<b>NH<sub>3</sub>-Ar-O<sub>2</sub></b>	12.1	18.2	23.7

Pour le greffage des fonctionnalités azotées à la surface de NCC, l'étude de l'influence du plasma d'azote a montré que des réactions d'oxydation peuvent être induites même en l'absence d'oxygène dans la décharge. Ce sont les radicaux HO• formés dans l'eau (suite aux réactions avec des espèces générées dans la phase gaz du plasma) qui transfèrent leur énergie

pour produire d'autres radicaux. Des groupements azotés ont été identifiés à la surface de NCC, mais seulement pour un temps de traitement très long (100 minutes).

La compréhension des mécanismes dans le greffage de groupements amine reste encore sensible, car plusieurs mécanismes sont possibles. De plus, le relatif manque de maturité du traitement plasma et l'incidence de réactions secondaires ne permettent pas à l'heure actuelle d'établir un mécanisme d'amination. Cependant, les résultats indiquent que les espèces actives générées dans le plasma pourraient réagir au niveau du carbone anomérique et former des liaisons C-N.

La modification hydrophobe de NCC a été la dernière réaction ciblée dans le cadre de ce projet de recherche. Pour cette modification, l'influence du  $\text{CF}_4$  comme gaz pour le plasma a été étudiée. Un important nombre de modifications a été observé suite au traitement plasma de NCC (opacité, densité, dégradabilité, présence d'espèces fluorés) mais leur nature a été difficile à identifier. De plus, aucune des techniques analytiques utilisées n'a permis d'identifier les liaisons covalentes avec le fluor, laissant supposer que la présence des espèces à la surface de NCC provient de leur fixation pendant l'étape de lyophilisation. L'utilisation du  $\text{CF}_4$  pour induire des modifications hydrophobes n'a pas pu assurer la reproductibilité des résultats, du fait de la modification des parois du verre du réacteur et donc la modification de la décharge suite à l'action des espèces fluorées. Ceci nous a conduit à une évaluation de la consommation énergétique.

Les mesures de puissance ont été effectuées sur les différents réacteurs en verre (neuf et après quelques mois de traitement plasma) et de fortes fluctuations de puissance ont été observées, en particulier après l'utilisation du  $\text{CF}_4$ . Le **Tableau 47** récapitule les puissances calculées avant l'utilisation du  $\text{CF}_4$  et après 6 mois.

Tableau 47: Puissance calculée après l'utilisation du CF<sub>4</sub> (6 mois de tests)

Gaz	Puissance après	
	l'utilisation extensive du CF <sub>4</sub> (watt)	Puissance avant CF <sub>4</sub> (watt)
Air	23.2	59.3
N <sub>2</sub>	22.1	58.6
O <sub>2</sub>	21.8	39.7
CF <sub>4</sub>	18	40.9

Ces différences indiquent que les propriétés diélectriques du verre ont été modifiées par le CF<sub>4</sub>, conduisant à une altération de la décharge. Les mesures de puissance avant et après l'utilisation du CF<sub>4</sub> dans le réacteur en verre ont montré une diminution d'environ 45 % de la puissance du réacteur. Cette diminution de puissance a été corrélée avec les impuretés détectées via l'analyse XPS, confirmant que le CF<sub>4</sub> attaque les parois du verre du réacteur. Le remplacement du réacteur par un nouveau, identique, a permis de retrouver la reproductibilité des résultats dans le cas de l'inuline. L'attaque du verre par les espèces actives du plasma et le transfert des éléments (Na, P, Al) représente la plus grande problématique, car la reproductibilité des résultats ne peut pas être assurée. L'impact des espèces fluorées générées dans un plasma de CF<sub>4</sub> sur les composés à traiter doit aussi être pris en compte, car le fluor est très réactif et peut facilement conduire à la dégradation des échantillons.

Bien que la technologie plasma montre des perspectives prometteuses en tant que technologie émergente dans la modification de NCC, certains problèmes techniques limitent encore ses applications pratiques.

L'identification des espèces clés du plasma et leurs effets sur les NCC restent essentielles pour comprendre les mécanismes impliqués dans la modification. Mais cette tâche demeure difficile, en raison des concentrations faibles de certaines espèces, de leur courte durée de vie et des paramètres ayant une forte influence sur leur génération tels que le débit, la pureté du gaz, la nature du liquide, le pH, la durée de traitement, etc.

La compréhension complète du milieu dans lequel les nanocristaux sont exposés au plasma est importante, car une fois en contact avec les espèces réactives générées dans la phase gaz,

l'environnement continue d'évoluer. Les modifications de pH, de conductivité influencent les caractéristiques de la décharge en termes de capacitance, champ électrique et puissance injectée. Cette interaction plasma-environnement nécessite une recherche approfondie pour aboutir à la conception et le développement des nouveaux systèmes d'alimentation «intelligent», capables de stabiliser l'ensemble du système.

La complexité des dispositifs plasma, les différences de design et de fonctionnement donnent lieu à des composés réactionnels différents, présentant des mécanismes variés. L'utilisation de la technologie plasma dans la modification de NCC ou d'autres biopolymères pourrait être augmentée si le contrôle précis des réactions et la maîtrise du processus étaient atteints. La compétitivité du procédé de modification par plasma ne se fera que par une réelle compréhension du réacteur et des interactions physiques et chimiques qui en découlent, étant indispensable dans la conception d'un procédé de fabrication économiquement viable. Par exemple, une comparaison des deux protocoles souvent employés pour l'oxydation de NCC par voie chimique (avec TEMPO et periodate) et l'oxydation de NCC par plasma a été réalisée (**Tableau 48**).

Tableau 48: Comparaison des différents protocoles pour l'oxydation de NCC

Protocole pour l'oxydation TEMPO <sup>216</sup>	Protocole pour l'oxydation avec le periodate <sup>45</sup> :	Protocole pour l'oxydation par plasma
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dilution des NCC dans 100 mL d'eau déminéralisée et puis sonication des suspensions</li> <li>2. Ajout de radical TEMPO (29 mg , 0.175 mmol) et du bromure de sodium (319 mg, 3.10 mmol) sous agitation mécanique constante à température ambiante</li> <li>3. Ajout d'une quantité de solution d'hypochlorite de sodium (préalablement ajustée à pH 10 avec du HCl dilué, 1.49 M), correspondant à 0.1 à 2.0 moles de groupe NaClO/ mole d'alcool primaire</li> <li>4. Ajustement du pH à 10</li> <li>5. Ajout de 2 mL de méthanol pour réagir avec l'excès de NaClO et arrêter la réaction.</li> <li>6. Ajustement du pH à 7, avec HCl 0.1 M</li> <li>7. Transfert des suspensions oxydées dans une membrane et dialysés pendant 3 jours pour enlever les contaminants.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 12.5 g NCC à 4% en mélange avec 80 mL d'eau distillée avec la quantité requise de periodate de sodium.</li> <li>2. Ajustement du pH (le pH varie de 3 à 5.5) avec de l'acide acétique à 36 %</li> <li>3. Couverture du réacteur d'une feuille d'aluminium afin d'empêcher la décomposition photo induite du periodate de sodium.</li> <li>4. Agitation dans un mélangeur électrique à 350 tr/min au bain-marie à des températures comprises entre 25 et 75° C</li> <li>5. Le temps de réaction de 1h à 5h</li> <li>6. Transfert des suspensions oxydées dans une membrane et dialysés pendant 3 jours pour enlever les contaminants.</li> </ol>	<p><b>Traitement plasma sous air et sous oxygène d'un volume de 5 mL de NCC (5 g.L<sup>-1</sup>) pendant plusieurs minutes.</b></p>

Le défi pour réduire l'impact environnemental et le rapport coût/efficacité de l'oxydation TEMPO est le développement d'un processus de recyclage et/ou de récupération des produits d'oxydation TEMPO. L'agent oxydant épuisé (l'iodate) doit être régénéré en periodate, l'hypochlorite de sodium est indésirable (car ils produisent des quantités substantielles de sous-produits halogénés) et doit être utilisé à un pH élevé (13-14)<sup>217</sup>. Selon la pureté et la quantité, le prix du TEMPO varie de 120 à 170 €/kg (pureté de 98 %). Le prix du NaClO varie de 150 à 200 €/kg pour (pureté de 100 %). Plusieurs brevets ont révélé des alternatives pour la récupération du TEMPO, permettant ainsi d'augmenter la rentabilité tout en maintenant une qualité de produit stable. Cependant, les procédés de réutilisation pour l'oxydation de polysaccharides ne sont pas décrits dans la littérature<sup>218</sup>.

Un calcul du prix du procédé en se basant sur un traitement sous air à 40W (9.5 kV, 2 kHz) pendant 100 minutes revient à une consommation énergétique de 2600 kWh/kg de NCC soit un coût global (1 kWh = 0.15 €) de 150 €/kg. Cependant, les puissances rapportées ici ne sont pas représentatives de la consommation réelle du procédé. En effet, en raison de la résistance interne du générateur, une quantité considérable de la puissance générée est dissipée sous forme de chaleur. Seul un faible pourcentage de l'énergie générée est consommé par le réacteur (de l'ordre de 20%). Enfin, la concentration des NCC pourrait être augmentée ce qui réduirait le coût par kg de produit modifié.

La littérature est abondante sur les innovations du procédé plasma non thermique à pression atmosphérique et sur les réacteurs utilisés. Dans la réaction d'oxydation de NCC, cette technologie présente des avantages considérables par rapport aux méthodes chimiques, car elle implique le traitement des NCC dans l'eau sous un flux gazeux, sans nécessiter des étapes supplémentaires ou des processus de recyclage/ou de récupération des produits d'oxydation. Le seul inconvénient observé dans notre procédé est l'émission d'ozone, qui nécessiterait la présence d'un catalyseur pour son élimination ou qui pourrait être valorisé dans d'autres réactions d'oxydation. Mais au-delà de la configuration développée pour cette réaction, il y a besoin d'une forte concentration sur les systèmes d'alimentation des réacteurs. Souvent c'est la performance du réacteur qui est prise en compte pour la consommation d'énergie du plasma et pas l'efficacité du système d'alimentation. Le terme efficacité devrait désigner la quantité réelle de puissance transférée dans le plasma par rapport à ce qui est généré, d'où l'importance du système d'alimentation global. Par conséquent, l'optimisation et l'industrialisation d'un procédé basé sur la technologie plasma non thermique doit non seulement passer par

l'extrapolation du réacteur développé à l'échelle laboratoire, mais également par l'optimisation du générateur en termes de rendement énergétique.

Les propriétés uniques du plasma non thermique en milieu liquide en font un procédé de choix dans la recherche académique et industrielle actuelle, indiquant que cette technologie peut devenir un acteur important dans de nouvelles applications. Ces résultats prometteurs, illustrent cependant qu'il reste encore beaucoup de travail à effectuer pour que le plasma non thermique en milieu liquide puisse s'imposer, mais il constitue une belle opportunité pour la modification des NCC en particulier et de la biomasse d'une façon générale.



## BIBLIOGRAPHIE

1. Anastas PT, Kirchhoff MM. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †. *Accounts of Chemical Research*. 2002;35:686–694.
2. Li C-J, Anastas PT. Green Chemistry: present and future. *Chemical Society Reviews*. 2012;41:1413.
3. Song J, Han B. Green chemistry: a tool for the sustainable development of the chemical industry. *National Science Review*. 2015;2:255–256.
4. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*. 2002;10:19–26.
5. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 2011;40:3941.
6. Fatona A, Berry RM, Brook MA, Moran-Mirabal JM. Versatile Surface Modification of Cellulose Fibers and Cellulose Nanocrystals through Modular Triazinyl Chemistry. *Chemistry of Materials*. 2018;30:2424–2435.
7. Abdul Khalil HPS, Bhat AH, Ireana Yusra AF. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87:963–979.
8. Peneder N. What is microfibrillated cellulose (MFC)? [Internet]. Weidmann Fiber Technology. 2017 [cited 2018 Nov 25]; Available from: <https://weidmannfibertechnology.com/what-is-mfc/>
9. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*. 2010;110:3479–3500.
10. Olsson C, Westm G. Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications [Internet]. In: Van De Ven TGM, editor. Cellulose - Fundamental Aspects. InTech; 2013 [cited 2018 Sep 26]. Available from: <http://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects/direct-dissolution-of-cellulose-background-means-and-applications>
11. Vanneste J, Ennaert T, Vanhulsel A, Sels B. Unconventional Pretreatment of Lignocellulose with Low-Temperature Plasma. *ChemSusChem*. 2017;10:14–31.
12. Klemm D, Cranston ED, Fischer D, Gama M, Kedzior SA, Kralisch D, Kramer F, Kondo T, Lindström T, Nietzsche S, Petzold-Welcke K, Rauchfuß F. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today* [Internet]. 2018 [cited 2018 Jul 17]; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702117307307>
13. Trache D, Hussin MH, Haafiz MKM, Thakur VK. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale*. 2017;9:1763–1786.
14. Dufresne A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Berlin: de Gruyter; 2012.
15. Cellulose Nanofibril Film as a Piezoelectric Sensor Material - Tampere University of Technology [Internet]. [cited 2018 Sep 9]; Available from: <http://www.tut.fi/en/about-tut/news-and-events/archive/X157407C4>

16. Battista OA. Hydrolysis and Crystallization of Cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1950;42:502–507.
17. Battista OA, Coppick S, Howsmon JA, Morehead FF, Sisson WA. Level-Off Degree of Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1956;48:333–335.
18. Nishiyama Y, Kim U-J, Kim D-Y, Katsumata KS, May RP, Langan P. Periodic Disorder along Ramie Cellulose Microfibrils. *Biomacromolecules*. 2003;4:1013–1017.
19. Kai A. The fine structure of valonia microfibril gel permiation. Chromatographic studies of valonia cellulose. *Sen'i Gakkaishi*. 1976;32:T326–T334.
20. George J, S N S. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2015;45.
21. An X, Cheng D, Shen J, Jia Q, He Z, Zheng L, Khan A, Sun B, Ni Y, Xiong B. Nanocellulosic Materials: Research/Production Activities and Applications. 2017;
22. Global Nanocellulose Market Size to Exceed USD 530.0 Million by 2020 – Net Dug Out [Internet]. [cited 2018 Jul 25];Available from: <http://netdugout.com/2016/05/global-nanocellulose-market-size-exceed-usd-530-0-million-2020/>
23. Nanocellulose: State of the Industry December, 2015 [Internet]. [cited 2018 Jul 10];Available from: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:xu7UxxcukUoJ:www.tappinano.org/media/1114/cellulose-nanomaterials-production-state-of-the-industry-dec-2015.pdf+&cd=4&hl=ro&ct=clnk&gl=fr>
24. Global nanocellulose market-Forecast till 2019 [Internet]. Marketsandmarkets; Available from: [https://upmail.univ-poitiers.fr/service/home/~/?auth=co&loc=fr\\_FR&id=15083&part=3](https://upmail.univ-poitiers.fr/service/home/~/?auth=co&loc=fr_FR&id=15083&part=3)
25. Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, Kenny JM. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*. 2013;94:154–169.
26. Saidane D, Perrin E, Cherhal F, Guellec F, Capron I. Some modification of cellulose nanocrystals for functional Pickering emulsions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2016;374:20150139.
27. Plackett. A review of nanocellulose as a novel vehicle for drug delivery. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2014;29:105–118.
28. Siqueira G, Bras J, Dufresne A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate. *Langmuir*. 2010;26:402–411.
29. Eyley S, Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*. 2014;6:7764–7779.
30. Montes S, Azcune I, Cabañero G, Grande H-J, Odriozola I, Labidi J. Functionalization of Cellulose Nanocrystals in Choline Lactate Ionic Liquid. *Materials*. 2016;9:499.
31. Boujemaoui A, Mongkhontreerat S, Malmström E, Carlmark A. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2015;115:457–464.

32. Akhlaghi SP, Zaman M, Mohammed N, Brinatti C, Batmaz R, Berry R, Loh W, Tam KC. Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. *Carbohydrate Research*. 2015;409:48–55.
33. Team A and A-FC of C and C. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). [Internet]. 2011 [cited 2018 Jun 1]. Available from: <http://www.agr.gc.ca/eng/abstract/?id=21252000000117>
34. Tang J, Sisler J, Grishkewich N, Tam KC. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;494:397–409.
35. Lin N, Huang J, Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale*. 2012;4:3274.
36. Lorenz M, Sattler S, Reza M, Bismarck A, Kontturi E. Cellulose nanocrystals by acid vapour: towards more effortless isolation of cellulose nanocrystals. *Faraday Discussions*. 2017;202:315–330.
37. Zhang PP, Tong DS, Lin CX, Yang HM, Zhong ZK, Yu WH, Wang H, Zhou CH. Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals: Effects of acid treatment on bamboo cellulose nanocrystals. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2014;9:686–695.
38. Sadeghifar H, Filpponen I, Clarke SP, Brougham DF, Argyropoulos DS. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Journal of Materials Science*. 2011;46:7344–7355.
39. Camarero Espinosa S, Kuhnt T, Foster EJ, Weder C. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules*. 2013;14:1223–1230.
40. Dong XM, Revol J-F, Gray DG. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*. 1998;5:19–32.
41. Bragd PL, Bekkum H van, Besemer AC. TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications. *Topics in Catalysis*. 2004;27:49–66.
42. Habibi Y, Chanzy H, Vignon MR. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*. 2006;13:679–687.
43. Kim UJ, Kuga S, Wada M, Okano T, Kondo T. Periodate oxidation of crystalline cellulose. *Biomacromolecules*. 2000;1:488–492.
44. Bunton CA, Shiner VJ. 321. Periodate oxidation of 1,2-diols, diketones, and hydroxy-ketones: the use of oxygen-18 as a tracer. *J Chem Soc*. 1960;0:1593–1598.
45. Sun B, Hou Q, Liu Z, Ni Y. Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive. *Cellulose*. 2015;22:1135–1146.
46. Huang R, Liu Z, Sun B, Fatehi P. Preparation of dialdehyde cellulose nanocrystal as an adsorbent for creatinine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;94:1435–1441.
47. Shatkin JA, Wegner TH, Bilek T, Cowie J. Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products- Part 1: Applications. *TAPPI JOURNAL*. 2014;13:9–16.

48. Silvério HA, Flauzino Neto WP, Pasquini D. Effect of Incorporating Cellulose Nanocrystals from Corncob on the Tensile, Thermal and Barrier Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:1–9.
49. Hamad WY. Cellulose Nanocrystals: Properties, Production, and Applications [Internet]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2017 [cited 2018 Sep 4]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118675601>
50. Diddens I, Murphy B, Krisch M, Müller M. Anisotropic Elastic Properties of Cellulose Measured Using Inelastic X-ray Scattering. *Macromolecules*. 2008;41:9755–9759.
51. Azizi Samir MAS, Alloin F, Sanchez J-Y, Dufresne A. Cross-Linked Nanocomposite Polymer Electrolytes Reinforced with Cellulose Whiskers. *Macromolecules*. 2004;37:4839–4844.
52. De France KJ, Hoare T, Cranston ED. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. *Chemistry of Materials*. 2017;29:4609–4631.
53. Jiménez-Saelices C, Seantier B, Grohens Y, Capron I. Thermal Superinsulating Materials Made from Nanofibrillated Cellulose-Stabilized Pickering Emulsions. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10:16193–16202.
54. Capron I, Bizot H, Grosbois S, Winter H, Cathala B. Novel Micro- and Nano-particles Cellulose Based Pickering Emulsions. *MRS Proceedings* [Internet]. 2011 [cited 2018 Sep 7];1357. Available from: [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1946427411014989](http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427411014989)
55. Capron I, Cathala B. Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*. 2013;14:291–296.
56. Liu S, Jin M, Chen Y, Gao H, Shi X, Cheng W, Ren L, Wang Y. High internal phase emulsions stabilised by supramolecular cellulose nanocrystals and their application as cell-adhesive macroporous hydrogel monoliths. *Journal of Materials Chemistry B*. 2017;5:2671–2678.
57. Peppas NA, Hilt JZ, Khademhosseini A, Langer R. Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology. *Advanced Materials*. 2006;18:1345–1360.
58. Hoare TR, Kohane DS. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*. 2008;49:1993–2007.
59. He C, Kim SW, Lee DS. In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. *Journal of Controlled Release*. 2008;127:189–207.
60. Calvert P. Hydrogels for Soft Machines. *Advanced Materials*. 2009;21:743–756.
61. Yang X, Bakaic E, Hoare T, Cranston ED. Injectable Polysaccharide Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Morphology, Rheology, Degradation, and Cytotoxicity. *Biomacromolecules*. 2013;14:4447–4455.
62. Hamad. Mechanically tunable nanocomposite hydrogels based on functionalized cellulose nanocrystals. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2014;29:095–104.
63. Mahmoud KA, Mena JA, Male KB, Hrapovic S, Kamen A, Luong JHT. Effect of Surface Charge on the Cellular Uptake and Cytotoxicity of Fluorescent Labeled Cellulose Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010;2:2924–2932.

64. Endes C, Mueller S, Kinnear C, Vanhecke D, Foster EJ, Petri-Fink A, Weder C, Clift MJD, Rothen-Rutishauser B. Fate of Cellulose Nanocrystal Aerosols Deposited on the Lung Cell Surface In Vitro. *Biomacromolecules*. 2015;16:1267–1275.
65. Incani V, Danumah C, Boluk Y. Nanocomposites of nanocrystalline cellulose for enzyme immobilization. *Cellulose*. 2013;20:191–200.
66. Mahmoud KA, Lam E, Hrapovic S, Luong JHT. Preparation of Well-Dispersed Gold/Magnetite Nanoparticles Embedded on Cellulose Nanocrystals for Efficient Immobilization of Papain Enzyme. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013;5:4978–4985.
67. Bi Q, Dong S, Sun Y, Lu X, Zhao L. An electrochemical sensor based on cellulose nanocrystal for the enantioselective discrimination of chiral amino acids. *Analytical Biochemistry*. 2016;508:50–57.
68. Schyrr B, Pasche S, Voirin G, Weder C, Simon YC, Foster EJ. Biosensors Based on Porous Cellulose Nanocrystal–Poly(vinyl Alcohol) Scaffolds. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6:12674–12683.
69. Shankaran DR. Cellulose Nanocrystals for Health Care Applications [Internet]. In: Applications of Nanomaterials. Elsevier; 2018 [cited 2018 Sep 7]. p. 415–459. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081019719000156>
70. Rojas J, Bedoya M, Ciro Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications [Internet]. In: Poletto M, Ornaghi HL, editors. Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. InTech; 2015 [cited 2018 Sep 8]. Available from: <http://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects-and-current-trends/current-trends-in-the-production-of-cellulose-nanoparticles-and-nanocomposites-for-biomedical-applic>
71. Jorfi M, Foster EJ. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132:n/a-n/a.
72. Mondal S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydrate Polymers*. 2017;163:301–316.
73. Roman M, Dong S, Hirani A, Lee YW. Cellulose Nanocrystals for Drug Delivery [Internet]. In: Edgar KJ, Heinze T, Buchanan CM, editors. Polysaccharide Materials: Performance by Design. Washington DC: American Chemical Society; 2010 [cited 2018 Sep 7]. p. 81–91. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2009-1017.ch004>
74. Camarero-Espinosa S, Endes C, Mueller S, Petri-Fink A, Rothen-Rutishauser B, Weder C, Clift M, Foster E. Elucidating the Potential Biological Impact of Cellulose Nanocrystals. *Fibers*. 2016;4:21.
75. Roman M. Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Review. *Industrial Biotechnology*. 2015;11:25–33.
76. Wyman CE, editor. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals: Wyman/Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals [Internet]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2013 [cited 2018 Dec 7]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470975831>
77. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press; 2008.

78. Parvulescu VI, Magureanu M, Lukes P, editors. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids: PARVULESCU:PLASMA O-BK [Internet]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012 [cited 2018 Dec 7]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527649525>
79. Brandenburg R, Bogaerts A, Bongers W, Fridman A, Fridman G, Locke BR, Miller V, Reuter S, Schiorlin M, Verreycken T, Ostrikov KK. White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;1700238.
80. Cvelbar U, Walsh JL, Černák M, de Vries HW, Reuter S, Belmonte T, Corbella C, Miron C, Hojnik N, Jurov A, Puliyalil H, Gorjanc M, Portal S, Laurita R, Colombo V, Schäfer J, Nikiforov A, Modic M, Kylian O, Polak M, Labay C, Canal JM, Canal C, Gherardi M, Bazaka K, Sonar P, Ostrikov KK, Cameron D, Thomas S, Weltmann K-D. White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;1700228.
81. Morent R, De Geyter N, Verschuren J, De Clerck K, Kiekens P, Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202:3427–3449.
82. Desmet T, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubruel P. Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review. *Biomacromolecules*. 2009;10:2351–2378.
83. Kostov KG, Nishime TMC, Castro AHR, Toth A, Hein LRO. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science*. 2014;314:367–375.
84. Puač N, Gherardi M, Shiratani M. Plasma agriculture: A rapidly emerging field. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;15:1700174.
85. Chizoba Ekezie F-G, Sun D-W, Cheng J-H. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends in Food Science & Technology*. 2017;69:46–58.
86. OMS | Maladies d'origine alimentaire [Internet]. WHO. [cited 2018 Jun 20]; Available from: [http://www.who.int/foodsafety/areas\\_work/foodborne-diseases/fr/](http://www.who.int/foodsafety/areas_work/foodborne-diseases/fr/)
87. Misra NN, Tiwari BK, Raghavarao KSMS, Cullen PJ. Nonthermal Plasma Inactivation of Food-Borne Pathogens. *Food Engineering Reviews*. 2011;3:159–170.
88. Blumberga A, Blumberga D, Pubule J, Romagnoli F. Cost-Benefit Analysis of Plasma-based Technologies. *Energy Procedia*. 2015;72:170–174.
89. Schlüter O, Ehlbeck J, Hertel C, Habermeyer M, Roth A, Engel K-H, Holzhauser T, Knorr D, Eisenbrand G. Opinion on the use of plasma processes for treatment of foods\*. *Molecular Nutrition & Food Research*. 2013;57:920–927.
90. Hati S, Patel M, Yadav D. Food bioprocessing by non-thermal plasma technology. *Current Opinion in Food Science*. 2018;19:85–91.
91. Fridman AA. Plasma physics and engineering. 2012.
92. Machala Z, Hensel K, Akishev Y, editors. Plasma for bio-decontamination, medicine and food security. Dordrecht ; New York: Springer; 2012.

93. Patange A, Boehm D, Giltrap M, Lu P, Cullen PJ, Bourke P. Assessment of the disinfection capacity and eco-toxicological impact of atmospheric cold plasma for treatment of food industry effluents. *Science of The Total Environment*. 2018;631–632:298–307.
94. Stryczewska HD, Pawłat J, Ebihara K. Non-Thermal Plasma Aided Soil Decontamination. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [Internet]. 2013 [cited 2018 Jul 1];16. Available from: <https://www.degruyter.com/view/j/jaots.2013.16.issue-1/jaots-2013-0103/jaots-2013-0103.xml>
95. Aggelopoulos CA, Tsakiroglou CD, Ognier S, Cavadias S. Ex Situ Soil Remediation by Cold Atmospheric Plasma Discharge. *Procedia Environmental Sciences*. 2013;18:649–656.
96. Wang T, Ren J, Qu G, Liang D, Hu S. Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;320:539–546.
97. Stryczewska HD, Ebihara K, Takayama M, Gyoutoku Y, Tachibana M. Non-Thermal Plasma-Based Technology for Soil Treatment. *Plasma Processes and Polymers*. 2005;2:238–245.
98. Kubinova S, Zaviskova K, Uherkova L, Zablotskii V, Churpita O, Lunov O, Dejneka A. Non-thermal air plasma promotes the healing of acute skin wounds in rats. *Scientific Reports* [Internet]. 2017 [cited 2018 Sep 28];7. Available from: <http://www.nature.com/articles/srep45183>
99. Kalghatgi SU, Fridman G, Cooper M, Nagaraj G, Peddinghaus M, Balasubramanian M, Vasilets VN, Gutsol AF, Fridman A, Friedman G. Mechanism of Blood Coagulation by Nonthermal Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2007;35:1559–1566.
100. Ben Belgacem Z, Carré G, Charpentier E, Le-Bras F, Maho T, Robert E, Pouvesle J-M, Polidor F, Gangloff SC, Boudifa M, Gelle M-P. Innovative non-thermal plasma disinfection process inside sealed bags: Assessment of bactericidal and sporicidal effectiveness in regard to current sterilization norms. *PLOS ONE*. 2017;12:e0180183.
101. Šantak V, Vesel A, Zaplotnik R, Biščan M, Milošević S. Surface Treatment of Human Hard Dental Tissues with Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017;37:401–413.
102. Liedtke KR, Bekeschus S, Kaeding A, Hackbarth C, Kuehn J-P, Heidecke C-D, von Bernstorff W, von Woedtke T, Partecke LI. Non-thermal plasma-treated solution demonstrates antitumor activity against pancreatic cancer cells in vitro and in vivo. *Scientific Reports* [Internet]. 2017 [cited 2018 Sep 28];7. Available from: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-08560-3>
103. Cools P, Ghobeira R, Van Vrekhem S, De Geyterand N, Morent R. Non-thermal Plasma Technology for the Improvement of Scaffolds for Tissue Engineering and Regenerative Medicine - A Review [Internet]. In: Mieno T, editor. *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. InTech; 2016 [cited 2018 Jul 8]. Available from: <http://www.intechopen.com/books/plasma-science-and-technology-progress-in-physical-states-and-chemical-reactions/non-thermal-plasma-technology-for-the-improvement-of-scaffolds-for-tissue-engineering-and-regenerati>
104. Bekeschus S, Favia P, Robert E, von Woedtke T. White paper on plasma for medicine and hygiene: Future in plasma health sciences. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;1800033.

105. Weltmann K-D, Polak M, Masur K, von Woedtke T, Winter J, Reuter S. Plasma Processes and Plasma Sources in Medicine. *Contributions to Plasma Physics*. 2012;52:644–654.
106. Kan C-W, Lam C-F, Chan C-K, Ng S-P. Using atmospheric pressure plasma treatment for treating grey cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*. 2014;102:167–173.
107. Zhou C-E, Kan C. Plasma-assisted regenerable chitosan antimicrobial finishing for cotton. *Cellulose*. 2014;21:2951–2962.
108. Malshe P, Mazlounpour M, El-Shafei A, Hauser P. Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon–cotton blend fabric. *Surface and Coatings Technology*. 2013;217:112–118.
109. Davis R, El-Shafei A, Hauser P. Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:4791–4797.
110. Bahrami N, Bayliss D, Chope G, Penson S, Perehinec T, Fisk ID. Cold plasma: A new technology to modify wheat flour functionality. *Food Chemistry*. 2016;202:247–253.
111. Misra NN, Kaur S, Tiwari BK, Kaur A, Singh N, Cullen PJ. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of wheat flour. *Food Hydrocolloids*. 2015;44:115–121.
112. Pankaj SK, Bueno-Ferrer C, Misra NN, O'Neill L, Tiwari BK, Bourke P, Cullen PJ. Dielectric barrier discharge atmospheric air plasma treatment of high amylose corn starch films. *LWT - Food Science and Technology*. 2015;63:1076–1082.
113. Han Y, Manolach SO, Denes F, Rowell RM. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity. *Carbohydrate Polymers*. 2011;86:1031–1037.
114. Thirumdas R, Kadam D, Annapure US. Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification. *Food Biophysics*. 2017;12:129–139.
115. Thirumdas R, Trimukhe A, Deshmukh RR, Annapure US. Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. *Carbohydrate Polymers*. 2017;157:1723–1731.
116. Flynn CN, Byrne CP, Meenan BJ. Surface modification of cellulose via atmospheric pressure plasma processing in air and ammonia–nitrogen gas. *Surface and Coatings Technology*. 2013;233:108–118.
117. Morales J, Olayo MG, Cruz GJ, Herrera-Franco P, Olayo R. Plasma modification of cellulose fibers for composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;101:3821–3828.
118. Kolářová K, Vosmanská V, Rimpelová S, Švorčík V. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. *Cellulose*. 2013;20:953–961.
119. Vander Wielen LC, Östenson M, Gatenholm P, Ragauskas AJ. Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge. *Carbohydrate Polymers*. 2006;65:179–184.
120. Delaux J, Ortiz Mellet C, Canaff C, Fourré E, Gaillard C, Barakat A, García Fernández JM, Tatibouët J-M, Jérôme F. Impact of Nonthermal Atmospheric Plasma on the Structure of Cellulose: Access to Soluble Branched Glucans. *Chemistry - A European Journal*. 2016;22:16522–16530.

121. Benoit M, Rodrigues A, Zhang Q, Fourré E, De Oliveira Vigier K, Tatibouët J-M, Jérôme F. Depolymerization of Cellulose Assisted by a Nonthermal Atmospheric Plasma. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50:8964–8967.
122. Benoit M, Rodrigues A, De Oliveira Vigier K, Fourré E, Barrault J, Tatibouët J-M, Jérôme F. Combination of ball-milling and non-thermal atmospheric plasma as physical treatments for the saccharification of microcrystalline cellulose. *Green Chemistry*. 2012;14:2212.
123. Vander Wielen LC, Ragauskas AJ. Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*. 2004;40:477–482.
124. Jun W, Fengcai Z, Bingqiang C. The Solubility of Natural Cellulose After DBD Plasma Treatment. *Plasma Science and Technology*. 2008;10:743–747.
125. Siow KS, Britcher L, Kumar S, Griesser HJ. Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review. *Plasma Processes and Polymers*. 2006;3:392–418.
126. Ramli NAH, Zaaba SK, Mustaffa MT, Zakaria A, B. SA. Review on the development of plasma discharge in liquid solution [Internet]. Langkawi - Malaysia: 2017 [cited 2018 Sep 28]. p. 030015. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4978833>
127. Bruggeman PJ, Kushner MJ, Locke BR, Gardeniers JGE, Graham WG, Graves DB, Hofman-Caris RCHM, Maric D, Reid JP, Ceriani E, Fernandez Rivas D, Foster JE, Garrick SC, Gorbanev Y, Hamaguchi S, Iza F, Jablonowski H, Klimova E, Kolb J, Krcma F, Lukes P, Machala Z, Marinov I, Mariotti D, Mededovic Thagard S, Minakata D, Neyts EC, Pawlat J, Petrovic ZL, Pflieger R, Reuter S, Schram DC, Schröter S, Shiraiwa M, Tarabová B, Tsai PA, Verlet JRR, von Woedtke T, Wilson KR, Yasui K, Zvereva G. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*. 2016;25:053002.
128. Bruggeman P, Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42:053001.
129. Lukes P, Dolezalova E, Sisrova I, Clupek M. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Science and Technology*. 2014;23:015019.
130. Mariotti D, Patel J, Švrček V, Maguire P. Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering. *Plasma Processes and Polymers*. 2012;9:1074–1085.
131. Anderson CE, Cha NR, Lindsay AD, Clark DS, Graves DB. The Role of Interfacial Reactions in Determining Plasma–Liquid Chemistry. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2016;36:1393–1415.
132. Zhao YY, Wang T, Wilson MP, MacGregor SJ, Timoshkin IV, Ren QC. Hydroxyl Radicals and Hydrogen Peroxide Formation at Nonthermal Plasma–Water Interface. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2016;44:2084–2091.
133. Lietz AM, Kushner MJ. Air plasma treatment of liquid covered tissue: long timescale chemistry. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016;49:425204.

134. Bosi FJ, Tampieri F, Marotta E, Bertani R, Pavarin D, Paradisi C. Characterization and comparative evaluation of two atmospheric plasma sources for water treatment. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;15:1700130.
135. Takai E, Kitano K, Kuwabara J, Shiraki K. Protein Inactivation by Low-temperature Atmospheric Pressure Plasma in Aqueous Solution. *Plasma Processes and Polymers*. 9:77–82.
136. Burlica R, Kirkpatrick MJ, Finney WC, Clark RJ, Locke BR. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges. *Journal of Electrostatics*. 2004;62:309–321.
137. Takai E, Kitamura T, Kuwabara J, Ikawa S, Yoshizawa S, Kentaro Shiraki, Kawasaki H, Arakawa R, Kitano K. Chemical modification of amino acids by atmospheric-pressure cold plasma in aqueous solution. *J Phys D: Appl Phys*. 2014;47:285403.
138. Gils CAJ van, Hofmann S, Boekema BKHL, Brandenburg R, Bruggeman PJ. Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet. *J Phys D: Appl Phys*. 2013;46:175203.
139. Ziuzina D, Patil S, Cullen PJ, Keener KM, Bourke P. Atmospheric cold plasma inactivation of *Escherichia coli* in liquid media inside a sealed package. *Journal of Applied Microbiology*. 114:778–787.
140. Benetoli LO de B, Cadorin BM, Baldissarelli VZ, Geremias R, de Souza IG, Debacher NA. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;237–238:55–62.
141. Wang T, Ma T, Qu G, Liang D, Hu S. Performance Evaluation of Hybrid Gas–Liquid Pulse Discharge Plasma-Induced Degradation of Polyvinyl Alcohol-Containing Wastewater. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2014;34:1115–1127.
142. Traylor MJ, Pavlovich MJ, Karim S, Hait P, Sakiyama Y, Clark DS, Graves DB. Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011;44:472001.
143. Thirumdas R, Kothakota A, Annapure U, Siliveru K, Blundell R, Gatt R, Valdramidis VP. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. *Trends in Food Science & Technology*. 2018;77:21–31.
144. Bălan GG, Roșca I, Ursu E-L, Doroftei F, Bostănaru A-C, Hnatiuc E, Năstăsă V, Șandru V, Ștefănescu G, Trifan A, Mareș M. Plasma-activated water: a new and effective alternative for duodenoscope reprocessing. *Infection and Drug Resistance*. 2018;Volume 11:727–733.
145. Julák J, Hujacová A, Scholtz V, Khun J, Holada K. Contribution to the Chemistry of Plasma-Activated Water. *Plasma Physics Reports*. 2018;44:125–136.
146. Chen T-P, Liang J, Su T-L. Plasma-activated water: antibacterial activity and artifacts? *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:26699–26706.
147. Abuzairi T, Ramadhanty S, PuspoHADiningrum DF, Ratnasari A, Poespawati NR, Purnamaningsih RW. Investigation on physicochemical properties of plasma-activated water for the application of medical device sterilization [Internet]. Bali, Indonesia: 2018 [cited 2018 Sep 10]. p. 040017. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5023987>
148. Chen Q, Li J, Li Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015;48:424005.

149. Mariotti D, Patel J, Švrček V, Maguire P. Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering. *Plasma Processes and Polymers*. 2012;9:1074–1085.
150. Wright A, Marsh A, Ricciotti F, Shaw A, Iza F, Holdich R, Bandulasena H. Microbubble-enhanced dielectric barrier discharge pretreatment of microcrystalline cellulose. *Biomass and Bioenergy*. 2018;118:46–54.
151. Graham WG, Stalder KR. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011;44:174037.
152. Takai O. Solution plasma processing (SPP). *Pure and Applied Chemistry*. 2008;80:2003–2011.
153. de Castro DO, Bras J, Gandini A, Belgacem N. Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process. *Carbohydrate Polymers*. 2016;137:1–8.
154. Kumar A, Negi YS, Choudhary V, Bhardwaj NK. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*. 2014;2:1–8.
155. Costa LAS, Assis D de J, Gomes GVP, Silva JBA da, Fonsêca AF, Druzian JI. Extraction and Characterization of Nanocellulose from Corn Stover. *Materials Today: Proceedings*. 2015;2:287–294.
156. Cellulose nanocrystals prepared by persulfate one-step oxidation of bleached bagasse pulp :: BioResources [Internet]. [cited 2018 Dec 21]; Available from: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/>
157. Lu F-F, Yu H-Y, Zhou Y, Yao J-M. Spherical and rod-like dialdehyde cellulose nanocrystals by sodium periodate oxidation: Optimization with double response surface model and templates for silver nanoparticles. *Express Polymer Letters*. 2016;10:965–976.
158. Mazlita Y, Lee HV, Hamid SBA. Preparation of Cellulose Nanocrystals Bio-Polymer from Agro-Industrial Wastes: Separation and Characterization. *Polymers and Polymer Composites*. 2016;24:719–728.
159. Huang S, Zhou L, Li M-C, Wu Q, Kojima Y, Zhou D. Preparation and Properties of Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone)/Cellulose Nanocrystal/Silver Nanoparticle Composite Fibers. *Materials*. 2016;9:523.
160. Peng SX, Chang H, Kumar S, Moon RJ, Youngblood JP. A comparative guide to controlled hydrophobization of cellulose nanocrystals via surface esterification. *Cellulose*. 2016;23:1825–1846.
161. Vasconcelos NF, Feitosa JPA, da Gama FMP, Morais JPS, Andrade FK, de Souza Filho M de SM, Rosa M de F. Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers*. 2017;155:425–431.
162. Thomas MG, Abraham E, Jyotishkumar P, Maria HJ, Pothen LA, Thomas S. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015;81:768–777.
163. Oun AA, Rhim J-W. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2016;150:187–200.

164. Mariano M, Cercená R, Soldi V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*. 2016;94:454–462.
165. Medhat I, Moussa A, Hanan E-H, Abraham J, Aned DL. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. *Eclectica Quimica*. 2006;31:15–21.
166. Tajmir-Riahi H-A. Infrared spectra of crystalline  $\beta$ -d-glucuronic acid and its Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Rb<sup>+</sup> salts. *Carbohydrate Research*. 1984;125:13–20.
167. Wakelin JH, Virgin HS, Crystal E. Development and comparison of two X-ray Methods for Determining the Crystallinity of Cotton Cellulose. *Journal of Applied Physics*. 1959;30:1654–1662.
168. Nastase R, Tatibouët J-M, Fourré E. Depolymerization of inulin in the highly reactive gas phase of a non thermal plasma at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*. 2018;1800067.
169. Schröter S, Wijai khum A, Gibson AR, West A, Davies HL, Minesi N, Dedrick J, Wagenaars E, de Oliveira N, Nahon L, Kushner MJ, Booth J-P, Niemi K, Gans T, O’Connell D. Chemical kinetics in an atmospheric pressure helium plasma containing humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20:24263–24286.
170. Wang J, Yuan X, Sun B, Cao Y, Tian Y, Wang C. On-line separation and structural characterisation of feruloylated oligosaccharides from wheat bran using HPLC-ESI-MSn. *Food Chemistry*. 2009;115:1529–1541.
171. Stuart B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: J. Wiley; 2004.
172. Azmi AFMN, Mustafa S, Hashim DM, Manap YA. Prebiotic Activity of Polysaccharides Extracted from *Gigantochloa Levis* (Buluh beting) Shoots. *Molecules*. 2012;17:1635–1651.
173. Evans M, Gallagher JA, Ratcliffe I, Williams PA. Determination of the degree of polymerisation of fructans from ryegrass and chicory using MALDI-TOF Mass Spectrometry and Gel Permeation Chromatography coupled to multiangle laser light scattering. *Food Hydrocolloids*. 2016;53:155–162.
174. Shainsky N, Dobrynin D, Ercan U, Joshi S, Ji H, Brooks A. Non-Equilibrium Plasma Treatment of Liquids, Formation of Plasma Acid. :4.
175. Gu L. Esterification by the Plasma Acidic Water: Novel Application of Plasma Acid. *Plasma Science and Technology*. 2014;16:223–225.
176. Yuan B, Wang Y, Ji YC, Wang QH. The Formation of Plasma Acid at Atmospheric Pressure and its Application in Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752:1626–1629.
177. Klein-Koerkamp C, Granet R, Zerrouki R, Villandier N, Jérôme F, Barrault J, Krausz P. Efficient oxidative modification of polysaccharides in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activated by iron sulfophthalocyanine. *Carbohydrate Polymers*. 2009;78:938–944.
178. Stevens CV, Meriggi A, Booten K. Chemical Modification of Inulin, a Valuable Renewable Resource, and Its Industrial Applications. *Biomacromolecules*. 2001;2:1–16.

179. Raccuia SA, Genovese C, Leonardi C, Bognanni R, Platania C, Calderaro P, Melilli MG. Fructose production by *Cynara cardunculus* inulin hydrolysis. *Acta Horticulturae*. 2016;309–314.
180. Ricca E, Calabrò V, Curcio S, Iorio G. The State of the Art in the Production of Fructose from Inulin Enzymatic Hydrolysis. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2007;27:129–145.
181. Ricca E, Calabrò V, Curcio S, Iorio G. Fructose production by chicory inulin enzymatic hydrolysis: A kinetic study and reaction mechanism. *Process Biochemistry*. 2009;44:466–470.
182. Ricca E, Calabrò V, Curcio S, Basso A, Gardossi L, Iorio G. Fructose Production by Inulinase Covalently Immobilized on Sepabeads in Batch and Fluidized Bed Bioreactor. *International Journal of Molecular Sciences*. 2010;11:1180–1189.
183. Sirisansaneeyakul S, Worawuthiyanan N, Vanichsiratana W, Srinophakun P, Chisti Y. Production of fructose from inulin using mixed inulinases from *Aspergillus niger* and *Candida guilliermondii*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2007;23:543–552.
184. Trivedi S, Divecha J, Shah T, Shah A. Rapid and efficient bioconversion of chicory inulin to fructose by immobilized thermostable inulinase from *Aspergillus tubingensis* CR16. *Bioresources and Bioprocessing* [Internet]. 2015 [cited 2018 Nov 26];2. Available from: <http://www.bioresourcesbioprocessing.com/content/2/1/32>
185. Jiang F, Hsieh Y-L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*. 2013;95:32–40.
186. Souza AG de, Kano FS, Bonvent JJ, Rosa D dos S. Cellulose Nanostructures Obtained from Waste Paper Industry: A Comparison of Acid and Mechanical Isolation Methods. *Materials Research*. 2017;20:209–214.
187. Infrared Spectroscopy of Carbohydrates: A Review of the Literature - Digital Library [Internet]. [cited 2018 Jun 11]; Available from: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc70397/>
188. Azzam F, Galliot M, Putaux J-L, Heux L, Jean B. Surface peeling of cellulose nanocrystals resulting from periodate oxidation and reductive amination with water-soluble polymers. *Cellulose*. 2015;22:3701–3714.
189. Cellulose Nanowhiskers Isolation and Properties from Acid Hydrolysis Combined with High Pressure Homogenization | Pan | BioResources [Internet]. [cited 2018 Oct 17]; Available from: [http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_08\\_1\\_933\\_Pan\\_Cellulose\\_Nano-whiskers\\_Isolation/1937](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_1_933_Pan_Cellulose_Nano-whiskers_Isolation/1937)
190. Morandi G, Thielemans W. Synthesis of cellulose nanocrystals bearing photocleavable grafts by ATRP. *Polymer Chemistry*. 2012;3:1402.
191. Ferreira FV, Mariano M, Rabelo SC, Gouveia RF, Lona LMF. Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: From a micro- to a nano-scale view. *Applied Surface Science*. 2018;436:1113–1122.
192. Moe ST, Holen<sup>1</sup>† AK, Schult<sup>2</sup>†† T. 4-O-β-d-Glucopyranosyl-d-gluconic acid (cellobionic acid) produced by ozonation of cellobiose: isolation by HPLC and assignment of NMR chemical shifts. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 2002;21:513–520.
193. Grube M, Bekers M, Upite D, Kaminska E. Infrared spectra of some fructans. *Spectroscopy*. 2002;16:289–296.

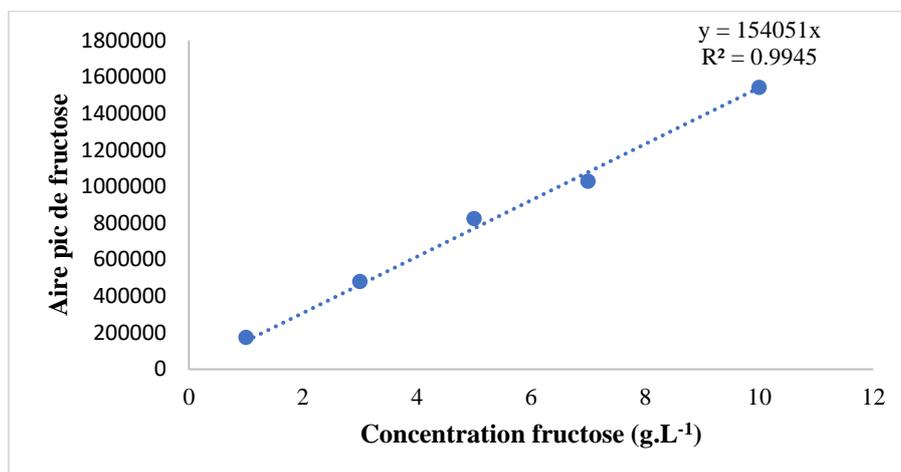
194. Lin N, Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*. 2014;59:302–325.
195. Pertile RAN, Andrade FK, Alves C, Gama M. Surface modification of bacterial cellulose by nitrogen-containing plasma for improved interaction with cells. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82:692–698.
196. de Jesús Martínez-Gómez A, Manolache SO, González-Álvarez V, Young RA, Denes FS. Surface functionalization via in situ interaction of plasma-generated free radicals with stable precursor-molecules on cellulose. *Cellulose*. 2009;16:501–517.
197. Meyer-Plath A., Schröder K, Finke B, Ohl A. Current trends in biomaterial surface functionalization—nitrogen-containing plasma assisted processes with enhanced selectivity. *Vacuum*. 2003;71:391–406.
198. Sirviö JA, Visanko M, Laitinen O, Ämmälä A, Liimatainen H. Amino-modified cellulose nanocrystals with adjustable hydrophobicity from combined regioselective oxidation and reductive amination. *Carbohydrate Polymers*. 2016;136:581–587.
199. Tang F, Ohto T, Hasegawa T, Xie WJ, Xu L, Bonn M, Nagata Y. Definition of Free O–H Groups of Water at the Air–Water Interface. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2018;14:357–364.
200. Mohapatra H, Kleiman M, Esser-Kahn AP. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound. *Nature Chemistry*. 2017;9:135–139.
201. Paulusse MJJ, Sijbesma RP. Ultrasound in polymer chemistry: Revival of an established technique. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2006;44:5445–5453.
202. Portenlinger G, Heusinger H. Polymer formation from aqueous solutions of -D-glucose by ultrasound and -rays. :5.
203. Bhat NV, Wavhal DS. Preparation of cellulose triacetate pervaporation membrane by ammonia plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;76:258–265.
204. Totolin V, Manolache S, Rowell RM, Denes FS. Application of Cold Plasma to Improve Properties of Phenolic-Bonded Aspen Fiberboard. *Journal of Natural Fibers*. 2008;5:170–192.
205. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach [Internet]. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2006 [cited 2018 Jun 11]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a5606>
206. Xia L, Huang L, Shu X, Zhang R, Dong W, Hou H. Removal of ammonia from gas streams with dielectric barrier discharge plasmas. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152:113–119.
207. Narushima K, Fukuoka M, Kawai H, Inagaki N, Isono Y, Islam MR. Amination and Oxidation Reactions on Polyethylene Surfaces by Ammonia Plasma Treatment. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2007;46:7855–7857.
208. Shang Q, Liu C, Hu Y, Jia P, Hu L, Zhou Y. Bio-inspired hydrophobic modification of cellulose nanocrystals with castor oil. *Carbohydrate Polymers*. 2018;191:168–175.
209. Yoo Y, Youngblood JP. Green One-Pot Synthesis of Surface Hydrophobized Cellulose Nanocrystals in Aqueous Medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4:3927–3938.

210. Mogab CJ, Adams AC, Flamm DL. Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> —The effect of oxygen additions to CF<sub>4</sub> plasmas. *Journal of Applied Physics*. 1978;49:3796–3803.
211. Larkin P. General Outline and Strategies for IR and Raman Spectral Interpretation [Internet]. In: *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier; 2011 [cited 2018 Dec 8]. p. 117–133. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123869845100072>
212. Pubchem. Fluorine [Internet]. [cited 2018 Dec 12]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24524>
213. Mihály J, Sterkel S, Ortner HM, Kocsis L, Hajba L, Furdyga É, Minka J. FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels. *Croatica Chemica Acta*. 2006;79:497–501.
214. Poncin-Epaillard F, Legeay G, Brosse J-C. Plasma modification of cellulose derivatives as biomaterials. *Journal of Applied Polymer Science*. 1992;44:1513–1522.
215. Nikonenko NA, Buslov DK, Sushko NI, Zhbankov RG. Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution. *Biopolymers*. 2000;57:257–262.
216. Fraschini C, Chauve G, Bouchard J. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose nanocrystals (CNCs). *Cellulose*. 2017;24:2775–2790.
217. Besemer A. Recovery process for spent periodate [Internet]. 2003 [cited 2018 Jul 10]; Available from: <http://www.freepatentsonline.com/6620928.html>
218. Kuutti L, Pajari H, Rovio S, Kokkonen J, Nuopponen M. Chemical recovery in TEMPO oxidation :: BioResources [Internet]. [cited 2018 Jul 10]; Available from: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/>

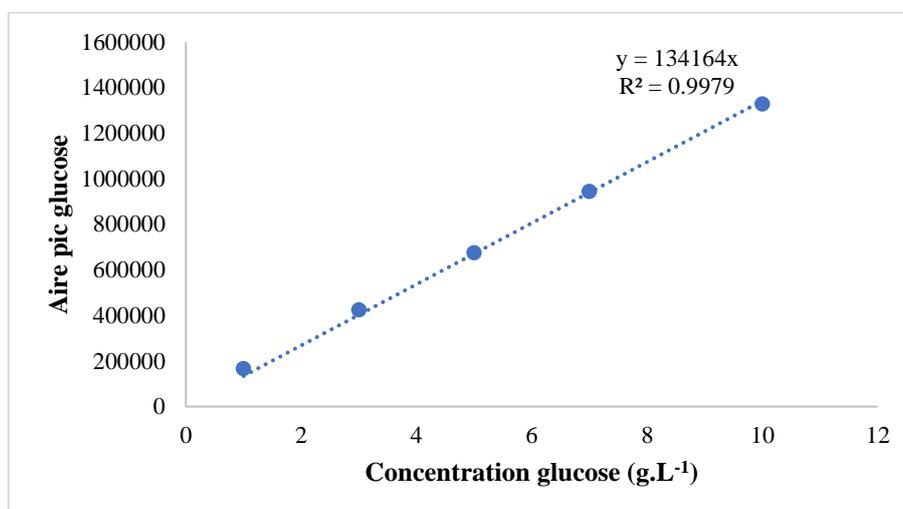


## ANNEXE

*Annexe 1 : Droite d'étalonnage du fructose à partir des aires des pics obtenues pour chaque concentration de fructose*



*Annexe 2: Droite d'étalonnage du glucose à partir des aires des pics obtenues pour chaque concentration de glucose*



*Annexe 3: Temps de rétention (colonne SEC sucres) des différents composés*

<i>Composé</i>	<i>Degré de polymérisation</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>
<i>Inuline</i>	30	5.6
<i>Saccharose</i>	2	7.8
<i>Glucose</i>	1	8.7
<i>Fructose</i>	1	9.1

Annexe 4: Bandes caractéristiques des composés azotés, cf. réf. 191

Composés azotés	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Bande caractéristique
<i>Amine primaire (-NH<sub>2</sub>)</i>	~3335	Deux bandes pointues NH stretching
	1615	Une bande large de NH <sub>2</sub> scissoring
	850-750	Bandes NH <sub>2</sub> wagging et twisting
<i>Amine secondaire (-NH)</i>	3335	Une seule bande NH stretching
	1615	Une bande NH bending
	715	Une bande NH wagging
<i>Amine tertiaire</i>	2780	Une bande N-CH <sub>2</sub> stretching
<i>Amide primaire (-CO-NH-)</i>	3360-3340	Une bande NH <sub>2</sub> asymmetric stretching
	3190-3170	Une bande NH <sub>2</sub> symmetric stretching
	1680-1660	Une bande C=O stretching
	1650-1620	Une bande NH <sub>2</sub> bending (Bande amide II)
	3300-3250	Une bande NH stretching
<i>Amide secondaire</i>	1680-1640	Une bande C=O stretching
	1560-1530	Une bande NH <sub>2</sub> bending (Bande amide II)
	750-650	Une bande large NH wagging



**Titre :** Préparation de nanocelluloses aux propriétés interfaciales innovantes fonctionnalisées par traitement plasma non thermique à pression atmosphérique

**Mots clés :** nanocristaux de cellulose, plasma non thermique, milieu liquide, chimie verte

**Résumé :** En tant qu'alternative aux ressources fossiles, la cellulose se place idéalement pour obtenir des matériaux durables et largement disponibles. Dans le but de respecter les contraintes environnementales, l'efficacité économique et d'être moins préjudiciables à la santé humaine, la technologie plasma non thermique est proposée comme méthode pour la fonctionnalisation et la valorisation des nanocelluloses. Cette technologie ne requiert pas ou peu de réactifs réactionnels, nécessite uniquement un apport énergétique et un flux de gaz. L'élaboration d'un nouveau réacteur a permis la modification de nanocelluloses dispersées en milieu aqueux par la génération d'espèces chimiques hautement réactives à température ambiante.

La mise en œuvre des réactions par plasma en milieu liquide, en utilisant plusieurs solvants aqueux et gaz ( $N_2$ ,  $O_2$ , air,  $NH_3$ ) a conduit à des fonctionnalisations spécifiques comme oxydation, amination, etc. La grande réactivité du plasma permet l'activation des molécules sans faire appel à des méthodes polluantes ou coûteuses. En raison de son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et de sa faible consommation énergétique, la modification de nanocelluloses par plasma non thermique à pression atmosphérique ouvre de nouvelles voies pour les modifications chimiques de la biomasse.

**Title :** Preparation of nanocelluloses with innovative interfacial properties functionalized by non-thermal plasma treatment at atmospheric pressure

**Keywords :** cellulose nanocrystals, non-thermal plasma, liquid media, green chemistry

**Abstract :** As an alternative to fossil source, cellulose is ideally placed to obtain sustainable and available materials. In order to respect the environmental constraints, the economic efficiency and to be less detrimental to human health, non-thermal plasma technology is proposed as a method for the nanocellulose functionalization and valorisation. This technology that requires no or few reagents, needs only an energy supply and a gas flow to lead to the modification of nanocellulose by generating highly reactive species at room temperature.

The implementation of the reactions by plasma has been carried out in liquid media, using several aqueous solvents and gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , air,  $NH_3$ ), their chemical nature allowing access to specific functionalizations such as oxidation, amination, etc. The high reactivity of plasma allows the activation of molecules without using polluting or expensive methods. Because of its efficiency, its ease of implementation and its low energy consumption, the modification of nanocellulose by non-thermal plasma at atmospheric pressure will open new ways to innovative chemical modification of biomass.