



**HAL**  
open science

# Traitement préventif antifongique du pin maritime par post-décharge DBD à la pression atmosphérique et étude de l'action directe des post-déchargess sur les champignons de bleuissement du bois

Elodie Lecoq

► **To cite this version:**

Elodie Lecoq. Traitement préventif antifongique du pin maritime par post-décharge DBD à la pression atmosphérique et étude de l'action directe des post-déchargess sur les champignons de bleuissement du bois. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009. Français. NNT : . tel-00465403

**HAL Id: tel-00465403**

**<https://theses.hal.science/tel-00465403>**

Submitted on 19 Mar 2010

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

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



# THÈSE

Présentée à  
L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

par  
**Elodie LECOQ**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR**  
Spécialité  
**PHYSIQUE**

---

*Traitement préventif antifongique du pin maritime par post-décharge  
DBD à la pression atmosphérique et étude de l'action directe des post-  
décharges sur les champignons de bleuissement du bois*

---

Soutenue le 8 décembre 2009  
devant la commission d'examen formée de :

Président :

- M. Thierry BELMONTE, Directeur de Recherche CNRS, Nancy

Rapporteurs :

- Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche CNRS, Le Mans
- M. Emmanuel ODIC, Professeur adjoint, Supelec, Gif-sur-Yvette

Examineurs :

- M. Jacques DESBRIERES, Professeur des Universités, UPPA
- M. Bernard HELD, Professeur des Universités Emérite, UPPA
- M. André RICARD, Directeur de Recherche Emérite CNRS, Toulouse
- M. Franck CLEMENT, Maître de Conférences (HDR), UPPA
- M. Jean-François LOISEAU, Professeur des Universités, UPPA

Membres invités :

- Mme Geneviève ORIAL, Ingénieur de Recherche, LRMH, Champs-sur-Marne
- M. Gérard VIERGE, Responsable R&D, Beynel Manustock, Belin-Beliet



A mes parents, ma famille

A Dim



JORGE CHAM © 2007

WWW.PHDCOMICS.COM



## *Remerciements*

*Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'entreprise Beynel-Manustock (Belin-Beliet) et le Laboratoire d'Electronique, des Gaz et des Plasmas de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA).*

*Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Thierry Belmonte pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

*Je souhaite également remercier Fabienne Poncin-Epaillard et Emmanuel Odic pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leurs remarques pertinentes m'ont permis d'ouvrir de nouvelles voies de réflexions.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à André Ricard, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer au jury de ma thèse et avec qui j'ai toujours eu plaisir à discuter.*

*Je tiens à remercier Jean-Francis Loiseau, directeur du LEGP, d'une part pour m'avoir accueillie au laboratoire et d'autre part pour avoir encadré mon travail en se rendant toujours disponible pour répondre à mes questions et me conseiller.*

*Je souhaite également exprimer mes plus sincères remerciements à mon second directeur de thèse, Franck Clément avec qui ce fut un réel plaisir de travailler. Je lui suis très reconnaissante pour le temps qu'il a consacré à mon travail, ses conseils précieux, ses idées, son soutien, la confiance qu'il m'a accordée mais aussi pour son enthousiasme et sa sympathie.*

*Je remercie mon encadrant industriel, Gérard Vierge, responsable du service Recherche et Développement au sein de l'entreprise Beynel-Mansustock, qui a suivi mon travail et m'a accordé une grande liberté.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Jacques Desbrières qui a montré tout au long de ma thèse un réel intérêt pour mon travail et s'est rendu extrêmement disponible pour me conseiller, me donner des idées et m'épauler pour mes travaux sur le greffage.*

*Un très grand merci à Bernard Held, qui a suivi mon travail au cours de ces trois années, pour ses conseils judicieux et sa bonne humeur. Trugarez !*

*Je tiens à remercier Geneviève Oriol, d'une part pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'autre part pour sa sympathie et son enthousiasme à travailler en collaboration avec le L'EGP.*

*Je souhaite d'ailleurs remercier toute l'équipe du LRMH, et en particulier Charlotte Leclaire avec qui ce fut un réel plaisir de travailler. Je lui adresse ici toute ma sympathie et ma reconnaissance pour notre collaboration qui s'est déroulée dans les meilleures conditions.*

*Je tenais également à remercier tous les membres de l'IPREM qui m'ont aidé au cours de ce travail. Je pense en particulier à Alain Castetbon, qui a toujours fait preuve d'une grande disponibilité pour me conseiller sur les dosages chimiques et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail au cours des 3 années. Je remercie aussi Claude et Marie-Françoise Guimon pour les analyses XPS, Abdel Khoukh pour la RMN, Eve Péré pour l'analyse Infrarouge, Gaëtane Lespes pour son aide à la mise en place d'un plan d'expérience, Michel Holeman pour ses conseils sur la synthèse d'une molécule antifongique et Virginie Pellerin pour le temps qu'elle m'a consacré pour les observations des champignons au MEBE. Merci également à Héléne pour son accueil, sa sympathie, sa bonne humeur.*

*Merci à tous les membres de l'atelier de physique de l'Université, Laurent, Michel, Arnaud et Patrick, pour leur aide et leur soutien technique, ainsi qu'à Eddy, de l'atelier de verrerie, pour les pièces qu'il a réalisées pour mon travail.*

*J'exprime ma sympathie et mes remerciements aux personnes qui m'ont entourée et aidée au laboratoire : Cathy, Benoît, Libéris, Katerina et en particulier Manolis pour son aide et ses conseils précieux sur de nombreux aspects. Merci aussi à Olivier, toujours disponible pour les « tâches administratives ».*

*Enfin, "last but not least", je souhaite adresser un grand grand merci à toutes les personnes de mon entourage. Toutes les personnes que je vais ici citer m'ont permis de partager de très bons moments, de me changer les idées dans les moments difficiles et m'ont apporté un énorme soutien.*

*Je pense donc à mes amis. Les « thésards » : Nico, Ludo, Isa, Ronan, Bernard et tous les autres : Guit, Nico et Julie, Alex et Virginie, Beuss et Bamboo, Caro, Germain, Douit et Agata, Manù, Auré et Ben, Julie, Céline et Jo, Alex et Julie, Antoine et Christelle,...*

*Une énorme pensée à toute ma famille : mes parents, Fred et Fred, Pascale et Coco, Alain et Danièle, Prisca et Erwan. Je n'oublie pas bien sûr mes trois « p'tits loups », Louann, Loeïza et Lubin (notamment pour leurs précieux conseils sur le plan scientifique !).*

*Parfois, un simple mot peut en dire long, alors pour conclure je dirai juste :*

*Merci Dim !*





# Sommaire



---

<b>Introduction générale</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités</b>	<b>23</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>25</b>
<b>II. Généralités sur les décharges électriques</b>	<b>25</b>
II.1 Définition	25
II.2 Le plasma : un milieu réactif	26
II.3 Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)	27
II.4 Notion de post-décharge	29
II.5 Espèces actives générées	30
<b>III. Généralités sur le matériau bois</b>	<b>33</b>
III.1 Formation du bois dans l'arbre	34
III.2 Anatomie à l'échelle macroscopique	35
III.3 Anatomie à l'échelle de la cellule	36
III.4 Anatomie à l'échelle de la paroi cellulaire	37
III.5 Composition chimique	39
III-5-1 Composition globale	39
III-5-2 Cellulose	39
III-5-3 Hémicelluloses	40
III-5-4 Lignine	41
III-5-5 Extractibles	42
III-5-6 Cendres	42
III.6 Propriétés et caractéristiques	42
III-6-1 Humidité	42
III-6-2 Stabilité dimensionnelle	44
III-6-3 Dégradation par les microorganismes	45
<b>IV. Traitements du bois</b>	<b>47</b>
IV.1 Traitements préventifs	47
IV-1-1 Traitements chimiques	47
IV-1-2 Traitements physiques	50
IV-1-3 Séchage	51
IV-1-4 Traitements thermiques	51
IV.2 Traitements curatifs	51
IV.3 Traitement des bois de palettes	52
<b>V. Conclusion et problématiques</b>	<b>54</b>
<b>VI. Références</b>	<b>56</b>

---

<b>Chapitre 2 : Dispositifs de traitement</b>	<b>59</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>61</b>
<b>II. Dispositifs</b>	<b>61</b>
II.1 Réacteurs	62
II-1-1 Réacteur S60	62
II-1-2 Réacteur "LEGP-1 tête"	63
II-1-3 Réacteur "LEGP-3 têtes"	65
II-1-4 Alimentations fluidiques des réacteurs	67
II.2 Alimentations électriques	67
II-2-1 Alimentation sinusoïdale hachée	67
II-2-2 Alimentation de type pulsé	71
II.3 Post-décharge guidée	74
<b>III. Paramètres expérimentaux – tableau récapitulatif</b>	<b>76</b>
III.1 Paramètres expérimentaux	76
III-1-1 Dispositif de traitement	76
III-1-2 Paramètres électriques	76
III-1-3 Paramètres fluidiques	78
III-1-4 Mode d'exposition de l'échantillon à la post-décharge	78
III.2 Tableau récapitulatif	79
<b>IV. Diagnostic des post-décharges par spectroscopie d'émission optique</b>	<b>82</b>
IV.1 Dispositif expérimental	82
IV.2 Recensement des espèces actives et mécanismes de formation : étude d'un spectre	83
IV.3 Comparaison des différentes post-décharges et quantification des espèces	86
IV.4 Etude du régime transitoire d'une post-décharge guidée	93
IV-4-1 Description du phénomène	93
IV-4-2 Hypothèses sur les mécanismes mis en jeu au cours du régime transitoire	94
IV-4-3 Protocole permettant de diminuer la durée du régime transitoire	95
<b>V. Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>VI. Références</b>	<b>98</b>
<b>Chapitre 3 : Traitements préventifs</b>	<b>101</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>103</b>
<b>II. Etude préliminaire : interaction bois-plasma / post-décharge</b>	<b>104</b>
II.1 Introduction	104
II.2 Traitement de surface du bois par plasma froid : état de l'art	104

---

II.3 Matériel, méthodes et protocoles expérimentaux	107
II-3-1 Traitements réalisés	107
II-3-2 Echantillons	107
II-3-3 Méthodes de caractérisation	110
II.4 Résultats et discussions	119
II-4-1 Mouillabilité sur bois sec	119
II-4-2 Mouillabilité sur bois vert	122
II-4-3 Analyse XPS	126
II-4-4 Hypothèses	130
II.5 Conclusion	132
<b>III. Etude préventive : traitement plasma suivi d'un trempage dans un produit antifongique</b>	<b>133</b>
III.1 Introduction	133
III.2 Traitement du bois par trempage dans un produit antifongique	134
III-2-1 Produit antifongique utilisé	134
III-2-2 Protocole de traitement	135
III-2-3 Efficacité du traitement	135
III.3 Traitement du bois par exposition à la post-décharge suivie d'un trempage dans le Sinesto B	136
III-3-1 Modifications de l'interaction bois-Sinesto B : mesures de mouillabilité	136
III-3-2 Modification de l'absorption et de la rétention du sinesto B dans le bois : mesures de masse et dosages chimiques	139
III-3-3 Modification de l'efficacité antifongique : tests de mise en culture des échantillons traités	145
III.4 Conclusion	149
<b>IV. Etude préventive : fixation de molécules antifongiques sur la cellulose et sur le bois</b>	<b>149</b>
IV.1 Introduction	149
IV.2 Données bibliographiques	150
IV-2-1 Mécanisme d'action des sels d'ammoniums quaternaires sur les champignons	150
IV-2-2 Greffage sur le bois	151
IV-2-3 Greffage sur la cellulose	153
IV.3 Détails expérimentaux	154
IV-3-1 Molécules à greffer	154
IV-3-2 Substrats étudiés	161
IV-3-3 Protocoles expérimentaux	161
IV.4 Résultats de greffage	164
IV-4-1 Greffage du GTAC sur la cellulose	164
IV-4-2 Greffage du GDDAC sur la cellulose	176
IV-4-3 Greffage du GDDAC sur la sciure de bois	178
IV.5 Le greffage du GDDAC permet-il de protéger le bois contre les attaques fongiques ?	180

IV.6 Conclusion	182
<b>V. Conclusion sur l'effet préventif apporté par un traitement par la post-décharge</b>	<b>184</b>
<b>VI. Références</b>	<b>187</b>
<b>Chapitre 4 : traitements curatifs</b>	<b>191</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>193</b>
<b>II. Protocole expérimental général</b>	<b>194</b>
II.1 Isolement et identification des souches fongiques	194
II.2 Préparation des échantillons	195
II.3 Traitements	195
II.4 Caractérisation après traitement	196
II-4-1 Remise en culture / dénombrement sur gélose	196
II-4-2 Mesures d'ATP	197
II-4-3 Microscopie à Fluorescence	197
II-4-4 Observation des échantillons au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE)	199
<b>III. Dépôt de l'inoculum fongique sur lames de microscope</b>	<b>200</b>
III.1 Détails expérimentaux	200
III-1-1 Préparation des échantillons	200
III-1-2 Traitements	200
III-1-3 Caractérisation après traitement	201
III.2 Résultats et commentaires	202
III.3 Conclusion	208
<b>IV. Dépôt de l'inoculum fongique sur filtres de cellulose</b>	<b>209</b>
IV.1 Détails expérimentaux	209
IV-1-1 Préparation des échantillons	209
IV-1-2 Traitements	209
IV-1-3 Caractérisation après traitement	210
IV.2 Résultats	211
IV-2-1 Vérification de la reproductibilité des résultats de remise en culture	211
IV-2-2 Vérification de l'effet induit par le débit et la température du gaz	214
IV-2-3 Comparaison des résultats obtenus avec les différents réacteurs	216
IV-2-4 Influence de l'âge de la culture sur l'efficacité du traitement	218
IV-2-5 Influence du mélange gazeux sur l'efficacité du traitement	219
IV-2-6 Influence de la puissance injectée sur l'efficacité du traitement	221
IV-2-7 Influence du débit de gaz sur l'efficacité du traitement	222

---

IV-2-8 Observation des spores avant et après traitement au MEBE _____	224
IV-2-9 Essais de traitements sur différentes souches _____	229
IV-2-10 Conclusion _____	232
<b>V. Dépôt de l'inoculum fongique sur des échantillons de bois _____</b>	<b>233</b>
V.1 Détails expérimentaux _____	233
V-1-1 Préparation des échantillons _____	233
V-1-2 Traitements _____	233
V-1-3 Caractérisation après traitement _____	234
V.2 Résultats _____	234
V-2-1 Résultats obtenus suite aux traitements N°1 et N°2 _____	234
V-2-2 Résultats obtenus suite au traitement N°3 _____	236
V.3 Conclusion _____	238
<b>VI. Conclusion sur l'effet curatif des post-décharges _____</b>	<b>239</b>
<b>VII. Références _____</b>	<b>241</b>
<b>Conclusion générale _____</b>	<b>243</b>
<b>Annexes _____</b>	<b>247</b>





# Introduction générale



Dans le contexte actuel, visant à favoriser le développement durable, le bois connaît un regain d'intérêt auprès des industriels et du grand public. En effet, il s'agit d'un matériau naturel et constamment renouvelable, participant activement à la réduction de l'effet de serre. De plus, la consommation d'énergie nécessaire à sa production et à sa transformation industrielle est faible. Le bois présente par ailleurs d'excellentes propriétés mécaniques et se positionne donc comme un matériau de choix dans de nombreux secteurs d'activités.

Toutefois, le caractère naturel et biodégradable du bois constitue également la barrière principale à sa mise en œuvre et à son utilisation. En effet, ce matériau particulièrement sensible à son environnement est susceptible d'être altéré par des organismes biologiques (insectes, bactéries, champignons). L'utilisation du bois dans l'industrie dépend alors de sa capacité à résister à ces attaques extérieures et les travaux de recherches sur les traitements de préservation du bois sont de plus en plus nombreux.

Le travail de thèse présenté ici a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre la société Beynel-Manustock (Belin-Beliet, Gironde) et le Laboratoire d'Electronique, des Gaz et des Plasmas (LEGP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA).

La société Beynel-Manustock, basée au cœur de la forêt des landes, fabrique des palettes en pin maritime. Au cours de la mise en œuvre de ses produits, elle est confrontée à un phénomène appelé bleuissement, causé par le développement de champignons, qui entraîne une décoloration bleuâtre à grisâtre du bois et déprécie considérablement sa valeur, sans toutefois affecter ses propriétés mécaniques.

Les traitements réalisés à l'heure actuelle pour préserver le bois des attaques par les champignons de bleuissement consistent en un trempage de celui-ci dans des produits chimiques antifongiques en solution. Toutefois, ce procédé n'est pas totalement satisfaisant car les produits utilisés, solubles dans l'eau, sont facilement lessivés par les eaux de pluie lorsque le bois est exposé en extérieur. Ce phénomène de lessivage conduit donc à deux problèmes sérieux : d'une part, le bois peut rapidement ne plus être protégé contre les attaques par les micro-organismes, et d'autre part, la totalité du produit absorbé dans le bois au cours du trempage pénètre dans les sols et cause ainsi une pollution non négligeable.

La société Beynel-Manustock est donc à la recherche de procédés permettant de protéger efficacement le bois sur le long terme.

Le LEGP est un laboratoire de recherche universitaire travaillant sur la génération de plasmas froids par décharges électriques dans les gaz.

Depuis de nombreuses années, les plasmas froids ont prouvé leur potentialité dans le domaine du traitement de surface et ce pour de nombreuses applications et sur tous types de matériaux. Les nombreuses espèces créées dans ces gaz partiellement ionisés constituent en effet de véritables réservoirs d'énergie pouvant interagir avec la surface du matériau pour en modifier les propriétés, parfois de façon spectaculaire. Toutefois, cette technologie est longtemps restée dédiée au traitement de pièces de petites dimensions et à forte valeur ajoutée car la génération de décharges électriques nécessitait de travailler à pression réduite pour un meilleur contrôle de celles-ci et une meilleure homogénéité du traitement.

Depuis quelques temps, le LEGP travaille activement sur les Décharges à Barrière Dielectriques (DBD) permettant de générer des plasmas froids à la pression atmosphérique et donc de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation du vide dans un procédé de traitement de surface. Par ailleurs, les dispositifs utilisés permettent de travailler sous flux gazeux et de réaliser des traitements en condition de post-décharge : les espèces actives (non chargées) générées dans la décharge électrique sont transportées par le flux gazeux et acheminées vers la surface à traiter. L'utilisation de ces dispositifs rend donc possible les traitements de pièces de grandes dimensions et à plus faible valeur ajoutée et le transfert de la technologie plasma froid vers l'industrie du bois de palettes peut donc être envisagé.

Ainsi, la collaboration entre le LEGP et la société Beynel-Manustock s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche ANR, appelé PlasmaPal, dont l'objectif global principal est de développer un procédé de traitement de surface du pin maritime, par post-décharge DBD à la pression atmosphérique, pour le préserver des attaques par les champignons de bleuissement.

Le travail que nous allons ici développer a consisté à évaluer les potentialités d'un traitement par post-décharge pour cette application préventive, en définissant les effets recherchés par le traitement et en étudiant l'influence des paramètres expérimentaux liés à la décharge sur ces effets.

En parallèle de cette étude préventive l'effet direct des post-décharges sur les champignons responsables du bleuissement a été étudié pour déterminer si le développement d'un procédé de traitement par plasma dans le cadre d'actions curatives pouvait également être envisagé. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques (LRMH), partenaires du programme PlasmaPal.

Le manuscrit est présenté sous la forme de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, des généralités sur les différents domaines abordés seront énoncées de façon à introduire la problématique du sujet de thèse.

Le second chapitre sera consacré aux dispositifs de traitement. Nous y décrirons les différents réacteurs et alimentations utilisés pour générer les décharges et post-décharges ainsi que les paramètres expérimentaux considérés au cours de l'étude. Quelques résultats de diagnostic par spectroscopie d'émission optique seront également présentés, et permettront de définir la nature des espèces actives utilisées comme outil pour le traitement de surface et présentes dans les post-décharges générées.

Dans le troisième chapitre, l'ensemble des résultats relatifs à l'étude préventive seront présentés. Il sera composé de trois sous-parties :

- Une étude préliminaire, sur les modifications de surface engendrées par une exposition du pin maritime à la post-décharge.
- Une étude sur l'effet préventif apporté par une exposition du matériau à la post-décharge suivie d'un trempage dans un produit antifongique.
- Une étude sur la possibilité de greffer en surface du bois des molécules antifongiques, via un traitement par la post-décharge.

Le quatrième chapitre sera destiné à exposer les résultats concernant l'effet direct de la post-décharge sur les champignons responsables du bleuissement du bois et permettra de définir si un procédé de traitement plasma peut être envisagé dans le cadre d'actions curatives.



# Chapitre 1 : Généralités





## I. INTRODUCTION

Les travaux de thèse présentés ici ont un caractère multidisciplinaire. En effet, nous aborderons le domaine des plasmas froids, du matériau bois ou encore de la microbiologie. Aussi, il est important de définir les termes qui seront employés dans le manuscrit et d'exposer les généralités concernant chacun des thèmes abordés.

Dans un premier temps, des généralités concernant les plasmas froids seront énoncées. L'objectif ici n'est pas de rentrer dans les détails de la physique des gaz ionisés mais plutôt de permettre à un non-spécialiste du domaine de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu pour des procédés de traitement de surface.

Dans un second temps, la structure et la composition du matériau bois seront décrites, de façon à exposer au mieux les problèmes de durabilité auxquels il est confronté.

Enfin, nous détaillerons les traitements physiques et chimiques existant sur le bois et nous nous intéresserons plus particulièrement aux traitements utilisés dans l'industrie de la palette. Cette partie nous permettra de comprendre et d'exposer la problématique du sujet de thèse et les objectifs.

## II. GENERALITES SUR LES DECHARGES ELECTRIQUES

Cette partie est dédiée à une brève présentation de généralités sur les plasmas froids. Elle est principalement basée sur des ouvrages de référence auxquels le lecteur pourra se référer s'il désire trouver une analyse plus approfondie du sujet [1-6].

### II.1 Définition

A l'état naturel, un gaz est essentiellement composé de particules neutres et constitue donc un bon isolant électrique. S'il est soumis à un champ électrique suffisamment important, le gaz peut s'ioniser et voir ainsi augmenter sa conductivité électrique.

On emploie aujourd'hui couramment le terme « plasma » pour désigner tout gaz partiellement ou totalement ionisé.

La connaissance du degré d'ionisation  $\alpha_i$  défini par la relation (1.1) permet la classification des plasmas :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_0 + n_i} \quad (1.1)$$

avec  $n_0$  et  $n_i$  correspondant respectivement aux densités des espèces neutres et ionisées, exprimées en nombre de particules par unité de volume (généralement en  $\text{cm}^{-3}$ ).

Deux grandes familles de gaz ionisés sont distinguées selon la valeur du degré d'ionisation  $\alpha_i$  : les gaz fortement ionisés pour  $\alpha_i > 10^{-4}$  et les gaz faiblement ionisés pour  $\alpha_i < 10^{-4}$ .

On s'intéressera ici particulièrement aux gaz faiblement ionisés dans lesquels on a, par définition, une densité de particules chargées (ions et électrons) très faible devant celle des neutres. Il s'agit en général de plasmas hors équilibre thermodynamique, chaque espèce (électrons, ions, particules neutres du gaz) étant caractérisée par sa propre température, respectivement  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_0$ . On peut en effet appliquer la relation suivante :

$$T_e \gg T_i \geq T_0 \quad (1.2)$$

La température des électrons est de l'ordre de quelques eV (1 eV = 11 600 K) tandis que celle du gaz (et des ions) est « proche » de la température ambiante (typiquement inférieure à 400K). On parle donc de « plasmas froids », en raison de la faible température des composants majoritaires.

D'autre part, ces plasmas froids étant principalement générés dans les laboratoires, par l'application d'une haute tension entre deux électrodes, on utilisera préférentiellement le terme de « décharge électrique » pour le nommer.

## II.2 Le plasma : un milieu réactif

Le champ électrique appliqué fournit dans le gaz de l'énergie aux électrons qui sont les espèces chargées les plus mobiles. L'énergie électronique sera ensuite transmise aux espèces neutres par collisions. On distingue les collisions élastiques et les collisions inélastiques.

Une collision dite élastique ne modifie pas l'énergie interne des atomes neutres mais entraîne simplement une modification de trajectoire et un transfert d'énergie cinétique. En revanche, si l'énergie électronique est suffisamment importante, il peut y avoir une collision dite inélastique, pour laquelle il y aura une modification de l'énergie interne des particules mises en jeu. Un atome ou une molécule de gaz pourra alors s'exciter, s'ioniser ou se dissocier lors de cette collision.

Parmi ces réactions de collision inélastique, on distingue par exemple :

- l'excitation :  $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
- l'ionisation :  $A + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^-$
- la dissociation :  $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$
- l'attachement :  $A + e^- \rightarrow A^-$
- l'attachement dissociatif :  $AB + e^- \rightarrow A^- + B$
- la recombinaison radiative :  $A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$

*Remarque : la liste des réactions décrites ci-dessus n'est pas exhaustive.*

Ainsi, la phase plasma générée dans une décharge électrique est un milieu réactif, composé d'un grand nombre d'espèces : des électrons, des ions (positifs ou négatifs), des neutres stables, des radicaux libres, des espèces excitées (atomes et molécules) dans des états radiatifs ou métastables et des photons. Ce milieu réactif peut être utilisé pour le traitement de surface de divers matériaux : l'énergie des différentes espèces actives peut permettre de modifier les premières couches atomiques d'une surface (création de radicaux, nettoyage de surface, fonctionnalisation,...) et ainsi induire une modification des propriétés physico-chimiques de celle-ci [7,8].

Toutefois, l'utilisation des plasmas froids pour le traitement de surface dans le milieu industriel est longtemps restée dédiée aux pièces de petites dimensions et à forte valeur ajoutée. En effet, l'obtention d'une décharge contrôlée nécessitait de travailler à pression réduite, induisant l'utilisation de systèmes de pompage lourds et onéreux. Les plasmas froids se sont en particulier très bien implantés dans l'industrie micro-électronique.

Ces dernières décennies, l'utilisation des plasmas froids s'étend à des applications plus larges grâce notamment au développement des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD), permettant de générer une phase gazeuse réactive à la pression atmosphérique.

### **II.3 Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)**

Les premières expérimentations connues sur ce type de décharge sont les travaux de Siemens, en 1857, qui a proposé une nouvelle configuration pour la production d'ozone ou d'oxyde d'azote. Au cours du vingtième siècle, la recherche sur ce type de décharge a permis d'élargir leur champ d'application à la modification de surface, à la déposition assistée par plasma, aux lasers, puis plus tard, aux écrans plats, ou encore au traitement d'effluents gazeux [9,10].

Le principe d'une telle décharge repose sur l'insertion entre les deux électrodes d'au moins un matériau diélectrique (verre, quartz, céramique, ou encore polymère). La présence du matériau diélectrique permet de limiter le courant de conduction traversant l'intervalle gazeux et donc d'éviter le passage à l'arc [1,9-12].

Les configurations classiques des réacteurs DBD sont cylindriques ou planes comme schématisé sur la figure 1-1 où l'on distingue également les DBD surfaciques ou coplanaires. L'espace inter-électrodes, pour les configurations planes et cylindriques, peut varier de 0.1 à 5 mm, selon la configuration et le domaine d'application. Le diélectrique agit comme l'isolant d'un condensateur dont les armatures sont d'un côté la décharge et de l'autre l'électrode métallique. Ainsi, les décharges de ce type ne peuvent fonctionner que par l'application d'une tension alternative [8,12] ou pulsée [13-16].

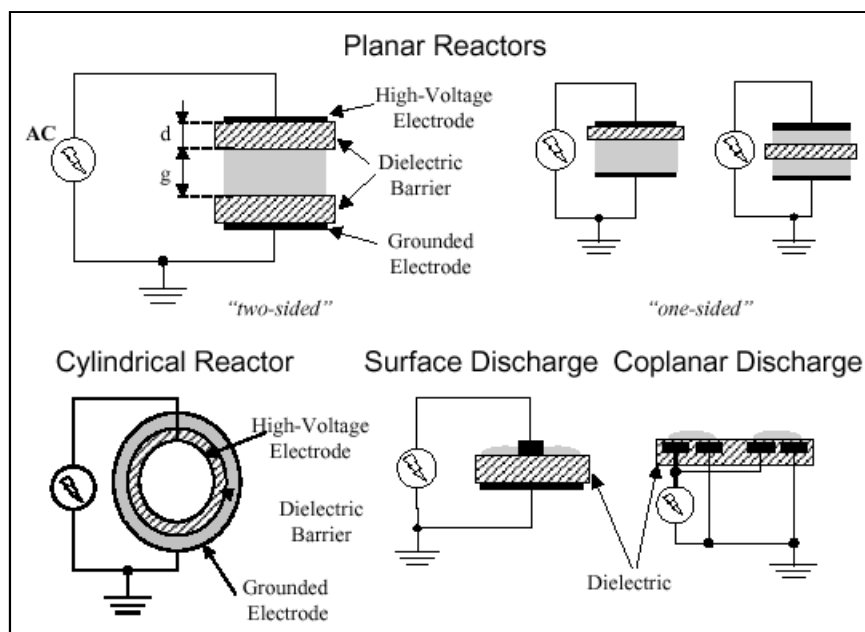


Figure 1-1 : Configurations classiques des réacteurs DBD [10]

Habituellement, les décharges à barrière diélectrique opèrent dans un mode filamentaire : des micro-décharges d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre sont distribuées de façon aléatoire sur la surface de l'électrode. Toutefois sous certaines conditions bien spécifiques, il est possible d'obtenir une décharge homogène, pour laquelle un seul canal de conduction se forme entre les deux électrodes. L'homogénéité de la décharge aura une grande importance pour les applications de traitement de surface si l'on souhaite obtenir un traitement uniforme (à condition que le traitement soit réalisé dans la décharge). C'est pourquoi de nombreuses

études ont été réalisées sur l'obtention d'une telle décharge communément dénommée APGD (Atmospheric Pressure Glow Discharge) dans la littérature [17-22]. Cependant, on peut signaler que même si la décharge n'est pas totalement homogène, mais que la densité de filaments est suffisamment grande, le mode filamentaire permet un traitement quasi-homogène.

Les décharges à barrière diélectriques permettent donc d'envisager des traitements de surface de divers matériaux, à la pression atmosphérique, et de nouvelles possibilités s'ouvrent donc au milieu industriel. En particulier, le traitement de fibres, tissus ou de films est très développé sous cette configuration car il est possible d'envisager des traitements en continu, par défilement du matériau à traiter dans l'espace inter-électrode [23-25].

En revanche, pour des pièces de plus grande épaisseur, ou encore présentant des géométries complexes, cette configuration n'est pas adaptée. Afin de contourner ce problème, il est possible de réaliser les traitements en condition de post-décharge spatiale.

#### **II.4 Notion de post-décharge**

Afin de générer une post-décharge, la décharge s'effectue sous flux gazeux. Ainsi, les produits de la décharge (hors espèces chargées) sont acheminés en dehors de l'espace inter-électrode et peuvent être guidés vers la surface à traiter [26,27]. Cette configuration présente deux avantages pour les applications de traitement de surface. Tout d'abord, comme mentionné précédemment, elle permet d'envisager des traitements de pièces de grandes dimensions (leur épaisseur important peu), et ceci en défilé. D'autre part, l'homogénéité du traitement est alors régie par l'homogénéité de l'effluent gazeux, et non plus par celle de la décharge, comme c'est le cas pour un traitement réalisé dans l'espace inter-électrode. L'aspect filamentaire éventuel de la décharge ne pose alors plus de problèmes.

Des travaux menés au laboratoire ont montré qu'il était possible de guider la post-décharge dans des tubes (en quartz, pyrex, polymère, métal) et que les espèces actives pouvaient ainsi être conservées sur de très longues distances (plusieurs mètres) [8]. Il a été suggéré que ce phénomène pouvait s'expliquer par un effet soliton : suite à un traitement progressif des parois internes du tube utilisé, une onde solitaire formée au niveau du réacteur de décharge permet de limiter la dispersion de l'énergie des espèces neutres actives et ainsi les acheminer localement sur la surface à traiter [28].

## II.5 Espèces actives générées

Le traitement d'un matériau sera dépendant des espèces arrivant jusqu'à la surface de celui-ci. Ainsi, pour des traitements réalisés en condition de post-décharge, il est généralement admis que les espèces actives qui seront responsables des modifications de surface sont principalement les espèces excitées dans des états métastables, présentant de longues durées de vie, les radicaux libres, ou également les rayonnements UV issus de la désexcitation de certaines espèces radiatives. Pour essayer de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu à l'interface de traitement (post-décharge/surface), il est donc essentiel d'avoir une idée sur les principales espèces présentes dans la décharge et la post-décharge.

Les espèces actives produites sont variables selon le gaz plasmagène utilisé. Les décharges étudiées dans le cadre de la thèse sont générées à partir de l'azote ou de mélanges azote/oxygène. Nous présenterons donc ici les principales espèces générées dans ces gaz.

Comme énoncé précédemment, les électrons énergétiques vont entrer en collision avec les espèces gazeuses, à l'état moléculaire. Ces collisions, inélastiques, vont conduire à une excitation, une dissociation, ou encore une ionisation des molécules. Les tableaux 1-1 à 1-6 présentent les principales espèces excités de l'azote et de l'oxygène dans leurs états moléculaires, atomiques ou ioniques [1,5,6].

Etat	Type	Energie (eV)
$X^1\Sigma_g^+ (v = 0)$	fondamental	
$X^1\Sigma_g^+ (v = 1)$	métastable	0.29
$A^3\Sigma_u^+$	métastable	6.17
$w^3\Delta_u$	métastable	7.32
$B^3\Pi_g$	radiatif	7.2
$B'^3\Sigma_u^-$	radiatif	8.2
$a'\Sigma_u^-$	métastable	8.52
$a^1\Pi_g$	métastable	8.67
$w^1\Delta_u$	radiatif	9.02
$C^3\Pi_u$	radiatif	11
$E^3\Sigma_g^+$	métastable	11.88

Tableau 1-1 : états de l'azote moléculaire  $N_2$

Etat	Type	Energie (eV)
$X^3\Sigma_g^-(v=0)$	fondamental	
$X^3\Sigma_g^-(v=1)$	métastable	0.19
$A^1\Delta_g$	métastable	0.98
$B^1\Sigma_g^+$	métastable	1.63
$c^3\Delta_u$	métastable	4.2
$A^3\Sigma_u^+$	métastable	4.43
$c^1\Sigma_u^-$	métastable	4.5
$B^3\Sigma_u^-$	radiatif	6.1
$^1\Delta_u$	radiatif	8.65

Tableau 1-2 : états de l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>

Etat	Type	Energie (eV)
$^4S_{3/2}^0$	fondamental	
$^2D_{5/2}^0$	métastable	2.38
$^2D_{3/2}^0$	métastable	2.38
$^2P_{3/2}^0$	métastable	3.58
$^2P_{1/2}^0$	métastable	3.58

Tableau 1-3 : états de l'azote atomique N

Etat	Type	Energie (eV)
$^3P_{2,1,0}$	fondamental	
$^1D_2$	métastable	1.96
$^1S_0$	métastable	4.17
$^5S_2^0$	métastable	9.13

Tableau 1-4 : états de l'oxygène atomique O



Etat	Type	Energie (eV)
$X^2\Sigma_g^+ (v = 0)$	fondamental	15.58
$A^2\Pi_u$	radiatif	16.7
$B^2\Sigma_u^+$	radiatif	18.75

Tableau 1-5 : états de l'ion moléculaire de l'azote  $N_2^+$

Etat	Type	Energie (eV)
$X^2\Pi_g$	fondamental	12.21
$b^4\Pi_u$	radiatif	16.1
$A^2\Pi_u$	radiatif	16.9

Tableau 1-6 : états de l'ion moléculaire de l'oxygène  $O_2^+$

Les différentes collisions peuvent également conduire à la formation d'oxydes d'azote (à l'état fondamental ou dans des états excités) ou encore d'ozone  $O_3$ , molécule connue pour être très réactive dans des procédés de décontamination. Le tableau 1-7 décrit les principaux états excités de la molécule NO [29].

Etat	Type	Energie (eV)
$X^2\Pi_r$	fondamental	
$A^2\Sigma^+$	radiatif	~ 5.5
$B^2\Pi_r$	radiatif	~ 5.7
$C^2\Pi_r$	radiatif	~ 6.5
$D^2\Sigma^+$	radiatif	~ 6.7

Tableau 1-7 : principaux états excités du monoxyde d'azote NO

Afin de déterminer les espèces effectivement présentes dans une décharge ou une post-décharge, et éventuellement de les quantifier, des analyses *in situ* peuvent être réalisées. Au chapitre 2, nous détaillerons les réactions pouvant conduire à la formation des principales espèces dans la décharge et dans la post-décharge en nous basant sur des résultats obtenus par spectroscopie d'émission optique.

Pour toute application de traitement de surface, trois éléments sont à considérer. Tout d'abord, les espèces actives générées, auxquelles nous venons de nous intéresser, sont bien sûr d'une importance capitale. Elles constituent les réservoirs d'énergie qui vont entrer en collision avec la surface et engendrer les modifications physico-chimiques des premières couches moléculaires. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours d'un traitement de surface, le second élément à prendre en considération est le matériau lui-même, et plus précisément, sa surface ainsi que son environnement. Enfin, le dernier élément, et non le moindre, est l'application. Il est en effet essentiel de savoir, avant de réaliser un traitement, ce que l'on cherche à obtenir sur la surface que l'on souhaite modifier. Quelles sont les propriétés recherchées ? Quelles sont les modifications chimiques et/ou physiques nécessaires à l'obtention de ces propriétés ? Ainsi, les prochaines parties sont destinées à présenter le matériau « cible », et les raisons pour lesquelles un traitement par plasma froid peut être envisagé sur le bois.

### **III. GENERALITES SUR LE MATERIAU BOIS**

Les enjeux environnementaux et énergétiques, auxquels nous sommes aujourd'hui confrontés, positionnent le bois comme un matériau incontournable dans de nombreux secteurs d'activité dont la construction, l'ameublement, l'emballage, la décoration, ... En effet, le bois constitue la plus vaste réserve carbonée renouvelable sur terre. Il s'agit d'un matériau naturel, biodégradable, dont la mise en œuvre est peu coûteuse, contrairement à celle des matériaux synthétiques. Le bois possède en outre d'excellentes propriétés mécaniques. Malgré cela, ce matériau présente certains inconvénients, particulièrement une certaine fragilité vis-à-vis d'agents extérieurs (principalement l'humidité et les microorganismes), qui constitue la principale barrière à son utilisation.

Le bois est un matériau très complexe, et nous proposons, dans cette partie, de décrire sa structure et sa composition afin d'expliquer ensuite les mécanismes d'altération auxquels il est confronté.

Comme pour la partie concernant les plasmas froids, les généralités présentées ici sont basées sur des ouvrages de références qui pourront être consultées pour une analyse plus détaillée [30-32].

### III.1 Formation du bois dans l'arbre

Le bois, issu de l'arbre, est un matériau complexe, produit par le biais de la photosynthèse. Les feuilles produisent du glucose à partir du  $\text{CO}_2$  de l'air et de la lumière du soleil. Ce glucose est ensuite transporté jusqu'aux cellules où il sert de nourriture et à la production de nouvelles cellules. Ce mode de croissance est donc très sensible aux conditions climatiques, c'est pourquoi le bois est un matériau très hétérogène. L'anatomie du bois peut être décrite à plusieurs échelles comme le montre la figure 1-2.

Nous décrivons dans un premier temps l'anatomie à l'échelle macroscopique, correspondant à l'observation du tronc, de la planche et des cerne. Nous détaillerons ensuite l'organisation des cellules constituant le plan ligneux ainsi que la structure de la paroi cellulaire. Enfin, nous nous intéresserons à l'échelle moléculaire et présenterons la composition chimique du bois. Cette description à différentes échelles est importante car elle permet d'une part de comprendre l'organisation de ce matériau complexe et l'origine de ses propriétés. D'autre part, ces éléments nous seront utiles par la suite car les traitements ont été réalisés sur des échantillons de bois (échelle de la planche) mais également sur de la cellulose commerciale (échelles des microfibrilles / moléculaire).

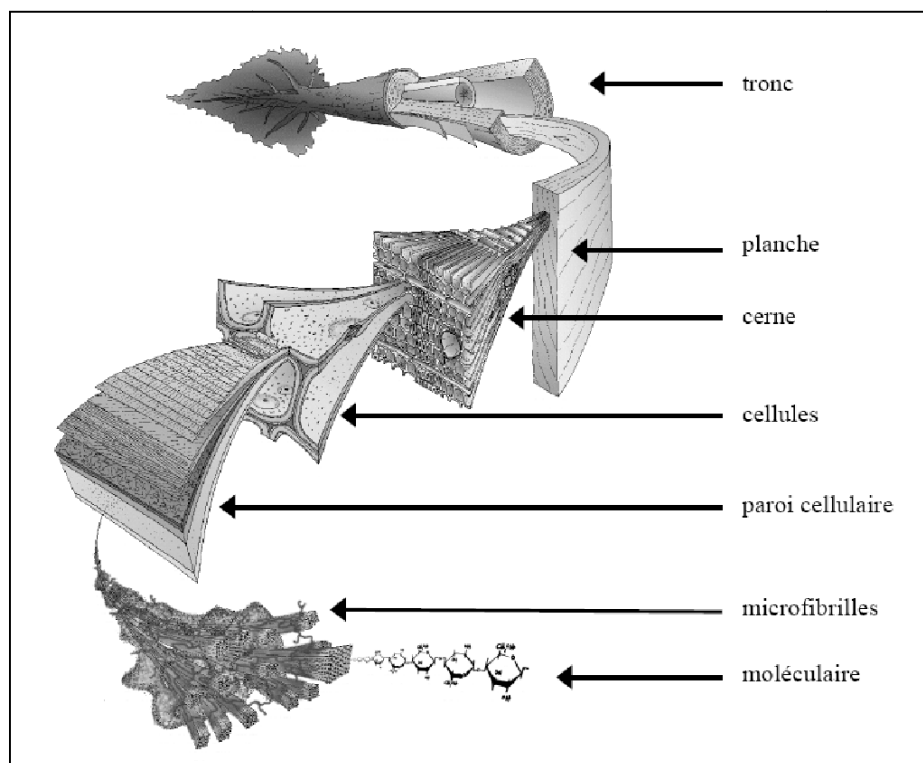


Figure 1-2 : différentes échelles d'observation du bois (dessin d'après Harrington, University of Canterbury)

Par ailleurs, il est à signaler que la structure du bois étant anisotrope, on étudie communément son anatomie suivant trois plans de coupes perpendiculaires (radial, tangentiel et transversal) et/ou suivant trois directions L,R,T (longitudinale, radiale et tangentielle), comme schématisé sur la figure 1-3.

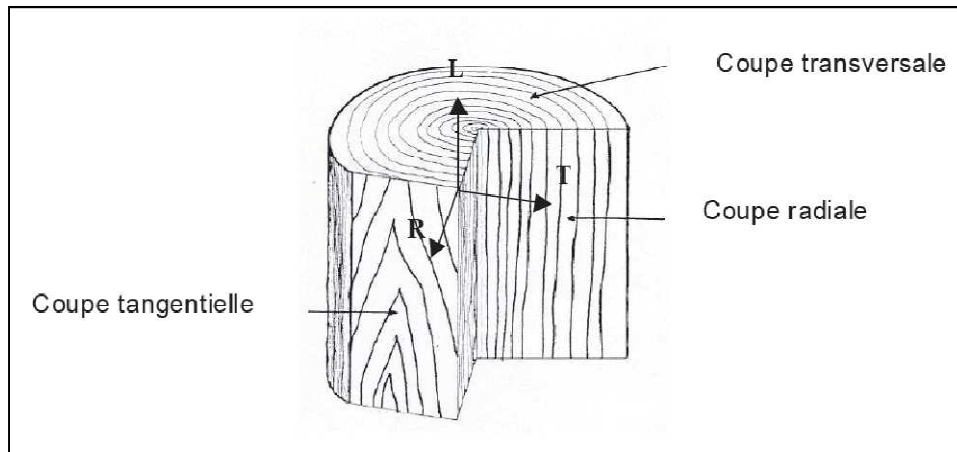


Figure 1-3 : plans de coupe de référence pour l'étude de l'anatomie du bois [33]

### III.2 Anatomie à l'échelle macroscopique

Lorsque l'on observe une coupe transversale d'un tronc d'arbre (figure 1-4), on peut distinguer plusieurs zones, caractérisant le mode de croissance de l'arbre.

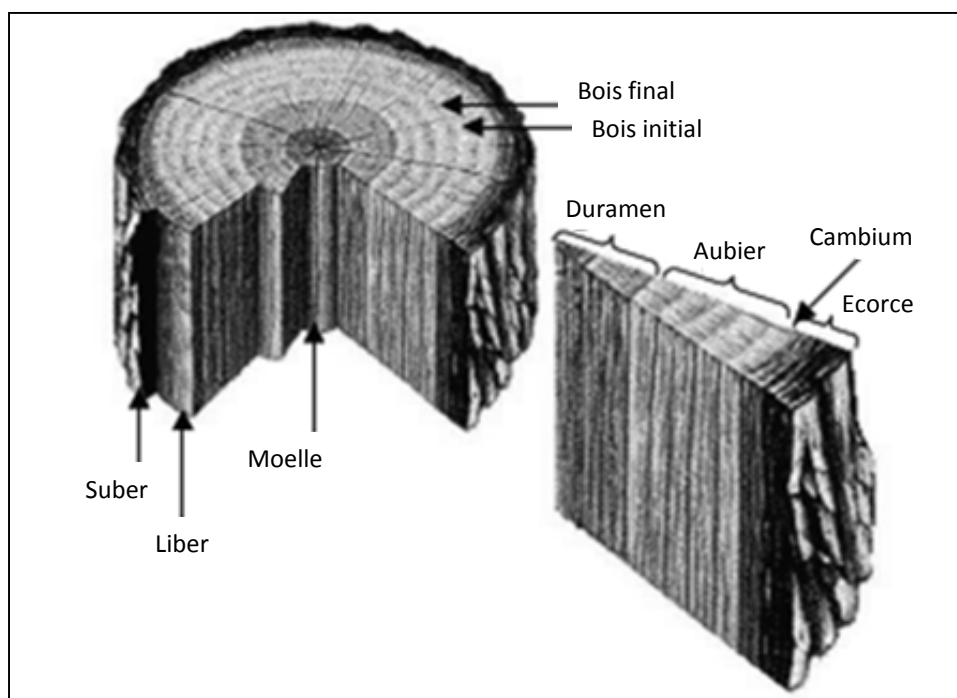


Figure 1-4 : anatomie d'un tronc d'arbre [34]

Le tronc croît de manière concentrique. En périphérie du tronc se trouve l'écorce, qui assure un rôle de première défense contre les attaques biologiques. Elle se compose du suber, partie externe, inerte, et du liber, zone interne, au travers duquel circulent les sucres issus de la biosynthèse. Des couches de nouvelles cellules sont formées entre l'écorce et le bois déjà existant par division cellulaire du cambium. La structure et la composition chimique des cellules ainsi créées vont dépendre de la saison et des conditions météorologiques. Ainsi, au début du printemps, une première catégorie de cellules, à parois minces, est formée. L'ensemble de ces cellules forme un tissu tendre et clair appelé bois de printemps ou bois initial. A la fin de l'été se constitue un tissu plus dense et plus foncé, formé de cellules à parois épaisses. Il s'agit du bois d'été ou bois final. Le cerne annuel est constitué d'une couche de bois d'été et d'une couche de bois de printemps.

Les cernes les plus jeunes, situés vers l'extérieur du tronc forment l'aubier. C'est dans cette partie du bois que circulent l'eau et la sève. Les cernes les plus anciens sont situés au centre du tronc, dans le cœur (duramen), où les cellules responsables de la circulation de la sève sont bouchées. La résistance mécanique et la durabilité du bois de cœur sont plus élevées que celles de l'aubier.

### **III.3 Anatomie à l'échelle de la cellule**

Bien que l'anatomie du bois à l'échelle macroscopique soit comparable pour les deux grandes familles de bois (résineux et feuillus), des différences sont observables à l'échelle microscopique. Le pin maritime appartenant à la famille des résineux, nous ne nous concentrerons ici que sur la description de la structure de cette famille.

Les cellules générées à partir du cambium s'organisent entre elles pour former ce que l'on appelle le plan ligneux. Le plan ligneux des résineux est relativement simple par comparaison à celui des feuillus. Il est majoritairement constitué de deux types de cellules : les trachéides et les cellules de parenchyme du rayon ligneux (également appelées rayons ligneux) (figure 1-5).

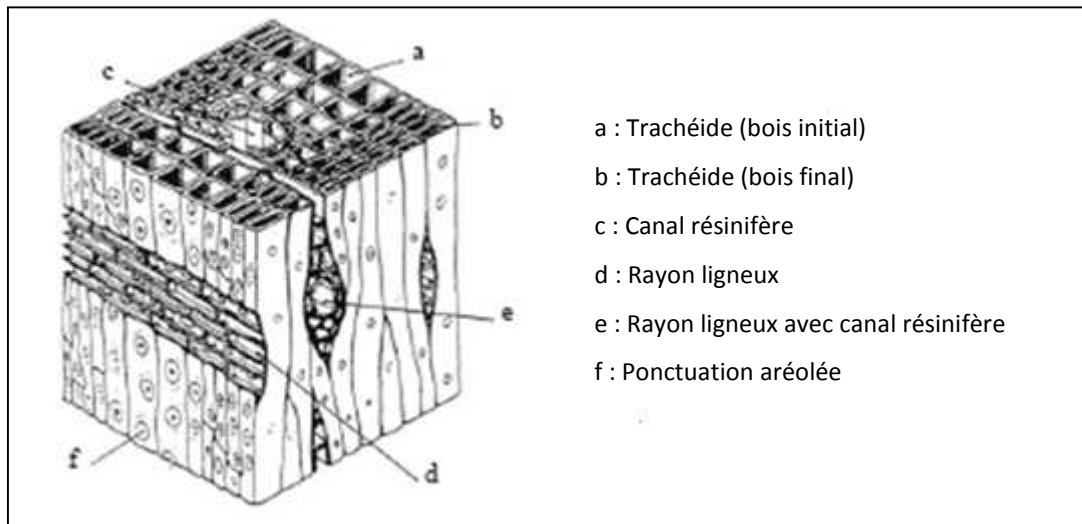


Figure 1-5 : plan ligneux des résineux [34]

Les trachéides sont de très longues cellules, cent fois plus longues que larges. Elles sont disposées de façon longitudinale suivant les sections radiale et tangentielle. Suivant le plan transversal, elles apparaissent sous forme de carrés. Ces cellules constituent le composant majeur de bois, représentant 90% de son volume. On peut distinguer sur la figure 1-5, les différences d'épaisseur de paroi entre les trachéides de bois initial et de bois final. Ces cellules ont pour rôle majeur un rôle de soutien.

Les cellules de parenchyme du rayon ligneux sont plus petites et moins longues. Elles sont orientées différemment des trachéides, leur longueur se trouvant dans la direction radiale. Les fonctions primaires de ces cellules sont la synthèse, le stockage et le transport des substances biochimiques.

La circulation de la sève dans l'arbre est assurée par les canaux sécréteurs (ou résinifères), orientées horizontalement ou verticalement.

### III.4 Anatomie à l'échelle de la paroi cellulaire

Il est important de soulever ici une particularité sémantique. En effet, d'un point de vue général, une cellule est normalement constituée de deux domaines : le protoplaste et la paroi cellulaire. Le protoplaste est la somme des composants vivants, qui sont liés par la membrane cellulaire, et la paroi cellulaire est un composant non vivant, principalement composé d'une matrice carbohydate.

Pour les cellules du bois, la situation est plus compliquée que ce cas général. En effet, dans la plupart des cas, la fonction principale des cellules est uniquement assurée par la paroi

cellulaire. Cela signifie que la majorité des cellules dans le bois n'ont, non seulement pas besoin de leur protoplaste, mais elles doivent même complètement l'extraire avant de terminer leur maturation. Ainsi, lorsque l'on parle des cellules du bois, on parle de cellules sans leur protoplaste, ce qui est techniquement incorrect, mais le plus couramment utilisé dans la littérature. La partie de la cellule dans laquelle devrait se trouver le protoplaste est donc un espace vide, appelé lumen, ou lumière. Il s'agit d'un espace disponible pour la conduction d'eau et de nutriments.

La description d'une cellule constituant le bois revient donc à décrire la paroi cellulaire, présentant une structure très régulière et schématisée sur la figure 1-6.

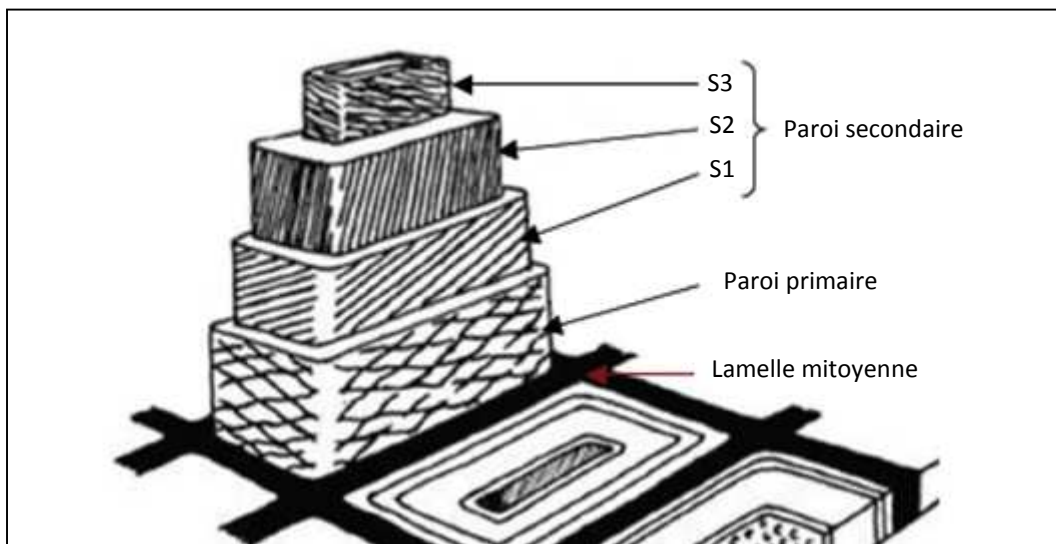


Figure 1-6: représentation schématique des couches de la paroi cellulaire [34]

La paroi d'une cellule est composée de plusieurs couches. Les cellules sont soudées entre elles par la lamelle mitoyenne (ou lamelle moyenne) qui assure la cohésion des tissus. Son épaisseur est comprise entre 0.5 et 1.5 $\mu\text{m}$ . La paroi primaire (0.1 à 0.2  $\mu\text{m}$ ) est composée de microfibrilles désordonnées de cellulose et joue le rôle d'interface entre la lamelle mitoyenne et la paroi secondaire. Cette dernière est elle-même divisée en 3 couches notées S1, S2 et S3 qui diffèrent par leur épaisseur, leur composition et par l'orientation des fibrilles.

### III.5 Composition chimique

#### III-5-1 Composition globale

La composition chimique du bois est complexe et présente une grande hétérogénéité. Les constituants peuvent être divisés en deux groupes : les substances macromoléculaires et les substances de faible masse molaire comme le montre la figure 1-7.

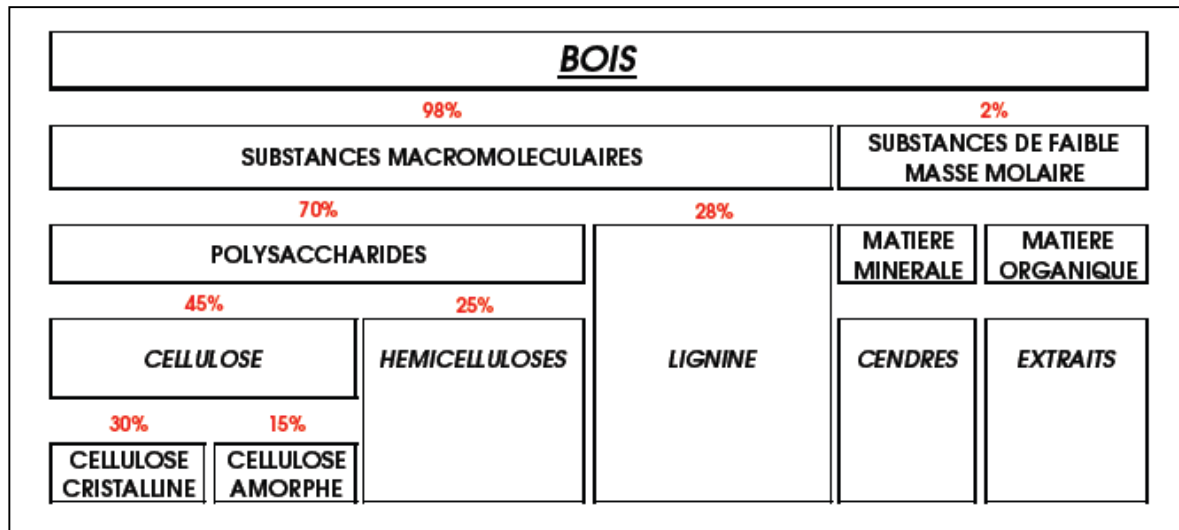


Figure 1-7 : pourcentages approximatifs des différents constituants dans les résineux [34]

Dans ce qui suit, nous allons donc décrire chacun des constituants du bois.

#### III-5-2 Cellulose

La cellulose est une macromolécule de haut poids moléculaire constituée d'un seul type de monomère, le  $\beta$ -D-glucopyranose (ou  $\beta$ -glucose). Les monomères sont assemblés en un motif cellobiose, diholoside formé de 2  $\beta$ -D-glucopyranoses inversés liés par une liaison covalente osidique ( $1 \rightarrow 4$ ) et représenté sur la figure 1-8.

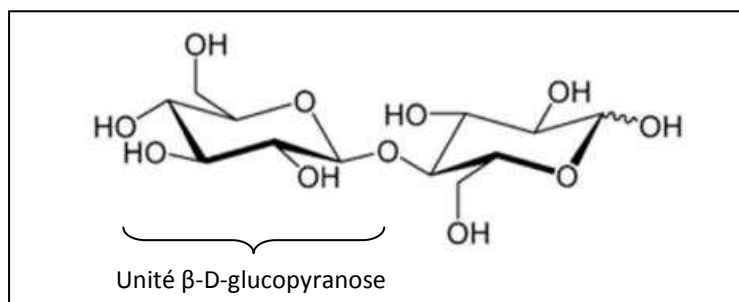


Figure 1-8 : formule chimique du motif cellobiose



La molécule de cellulose est donc linéaire et les chaînes obtenues forment entre elles des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (figure 1-9). Les chaînes sont alors agrégées en microfibrilles dans lesquelles on trouve des zones hautement ordonnées (cristallines) et des zones amorphes. Les microfibrilles s'associent pour former des fibrilles qui elles-mêmes constituent les fibres de cellulose. Cette organisation lui confère un rôle de soutien dans la paroi cellulaire.

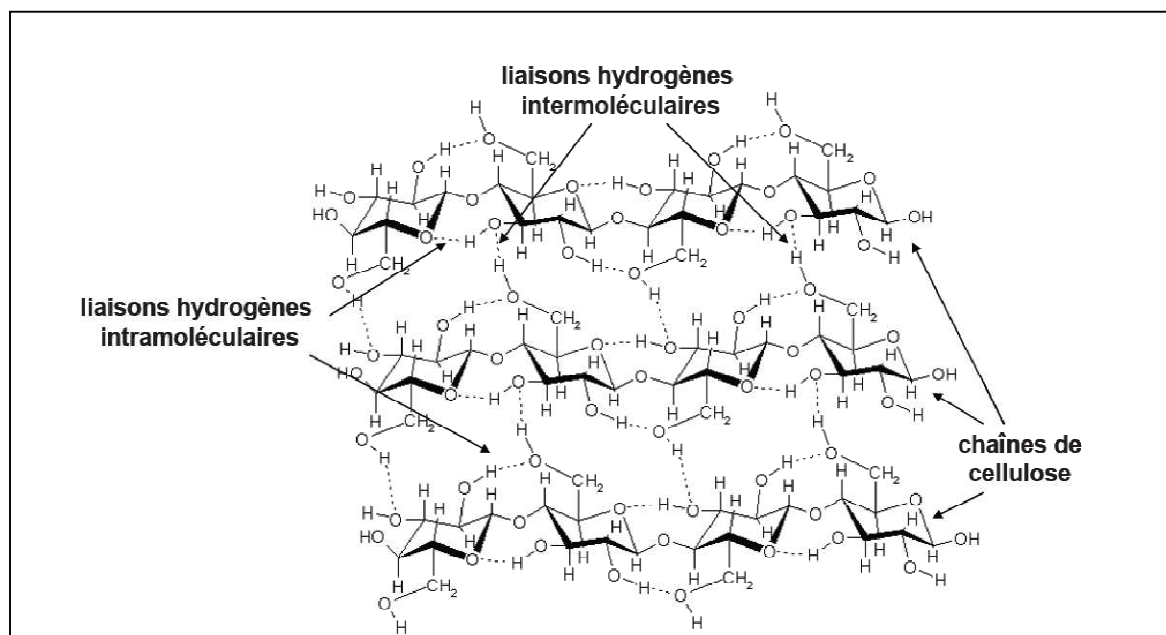


Figure 1-9 : organisation des chaînes de cellulose par liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires [35]

La cellulose étant un polymère linéaire, elle peut être caractérisée par son degré de polymérisation (DP), correspondant au nombre d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose constituant une chaîne cellulosique. Dans le bois, le degré de polymérisation est généralement compris entre 9000 et 15000.

### III-5-3 Hémicelluloses

Il existe une grande variété d'hémicelluloses dont les chaînes sont constituées de sucres divers tels que des pentoses (xylose, arabinose), des hexoses (glucose, mannose, galactose), ainsi que des acides uroniques. On retrouve principalement les formes  $\beta$ -D-glucopyranose,  $\beta$ -D-mannopyranose,  $\alpha$ -D-galactopyranose,  $\alpha$ -L-arabinofuranose et  $\beta$ -D-xylopyranose de ces sucres, représentées dans le tableau 1-8.

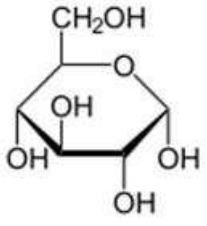
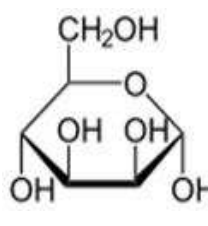
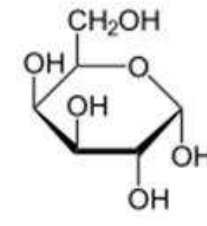
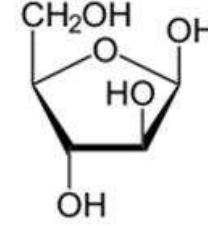
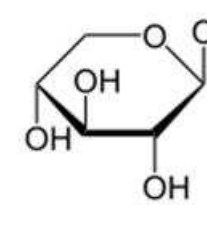
				
$\beta$ -D- Glucopyranose	$\beta$ -D- Mannopyranose	$\alpha$ -D- Galactopyranose	$\alpha$ -L- Arabinofuranose	$\beta$ -D- Xylopyranose

Tableau 1-8 : principaux sucres constituant les hémicelluloses

Les principales hémicelluloses rencontrées dans les résineux sont les galactoglucomannanes, les arabinoglucuronoxylanes ou encore les arabinogalactane. A titre d'exemple, les galactoglucomannanes sont constituées de chaînes formées par des liaisons entre les carbones 1 et 4 d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose et d'unités  $\beta$ -D-mannopyranose. Des unités  $\alpha$ -D-galactopyranose viennent se greffer sur ces chaînes par des liaisons (1 $\rightarrow$ 6).

Les hémicelluloses peuvent être constituées de chaînes linéaires et ramifiées et possèdent des degrés de polymérisation de quelques centaines.

### III-5-4 Lignine

La lignine est un polymère amorphe de nature phénolique qui rigidifie la paroi cellulaire. Les précurseurs de la biosynthèse conduisant à la formation de la lignine sont l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure 1-10)

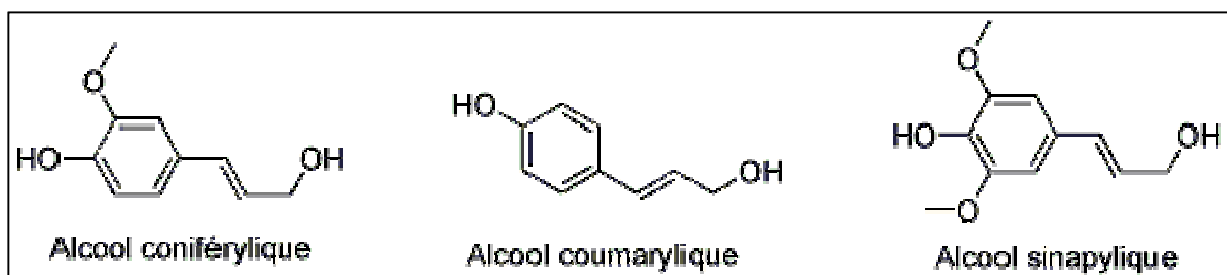


Figure 1-10: monomères intervenant dans la biosynthèse de la lignine

La polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation de polymères complexes, très variables d'une essence de bois à l'autre, et dont la structure dimensionnelle n'est pas connue de façon exacte.

### ***III-5-5 Extractibles***

Les extractibles sont des composés de faible masse molaire, qui, comme leur nom l'indique, peuvent être extraits du matériau, car ils sont solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther, benzène). Les principaux constituants sont les tannins, les terpènes et terpénoïdes, les composés aliphatiques (acides gras, cires, alcools gras) et les sucres. Ils sont responsables de certaines caractéristiques du bois comme sa couleur ou son odeur. Certaines substances peuvent conférer au bois une bonne défense contre l'attaque par les microorganismes.

### ***III-5-6 Cendres***

Parmi les composés de faible masse moléculaire, on distingue également les cendres. Elles représentent le contenu inorganique et minéral et ne sont présentes qu'en faible proportion dans la paroi cellulaire (de 0.5 à 1%). Les éléments que l'on retrouve le plus fréquemment sont le manganèse, le calcium, le potassium et le sodium.

## **III.6 Propriétés et caractéristiques**

Nous avons vu que les différents constituants du bois possédaient de nombreux groupements hydroxyle (en particulier la cellulose et les hémicelluloses) capables de se lier entre eux pour former des liaisons hydrogène, mais également capables de se lier aux molécules d'eau. Le bois est donc un matériau très hygroscopique : il est susceptible de perdre ou de reprendre de l'humidité en fonction des conditions de l'air dans lequel il est placé.

Les affinités particulières du bois avec l'eau sont en général responsables des principaux inconvénients inhérents à l'utilisation de ce matériau. En effet, l'humidité du bois constitue le facteur le plus influent d'un point de vue de la stabilité dimensionnelle du matériau et de sa durabilité.

### ***III-6-1 Humidité***

L'humidité du bois est, par définition, la masse en eau contenue dans un échantillon, par rapport à la masse anhydre de celui-ci (relation 1.3). Elle est souvent exprimée en pourcentage.

$$H(\%) = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse anhydre}} \times 100 \quad (1.3)$$

Dans le bois, l'humidité se présente sous trois formes :

- L'eau de constitution : elle fait partie intégrante de la matière ligneuse et ne peut être libérée du bois par simple séchage. Elle n'est donc pas prise en compte pour la détermination de l'humidité du bois.
- L'eau libre : elle est située dans les vides cellulaires du bois (lumières ou lumens).
- L'eau liée : elle imprègne les parois cellulaires où les molécules d'eau sont « liées » aux chaînes de cellulose et d'hémicellulose par des liaisons hydrogène.

Au cours du séchage du bois, c'est l'eau libre qui est d'abord extraite. Lorsque toute l'eau libre s'est évaporée, et qu'il reste toute l'eau liée, on atteint le point de saturation des fibres (PSF) qui correspond à une humidité d'environ 30% pour la plupart des essences. Si l'on continue la phase de séchage en dessous du PSF, c'est alors l'eau liée qui sera évacuée.

A tout moment, l'humidité du bois évolue, de façon à trouver un équilibre appelé « équilibre hygroscopique » qui dépend des conditions de température et d'humidité relative de l'air dans lequel il est placé. La figure 1-11 montre les équilibres hygroscopiques du bois obtenus en fonction de la température et de l'humidité relative de l'endroit où il se trouve.

Lorsque le bois vient d'être coupé (bois vert), son humidité peut être comprise entre 70 et 170%. Ensuite, son humidité diminuera progressivement pour atteindre son équilibre hygroscopique. Lorsque l'équilibre est atteint, on parle alors de bois sec, bien que son humidité ne soit pas nulle. Pour un bois stocké en intérieur, son humidité se situe généralement autour de 10 à 12%.

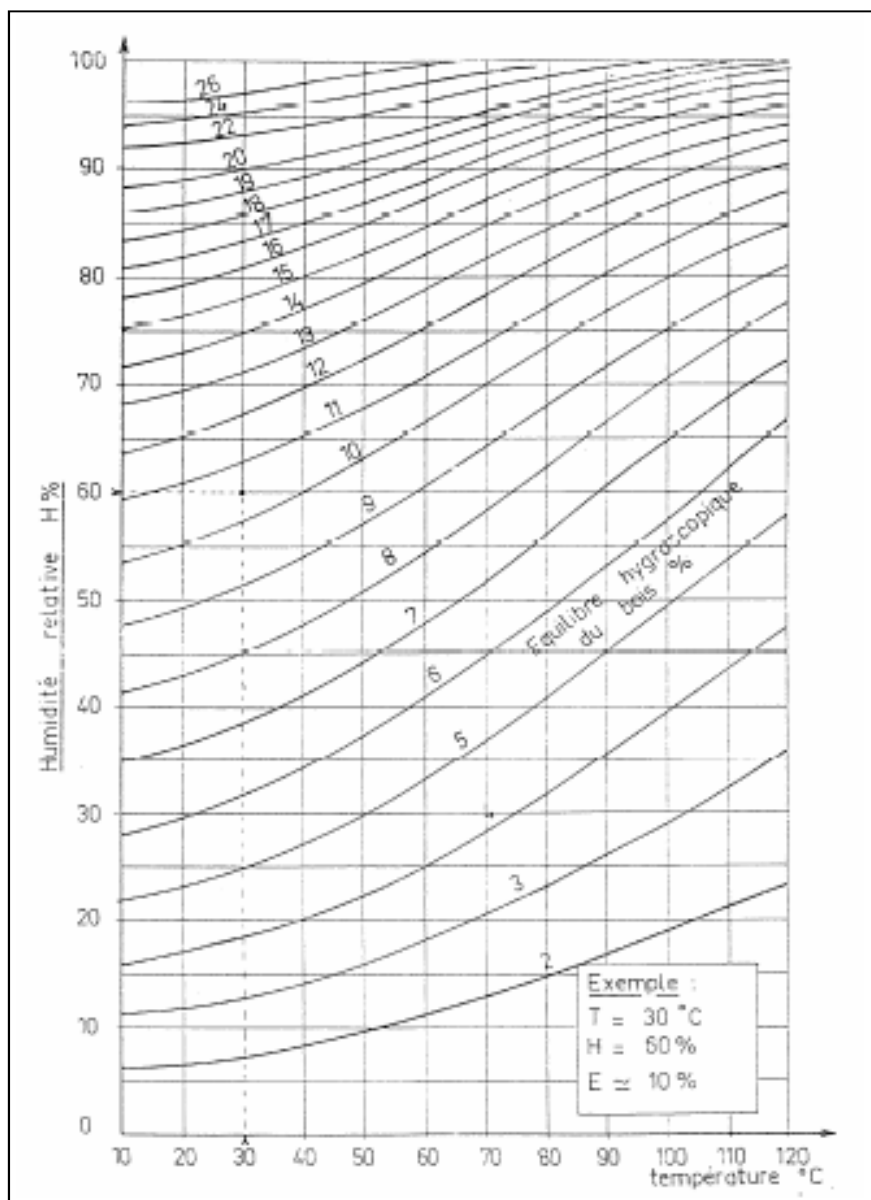


Figure 1-11 : Courbe d'équilibre hygroscopique du bois [31]

### III-6-2 Stabilité dimensionnelle

Nous venons de voir que l'humidité du bois peut être en évolution constante, notamment lorsqu'il est utilisé en extérieur ou au contact de l'eau. Les variations d'humidité au sein du matériau vont entraîner des variations dimensionnelles de celui-ci.

En effet, lorsque l'on se trouve en dessous du point de saturation des fibres ( $H \sim 30\%$ ), toute variation d'humidité entraînera soit un gonflement soit un retrait du matériau. Cette instabilité dimensionnelle reste un inconvénient majeur dans l'utilisation du bois. Les déformations peuvent atteindre 6 à 8 % dans la direction tangentielle et être responsables de défauts physiques irréversibles (gauchissement, tuilage,...).

### *III-6-3 Dégradation par les microorganismes*

De par sa nature organique, le bois est, dans certaines conditions d'exposition, susceptible d'être dégradé par des agents biologiques divers, bactéries, champignons (moisissures), insectes.

Même si les insectes peuvent provoquer des dégâts considérables à l'échelle macroscopique, ce sont les champignons qui sont les plus redoutables et les plus fréquemment rencontrés. Nous limiterons donc cette étude à la description des dégâts causés par ces microorganismes.

#### *III-6-3-1 Vocabulaire et définitions*

Les champignons sont des êtres vivants constitués de cellules eucaryotes appartenant au règne des mycètes. Ils sont hétérotrophes, c'est-à-dire qu'ils sont contraints de se procurer leur matière organique en la prélevant sur d'autres organismes. On distingue les champignons inférieurs (moisissures) et les champignons supérieurs (Basidiomycètes).

Le champignon peut se présenter sous différentes formes, en fonctions des conditions environnementales : les formations végétatives ou les spores. Les formations végétatives sont constituées d'un ensemble de filaments très fins (0,5 à 0,7 $\mu$ m) appelés hyphes qui s'assemblent pour former le mycélium. Les spores sont les cellules reproductrices. Elles sont unicellulaires, de forme ovoïde ou sphérique et mesurent quelques micromètres. En germant, la spore engendre un nouveau mycélium.

Les champignons qui contaminent le bois sont dits lignicoles. Parmi eux, on distingue les lignivores, capables de dégrader les constituants du bois, qui s'opposent aux lignicoles vrais, provoquant uniquement des désordres d'ordre esthétiques.

#### *III-6-3-2 Champignons lignivores*

Les champignons lignivores sont des agents de pourriture. Ils sont capables de dégrader les composants celluloseux et la lignine grâce à des enzymes, de façon à pouvoir assimiler les substances nécessaires à leur croissance. La mise à profit par les champignons des éléments constitutifs de la paroi cellulaire entraîne donc un affaiblissement, voire la destruction complète des propriétés mécaniques du matériau. Ces champignons sont classés selon le type de pourriture qu'ils provoquent sur le bois, qui est fonction des éléments de la paroi cellulaire consommés. Il existe trois types de pourritures : cubique, fibreuse et molle.

Les champignons de pourriture cubique brune sont des Basidiomycètes et décomposent essentiellement la cellulose et les hémicelluloses. Parmi ces champignons, le plus répandu est *Serpula lacrymans*, mieux connu sous le nom de Mérule.

Les champignons de pourriture fibreuse blanche dégradent simultanément la lignine et la cellulose. Le bois attaqué est ramolli, blanchâtre, et se décompose en fibrille et perd ainsi toute sa structure. Les champignons responsables de ce type de pourriture appartiennent également aux Basidiomycètes (*Colorius versicolor* par exemple).

Enfin, La pourriture molle est le résultat d'une attaque par des champignons appartenant à la classe des Ascomycètes (champignons inférieurs) dont le plus répandu est *Chaetonium globosum*. Ils dégradent la cellulose et les hémicelluloses.

### *III-6-3-3 Champignons lignicoles vrais, agents de bleuissement*

Ces champignons appartiennent aux champignons inférieurs. Ils ne possèdent pas les enzymes nécessaires pour dégrader les constituants de la paroi cellulaire et se nourrissent donc des sources plus facilement assimilables, comme les protéines ou l'amidon, présents dans les cellules de stockage (cellules de parenchyme du rayon ligneux). Ainsi, ils ne provoquent pas de dégradation de la paroi cellulaire et les propriétés mécaniques du bois ne sont donc pas affectées. En revanche, ils sont responsables de discolorations superficielles ou en profondeur et la valeur commerciale du bois est fortement diminuée.

Les colorations observées uniquement en surface seraient dues au nombre élevé de spores présentes. En revanche, le bleuissement observé en profondeur est causé par la coloration des filaments mycéliens dans les cellules ligneuses.

Bien que les propriétés mécaniques du bois ne soient pas altérées par ce type de contamination, les filaments peuvent créer de petites perforations mécaniques de la paroi cellulaire ce qui augmente la capacité du bois à absorber l'eau.

### *III-6-3-4 Conditions de développement*

Outre les aliments nécessaires à sa nutrition, le champignon ne peut se développer que s'il rencontre des conditions physiques et chimiques qui lui conviennent. Parmi ces conditions, l'humidité est le facteur primordial. En règle générale, l'humidité optimale pour un bon développement est comprise entre 30 et 50%, juste au dessus du point de saturation des fibres. La température est également un facteur prépondérant et si elle est comprise entre 20 et 35°C alors le champignon se développera rapidement.

D'autre part, les champignons sont des organismes aérobies, qui ne peuvent survivre sans oxygène gazeux. Ainsi, si le bois est totalement immergé dans l'eau, l'absence d'oxygène dans les cellules ligneuses rend le matériau inattaquable.

Les conditions de pH du milieu ont également une influence sur le développement des champignons. Ces microorganismes s'accommodent en effet très bien aux milieux légèrement acides (pH 4.5 à 5.5) et leur activité acidifie d'ailleurs légèrement le milieu où ils vivent. En revanche, leur croissance en milieu alcalin est très difficile.

## **IV. TRAITEMENTS DU BOIS**

Afin d'éviter toute contamination par les micro-organismes, des traitements sont réalisés avant la mise en œuvre du bois, en général en scierie. Ces traitements sont dits préventifs. En revanche, lorsqu'aucun traitement de préventif n'a été effectué, ou qu'il n'est plus efficace, l'apparition d'organismes fongiques peut être observée. Dans ce cas des traitements curatifs sont nécessaires.

### **IV.1 Traitements préventifs**

Les traitements préventifs existants peuvent être séparés en deux catégories : les traitements chimiques et les traitements physiques. Il est important de préciser ici que les traitements devront être choisis en fonction de l'application envisagée, de la durée de service souhaitée ou encore des propriétés de l'essence de bois utilisée.

#### *IV-1-1 Traitements chimiques*

Les traitements chimiques peuvent également être séparés en deux sous-ensembles : les traitements chimiques de préservation et les traitements chimiques de stabilisation.

##### *IV-1-1-1 Traitements chimiques de préservation*

Ce type de traitement consiste à imprégner le bois d'un produit possédant des propriétés fongicides. Il existe divers procédés d'imprégnation et une multitude de produits. Ainsi, un traitement est constitué d'un couple produit/procédé, dont les deux composants sont déterminants vis-à-vis de la pénétration du produit dans le matériau et de sa rétention (ou fixation). Ces critères sont essentiels au regard de l'efficacité d'un traitement, particulièrement sur le long terme.



#### *IV-1-1-2 Procédés d'imprégnation*

Parmi les procédés utilisés en industrie, on distingue les traitements dits « de surface » (badigeonnage, aspersion, trempage court) et les procédés « en profondeur » (autoclave).

Pour les traitements « de surface », l'imprégnation est périphérique et le produit migre par capillarité en utilisant les voies de circulation naturelles du bois. Le badigeonnage consiste à appliquer le produit à l'aide d'un pinceau, d'une brosse, sur une zone localisée. Pour les procédés d'aspersion, le produit est pulvérisé, et un arrosage abondant des pièces est ainsi réalisé, en général sous un tunnel. Enfin, pour un traitement par trempage, les pièces de bois sont assemblées en piles qui sont totalement immergées dans le produit de préservation contenu en général dans des bacs métalliques. Dans ces conditions, plus le bois est humide, moins il absorbera de produit en quantité.

Les traitements « en profondeur » sont réalisés à l'aide d'autoclaves. On a recours au vide et à la pression en enceinte fermée pour forcer la pénétration du produit dans tout le volume du bois, et aboutir ainsi à une rétention maximale. Il existe différents procédés d'imprégnation en autoclave, caractérisés chacun par différents cycles de pression-dépression, parmi lesquels l'autoclave dit double vide, ou l'autoclave vide-pression.

Bien entendu, tous ces procédés ne présentent pas le même coût de mise en œuvre. Le choix du procédé devra être déterminé en fonction du produit utilisé, mais également de la classe de risque liée à l'application envisagée.

#### *IV-1-1-3 Produits de préservation*

Les produits de préservation existants peuvent être classés en trois grands groupes : les huileux naturels, les produits en solvant pétrolier et les produits hydrosolubles.

- Les huileux naturels : les produits les plus fréquemment rencontrés dans cette famille sont les créosotes, obtenues par distillation du charbon entre 100 et 500°C. Elles sont utilisées en particulier pour le traitement des traverses de chemin de fer et poteaux de télécommunication et sont appliquées uniquement par autoclave vide-pression. Bien que leur prix soit très attractif, elles présentent certains inconvénients : le bois créosoté est noir et dégage une forte odeur. D'autre part, les créosotes utilisées pour le traitement des bois sont les principales responsables des pollutions dues aux hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP), qui peuvent causer des cancers chez l'homme et exercer une action nocive sur les poissons et autres espèces aquatiques. Leur utilisation est donc maintenant

réglementée et interdite pour des applications en intérieur, sur les aires de jeux, ou pour lesquelles un contact avec des denrées alimentaires ou agricoles est possible.

- Les produits en solvants pétroliers : ils contiennent, comme leur nom l'indique, une ou plusieurs matières actives solubilisées dans un solvant pétrolier et de ce fait pénètrent très bien dans le bois. Les fongicides organiques les plus utilisés sont les composés de la famille des triazoles et le pentachlorophénol (PCP). Le PCP a été très longuement utilisé car il s'agit d'un fongicide très puissant. Cependant, il est très lessivable et très toxique, et son utilisation est désormais proscrite dans la plupart des pays.

Ces produits sont de plus en plus commercialisés sous forme hydrodispersable : les matières actives sont solubilisées dans des gouttelettes de solvant pétrolier, en suspension dans de l'eau. Ainsi, on diminue considérablement les quantités de solvants pétroliers utilisés.

Ils sont appliqués par aspersion, trempage ou autoclave, selon la classe de risque inhérente à l'application envisagée.

- Les produits hydrosolubles : ils peuvent être constitués de sels métalliques uniquement, ou de sels métalliques et de molécules organiques (produits mixtes). Les formulations qui ont été les plus utilisées ces dernières décennies sont celles contenant des sels de chrome, de cuivre et d'arsenic (CCA). Ces produits ont prouvé qu'ils étaient très performants contre un large spectre d'insectes et de microorganismes. Les CCA seraient fixés dans le bois, grâce à des réactions d'oxydo-réduction, ainsi, les traitements réalisés sont très durables. En revanche, ces produits sont extrêmement toxiques et cancérigènes et sont donc à l'origine de pollution sur les sites de traitements et posent de sérieux problèmes en fin de vie de l'ouvrage qui peut difficilement être détruit (les bois imprégnés ne peuvent être brûlés) et appartiennent donc à la classe des déchets dangereux.

L'utilisation des CCA est aujourd'hui très réglementée et des efforts sont réalisés pour que de nouveaux produits, plus respectueux de l'environnement, mais tout aussi efficaces, voient le jour.

Les produits hydrosolubles mixtes composés de sels métalliques et de molécules organiques semblent être de bons candidats au remplacement des CCA. Par exemple, l'association du bore et d'un ammonium quaternaire ou de chitosane permet d'obtenir un composé efficace. Toutefois, le majeur inconvénient de ce type de formulation réside dans le fait que ces molécules ne sont pas fixées sur le bois et il est donc difficile dans ces conditions d'obtenir un traitement qui soit suffisamment durable.

Au chapitre 3 nous détaillerons plus précisément la famille des ammoniums quaternaires et essayerons de comprendre leur mode d'action vis-à-vis des microorganismes.

#### *IV-1-1-4 Traitements chimiques de stabilisation*

Cette grande famille de traitement consiste à modifier chimiquement le bois de façon à limiter son hygroscopicité et éviter ainsi d'une part les variations dimensionnelles dues à des pertes et reprises d'humidité mais également la dégradation par les micro-organismes, qui ont besoin d'eau pour se développer.

Comme nous l'avons déjà souligné, la nature hygroscopique du bois provient des groupements hydroxyles, présents en grand nombre dans la paroi cellulaire. C'est donc en agissant sur ces groupements que la stabilisation peut être accomplie. Plusieurs configurations de traitement peuvent être envisagées et consistent généralement soit en un greffage de molécules hydrophobes sur les groupements hydroxyles, soit en un remplissage des lumières du bois par un composé chimique.

Dans le premier cas, le terme utilisé dans la littérature est le terme modification chimique (« *chemical modification* »). Il y a formation de liaisons covalentes entre la paroi cellulaire et le réactif chimique, qui peut être de nature très variée, comme l'atteste la littérature [32,36,37]. Nous reviendrons au chapitre 3 sur le greffage de molécules chimiques sur les groupements hydroxyles de la paroi cellulaire.

Dans le second cas, on parle de « *bulking* » (remplissage) et deux approches peuvent être considérées. La première consiste à imprégner le bois avec des polyéthers polyhydroxylés (polyéthylèneglycols ou polyglycérols) qui ne forment pas de liaisons covalentes avec les composants de la paroi cellulaire mais des liaisons hydrogène [38,39]. La deuxième approche consiste à imprégner le bois de monomères vinyliques, et à réaliser une polymérisation des monomères in-situ. Les composés peuvent être introduits dans le bois par immersion ou en utilisant des procédés en autoclave comme pour les traitements de préservation.

#### *IV-1-2 Traitements physiques*

Les traitements physiques sont des traitements faisant appel à la température. On distinguera les traitements de séchage des traitements thermiques qui opèrent à des températures plus élevées et conduisent à des modifications chimiques du bois.

### ***IV-1-3 Séchage***

Le séchage consiste à réduire la teneur en eau à un niveau correspondant à la teneur en humidité d'équilibre propre à son utilisation. Le séchage peut être naturel et opéré à l'air libre. Il nécessite alors du temps et de l'espace, et ne permet pas de sécher le bois à une humidité très basse. Si l'on souhaite obtenir un séchage rapide, il peut être réalisé par soufflage d'air chaud ou sous vide, en autoclave.

Au cours d'un séchage, les températures mises en jeu peuvent être comprises entre l'ambiante et 180°C et n'entraînent pas de modifications chimiques du bois.

### ***IV-1-4 Traitements thermiques***

Les traitements thermiques sont réalisés à des températures comprises entre 180 et 280°C en atmosphère inerte. Sous ces conditions, les propriétés chimiques du bois sont modifiées. Il devient en général hydrophobe, et les composants de la paroi cellulaire ne sont plus « reconnus » par les systèmes enzymatiques fongiques. Ce type de traitement présente donc des atouts non négligeables car il permet d'obtenir une stabilisation du matériau et une bonne durabilité vis-à-vis des attaques par les microorganismes [40-42]. Toutefois, il conduit en général à une diminution des propriétés mécaniques du bois et est très coûteux. Il ne convient donc pas pour toutes les applications.

## **IV.2 Traitements curatifs**

Lorsque le bois a été attaqué par des champignons, les dégâts causés sont en général irréversibles. En effet, si ce sont des champignons lignivores qui ont trouvé refuge au sein du matériau, alors les composants lignocellulosiques ont commencé à être dégradés. Dans le cas d'une contamination par des champignons lignicoles agents de bleuissement, si les filaments de mycélium se sont développés en profondeur, la coloration engendrée est définitive. Outre le fait que certains traitements par des agents oxydants (ozone, peroxyde d'hydrogène,...) puissent permettre un éventuel blanchiment ou une décoloration de la surface bleuie [43], les traitements curatifs, à proprement parler, sont donc quasi-inexistants.

Toutefois, les microorganismes installés sur un ouvrage peuvent être tués, afin d'éviter qu'ils ne causent davantage de désagréments. Les méthodes existantes consistent soit à utiliser des produits fongicides, qui peuvent être les mêmes que ceux utilisés pour les traitements préventifs, soit à les tuer par des procédés thermiques.

Il faut donc être très prudent quant à l'utilisation du terme « curatif ». En effet, dans la majorité des cas, les traitements dits curatifs, n'auront pas pour effet de « soigner » un bois

contaminé, mais plutôt d'éradiquer les microorganismes présents pour stopper leur développement.

### **IV.3 Traitement des bois de palettes**

Comme nous l'avons vu, le type de traitement doit être choisi avec précautions et prendre en compte de nombreux critères relatifs à l'application. Quelles seront les conditions d'utilisation de l'ouvrage (humidité/température) ? Quels sont les volumes à traiter ? Quelle doit-être la longévité du traitement ? Quelle est la valeur ajoutée du produit, autrement dit, peut-on se permettre de réaliser un traitement onéreux ? Les propriétés mécaniques du matériau doivent elle être nécessairement conservées ?

Nous avons choisi ici de nous intéresser plus particulièrement au cas du traitement des bois de palettes qui constitue l'application majeure envisagée dans le cadre de la partie « traitements préventifs » de la thèse.

Les palettes en bois constituent l'unité de manutention, de stockage et de transport de produits entre le fabricant et le distributeur la plus répandue. Elles sont très souvent utilisées et/ou stockées en extérieur, parfois au contact du sol, et les essences de bois utilisées pour leur fabrication sont pour la plupart faiblement ou moyennement durables. Les palettes sont donc très sensibles aux attaques par les microorganismes (et les insectes). Le bleuissement constitue l'altération la plus contraignante pour les fabricants. En effet, bien que ce type de dégradation n'entraîne pas de dégradation des parois lignocellulosiques et de pertes des propriétés mécaniques, la contamination est très fréquente, peut survenir très rapidement, et entraîne des désordres d'ordre esthétique diminuant considérablement la valeur du bois. Il peut être signalé que le pin maritime, utilisé par la société Beynel-Manustock pour la fabrication des palettes, est, avec le pin sylvestre, l'essence de bois la plus prédisposée au bleuissement.

Un traitement préventif du bois est donc nécessaire et indispensable. La palette étant un produit à faible valeur ajoutée, et devant présenter de bonnes propriétés mécaniques, la possibilité d'un traitement thermique, à des températures comprises entre 180 et 280°C est à exclure. Les traitements préventifs réalisés consistent donc soit en un trempage du bois dans un produit de préservation, soit en un séchage du bois.

Pour les traitements par trempage dans un produit de préservation, le produit utilisé par la société Beynel-Manustock est le Sinesto B<sup>1</sup>. Ce type de traitement ne sert que temporairement et est utilisé pour s'assurer que le bois va rester dans un état acceptable pendant la durée de fabrication des palettes. En effet, le produit utilisé contient principalement des composés de la famille des ammoniums quaternaires et du bore. Ces éléments étant très solubles dans l'eau, ils sont facilement lessivables lorsque le bois est exposé en extérieur. Ainsi, la durée moyenne d'efficacité du traitement a été estimée à trois mois (durée fluctuant bien sûr avec la saison et les conditions climatiques) alors que la durée de mise en service d'une palette est généralement comprise entre 4 ou 5 ans.

Le séchage du bois peut constituer une autre solution pour la préservation du bois. Le séchage naturel ne peut être envisagé ici car, comme nous l'avons déjà signalé, il s'agit d'un procédé nécessitant énormément de temps et d'espace (sous abris). A titre d'exemple, il faut compter entre 1,5 et 3 mois pour ramener un bois vert à une humidité de 20-25% (cas de planches d'épaisseur 22 mm), ce qui n'est pas acceptable en industrie. Le séchage artificiel constitue donc l'unique moyen pour atteindre des humidités finales précises et réduire, de façon significative, les durées de traitement. L'entreprise Beynel-Manustock dispose donc de séchoirs permettant de sécher le bois jusqu'à des humidités moyennes de 18% en 48h. Le bois sec, après ce type de traitement n'est donc plus sensible aux attaques par les microorganismes. Toutefois, il s'agit d'un traitement contraignant et onéreux, et qui ne peut être réalisé de façon systématique pour l'ensemble de la production, étant donnés les volumes produits. Le coût moyen par palette d'un tel traitement est de 80 centimes d'euros contre 15 à 20 centimes d'euros pour les traitements par trempage. Chez Beynel-Manustock, le traitement par trempage est donc effectué de façon systématique et le séchage artificiel n'est réalisé qu'à la demande du client. La majorité du bois traité n'est donc pas protégée efficacement sur le long terme.

Il est important de signaler que, outre ces traitements préventifs, la société Beynel-Manustock est également contrainte à réaliser dans certains cas un autre traitement, ayant un caractère curatif. En effet, quelques pays très vigilants sur la protection sanitaire sont particulièrement attentifs à toute potentialité d'introduction d'agents biologiques (particulièrement les insectes) par le biais de produits importés. Ainsi, ces pays imposent aux exportateurs d'emballages en bois un traitement particulier. Ce traitement doit répondre à la

---

<sup>1</sup> La composition du Sinesto B et le protocole de trempage utilisés seront détaillés au chapitre 3

norme NIMP15<sup>2</sup> imposant que le bois soit chauffé suivant un programme temps/température permettant d'atteindre une température à cœur de 56°C pendant au moins 30 minutes l'objectif étant de détruire toute les larves d'insectes susceptibles de se trouver dans le bois. Il a été constaté que suite à ce traitement, bien que le bois soit exempt de larves d'insectes viables, la contamination par les champignons de bleuissement était nettement accrue.

On peut donc remarquer que les traitements mis en œuvre à l'heure actuelle dans l'industrie de la palette présentent encore de nombreux inconvénients. Les traitements par trempage dans un produit de préservation ne permettent pas de garantir une efficacité durable et contribuent de plus à une pollution non négligeable à cause de la lessivabilité des produits utilisés. Par ailleurs, les traitements par séchage artificiel ne sont pas envisageables pour la totalité de la production car ils sont très coûteux et très contraignants. Enfin, nous avons signalé que les traitements curatifs imposés pour l'exportation conduisent à une recrudescence des contaminations par les champignons de bleuissement, ce qui encourage davantage les industriels à trouver des solutions efficaces de traitement préventif.

## V. CONCLUSION ET PROBLEMATIQUES

Nous venons de voir qu'il existe une multitude de traitements différents pour prévenir le développement de champignons sur des pièces en bois. Toutefois, malgré ce choix et cette diversité offerts, pour certaines applications, le traitement adéquat n'existe toujours pas. Pour le bois de palettes, par exemple, de nombreux inconvénients demeurent et la contamination par les champignons de bleuissement reste une problématique importante.

L'utilisation des plasmas froids, milieux réactifs, peut-être envisagée pour mettre au point un nouveau procédé de traitement du bois. En effet, les développements récents des Décharges à Barrière Diélectrique, permettant de travailler à pression atmosphérique, ouvrent une nouvelle porte au transfert des technologies plasma vers l'industrie. D'autre part, la possibilité de travailler en conditions de post-décharge spatiale permet d'envisager des traitements en ligne, directement sur la chaîne de production, et constitue un atout majeur pour les industriels.

Des solutions de traitements préventifs du bois par la post-décharge peuvent être envisagées. Tout d'abord, une « simple » exposition du bois à la post-décharge peut engendrer

---

<sup>2</sup> Directive pour la réglementation de matériaux d'emballage à base de bois dans le commerce international

des modifications des propriétés physico-chimiques de surface qui peuvent être intéressantes d'un point de vue de l'application. D'autre part, le traitement plasma peut également être couplé au traitement chimique en phase liquide afin d'améliorer l'absorption du produit dans le matériau, ou encore sa rétention et sa fixation. On peut alors penser qu'un tel procédé de traitement donnerait la possibilité de réduire les quantités de produits fongicides utilisés, de diminuer leur concentration, ou encore de mieux les fixer sur le bois et donc d'augmenter la durabilité du bois tout en réduisant les pollutions dues au lessivage des produits chimiques.

Par ailleurs, nous avons évoqué le fait que les dégâts causés par les microorganismes étaient pour la plupart irréversibles. Des traitements dits curatifs peuvent toutefois être utilisés pour tuer les microorganismes présents et ainsi stopper la contamination. Cependant, suivant l'application et l'ouvrage sur lequel le champignon a pris place, ces méthodes ne sont pas toujours adaptées et le traitement de ces micro-organismes par la post-décharge semble constituer une alternative intéressante à l'utilisation de produits chimiques ou de traitements thermiques.



## VI. REFERENCES

- [1] K.H. Becker, R.J. Barker, et K.H. Schoenbach, *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*, Bristol: Institute of Physics, 2004.
- [2] A.A. Fridman, *Plasma chemistry*, Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [3] J.L. Delcroix, *Physique des plasmas*, Paris: Dunod, 1963.
- [4] B. Held, *Physique des plasmas froids*, Paris: Masson, 1994.
- [5] A. Ricard, *Plasmas réactifs*, Paris: Editions SFV, 1995.
- [6] J.L. Delcroix, C. Matos-Ferreira, et A. Ricard, *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés*, Paris: Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1975.
- [7] F. Clément, “Traitement de surface du polystyrène par un plasma impulsif dans l'azote, l'oxygène et l'argon”, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001.
- [8] E. Panousis, “Réalisation et optimisation d'un réacteur plasma froid fonctionnant à la pression atmosphérique: Application au traitement de surfaces”, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [9] U. Kogelschatz, B. Eliasson, et W. Egli, “Dielectric-barrier discharges. Principle and applications”, *Journal De Physique. IV : JP*, vol. 7, 1997, pp. 47-66.
- [10] H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, et J.F. Behnke, “The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment”, *Vacuum*, vol. 71, 2003, pp. 417-436.
- [11] R. Hippler, *Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications*, Berlin: Wiley-VCH, 2001.
- [12] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmason, et P. Leprince, “Atmospheric pressure plasmas: A review”, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 61, 2006, pp. 2-30.
- [13] X. Lu et M. Laroussi, “Optimization of ultraviolet emission and chemical species generation from a pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure”, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 2005, pp. 1-5.
- [14] X. Lu et M. Laroussi, “Temporal and spatial emission behaviour of homogeneous dielectric barrier discharge driven by unipolar sub-microsecond square pulses”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, 2006, pp. 1127-1131.
- [15] X. Lu et M. Laroussi, “Homogeneous dielectric barrier discharge in He/N<sub>2</sub> mixtures driven by unipolar sub-microsecond square pulses”, *Conference Record of the International Power Modulator Symposium and High Voltage Workshop*, 2006, pp. 272-275.
- [16] E. Panousis, N. Merbahi, F. Clément, M. Yousfi, J. Loiseau, O. Eichwald, et B. Held, “Analysis of dielectric barrier discharges under unipolar and bipolar pulsed excitation”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, 2009, pp. 734-741.
- [17] Z. Ding, Y. Yue, L. Yang, et Q. Zhang, “Study on generating APGD in air using DBD configuration”, *Gaodianya Jishu/High Voltage Engineering*, vol. 32, 2006, pp. 75-77.

- [18] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, et E. Croquesel, "The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment", *Plasmas and Polymers*, vol. 6, 2001, pp. 35-49.
- [19] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, et A. Ricard, "Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: Diagnostics and modelling", *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, 2003, pp. 8-14.
- [20] D. Trunec, A. Brablec, et F. Stastny, "Experimental study of atmospheric pressure glow discharge", *Contributions to Plasma Physics*, vol. 38, 1998, pp. 435-445.
- [21] D. Trunec, A. Brablec, et J. Buchta, "Atmospheric pressure glow discharge in neon", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, 2001, pp. 1697-1699.
- [22] J.R. Roth, J. Rahel, X. Dai, et D.M. Sherman, "The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) reactors for surface treatment applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005, pp. 555-567.
- [23] P. Esena, C. Riccardi, S. Zanini, M. Tontini, G. Poletti, et F. Orsini, "Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2005, pp. 664-667.
- [24] F. Leroux, C. Campagne, A. Perwuelz, et L. Gengembre, "Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008.
- [25] G. Borcia, C.A. Anderson, et N.M.D. Brown, "Surface treatment of natural and synthetic textiles using a dielectric barrier discharge", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2006, pp. 3074-3081.
- [26] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, J. Park, G.S. Selwyn, et R.F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources", *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, 1998, pp. 1685-1694.
- [27] G. Nutsch, S. Nolin, T. Heider, et W. Rother, Application of the dielectric barrier discharge jet in surface treatment and film deposition, *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 891, 1999, pp. 216-222.
- [28] F. Clément, E. Panousis, B. Held, J.F. Loiseau, A. Ricard, et J.P. Sarrette, "Solitary wave effect in a dielectric barrier discharge afterglow in nitrogen", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, 2008.
- [29] M. Simek, "The modelling of streamer-induced emission in atmospheric pressure, pulsed positive corona discharge: N<sub>2</sub> second positive and NO-Î<sup>3</sup> systems", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, 2002, pp. 1967-1980.
- [30] D. Dirol et X. Deglise, *Durabilité des bois et problèmes associés*, Paris: Hermès Science, 2001.
- [31] D. Aleon, *Guide pratique de la mesure d'humidité des bois*, Paris: CTBA, 2000.
- [32] R.M. Rowell, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005.
- [33] V. Placet, "Conception et exploitation d'un dispositif expérimental innovant pour la caractérisation du comportement viscoélastique et de la dégradation thermique du bois dans des conditions sévères", Thèse de doctorat Université Henri Poincaré Nancy 1, 2006.

- [34] M. Noël, “Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de biopolymère d'acide lactique”, Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 2007.
- [35] C. Roy, “Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude”, Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines (Paris), 2002.
- [36] R.M. Rowell, “Acetylation of wood”, *Forest Products Journal*, vol. 56, 2006, pp. 4-12.
- [37] R.M. Rowell, “Chemical modification of wood: A short review”, *Wood Material Science and Engineering*, vol. 1, 2006, pp. 29-33.
- [38] T. Yamaguchi, Y. Ishimaru, et H. Urakami, “Effect of temperature on dimensional stability of wood with polyethylene glycol I.: Bulking effect”, *Mokuzai Gakkaishi/Journal of the Japan Wood Research Society*, vol. 45, 1999, pp. 434-440.
- [39] L. Wallstrom, H. Lindberg, et I. Johansson, “Wood surface stabilization”, *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 53, 1995, pp. 87-92.
- [40] D.P. Kamdem, A. Pizzi, et A. Jermannaud, “Durability of heat-treated wood”, *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 60, 2002, pp. 1-6.
- [41] S. Mouras, P. Girard, P. Rousset, P. Permadia, D. Dirol, et G. Labat, “Physical properties of non durable woods with a low temperature pyrolysis treatment”, *Annals of Forest Science*, vol. 59, 2002, pp. 317-326.
- [42] P. Gérardin, M. Petric, M. Petrissans, J. Lambert, et J.J. Ehrhardt, “Evolution of wood surface free energy after heat treatment”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, 2007, pp. 653-657.
- [43] A. Carrère, *Traitement du bois par plasma froid : élimination du bleu et traitement hydrophobe*, Rapport de stage ENSTIB3, 2002.

**Chapitre 2 : Dispositifs de  
traitement**



## I. INTRODUCTION

Les espèces actives présentes dans une post-décharge constituent les réservoirs d'énergie responsables des modifications physico-chimiques engendrées au cours d'une opération de traitement de surface. Elles sont donc d'une importance capitale au regard des applications envisagées.

La nature et la quantité de ces espèces sont dépendantes des conditions dans lesquelles elles sont produites. Ainsi, ce chapitre est destiné à présenter les dispositifs permettant de générer les décharges et les post-décharges, qui sont utilisées, dans le cadre de la thèse, comme un outil pour le traitement de surface.

Pour l'ensemble des traitements réalisés et présentés dans les chapitres 3 et 4, trois réacteurs différents et deux types d'alimentations ont été utilisés. Par ailleurs, les traitements n'ont pas toujours été réalisés suivant les mêmes configurations.

Chacun des dispositifs constituant le dispositif expérimental global sera décrit dans une première partie et l'ensemble des paramètres expérimentaux accessibles sera ensuite récapitulé. Enfin, des résultats de diagnostic optique des post-décharges par spectroscopie d'émission réalisés au laboratoire seront présentés et permettront de d'exposer la nature des espèces présentes dans nos post-décharges.

## II. DISPOSITIFS

La figure 2-1 présente le dispositif expérimental complet utilisé pour la réalisation des traitements.

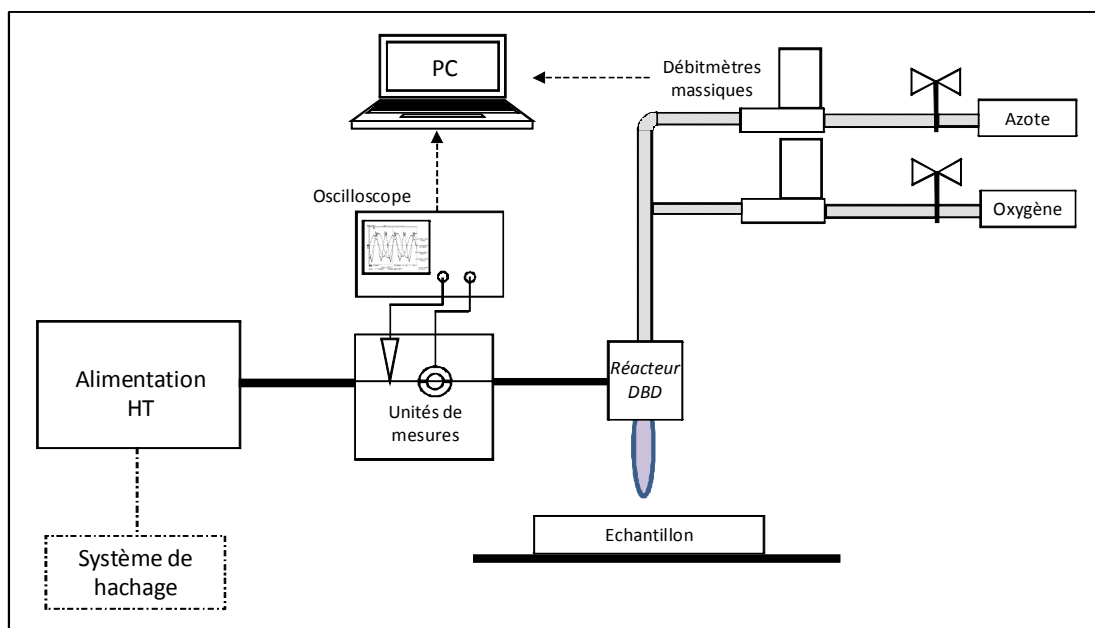


Figure 2-1 : dispositif expérimental complet utilisé pour la réalisation des traitements

## II.1 Réacteurs

Trois réacteurs différents ont été utilisés au cours de l'étude. Le premier est un réacteur industriel, fabriqué par la société AcXys Technologies. Nous appellerons ce réacteur « réacteur S60 » dans tout le manuscrit. Les deux autres réacteurs ont été conçus au sein du laboratoire et réalisés à l'atelier de physique de l'UPPA. Ceux-ci seront dénommés « réacteur LEGP-1 tête » et « réacteur LEGP-3 têtes ».

### II-1-1 Réacteur S60

Ce réacteur présente une géométrie coaxiale cylindrique, schématisée sur la figure 2-2. L'électrode externe est reliée à la masse et l'électrode interne, sur laquelle est déposé le matériau diélectrique, est l'électrode active. Le flux gazeux est transversal : le gaz entre par la fente supérieure, circule autour de l'électrode interne et sort par la fente inférieure, mesurant 60 mm de longueur et 2 mm de largeur. L'espace inter-électrode est de 1mm, et la surface de la décharge ainsi générée est de 56cm<sup>2</sup> environ.

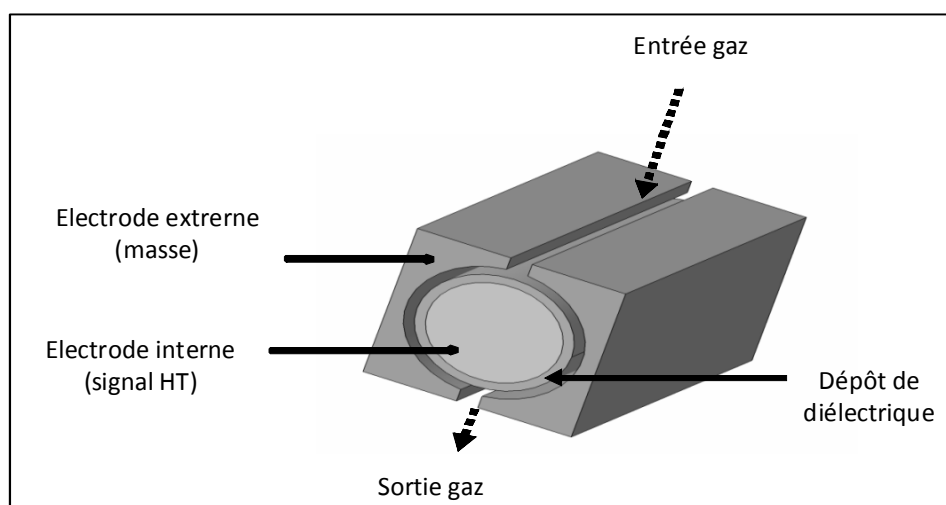


Figure 2-2 : schéma du réacteur S60<sup>3</sup> [1]

Le réacteur est équipé d'un circuit de refroidissement à l'alpha-oléfine et de deux ventilateurs, positionnés aux extrémités de l'électrode externe. De plus, un thermocouple est fixé sur le réacteur. Il est relié à l'alimentation haute tension et permet de mettre cette dernière en défaut lorsque la température mesurée dépasse 90°C, afin d'éviter une surchauffe du réacteur et une éventuelle rupture du diélectrique.

<sup>3</sup> Dessin : L. Marlin, Atelier de Physique, UPPA

Le gaz sortant par la fente inférieure du réacteur forme un rideau de post-décharge rectangulaire de 60 mm de largeur, et pouvant s'étendre sur plusieurs centimètres de longueur comme le montre la photo de la figure 2-3.

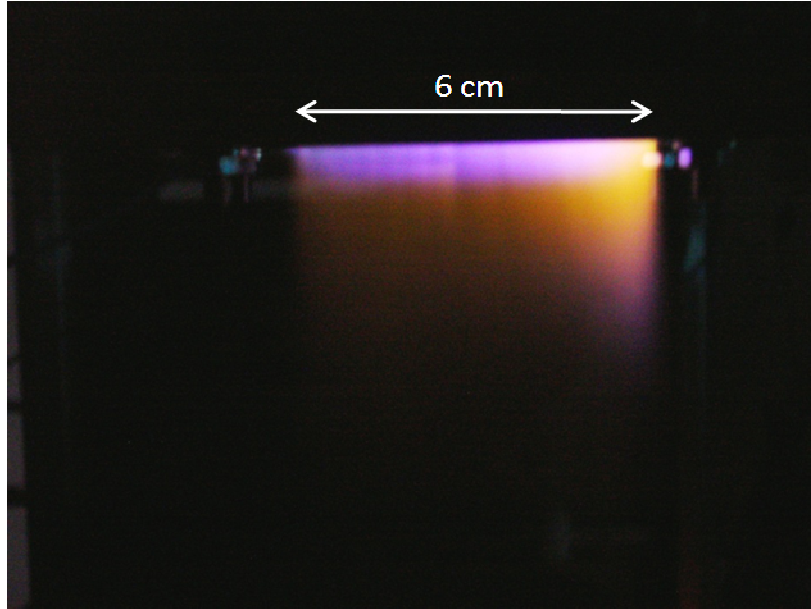


Figure 2-3 : photo du rideau de post-décharge issu du réacteur S60 [1]

### ***II-1-2 Réacteur “LEGP-1 tête”***

Ce réacteur présente également une géométrie coaxiale cylindrique et est présenté sur la figure 2-4. Comme pour le réacteur S60, l'électrode externe est reliée à la masse et l'électrode interne (électrode active) est recouverte par un diélectrique qui est soit de l'alumine, soit du quartz. Sur l'électrode de masse, des profils de Rogowski ont été usinés manuellement de façon à éviter la présence de parties saillantes et donc la formation de champs électriques trop importants qui peuvent créer des instabilités dans la décharge. Ainsi, la zone de décharge est de dimension réduite par rapport à l'épaisseur de l'électrode de masse comme le montre la figure 2-4 (b). L'espace inter-électrode est de 1mm et la surface de la décharge générée est de 2,5 cm<sup>2</sup> environ.



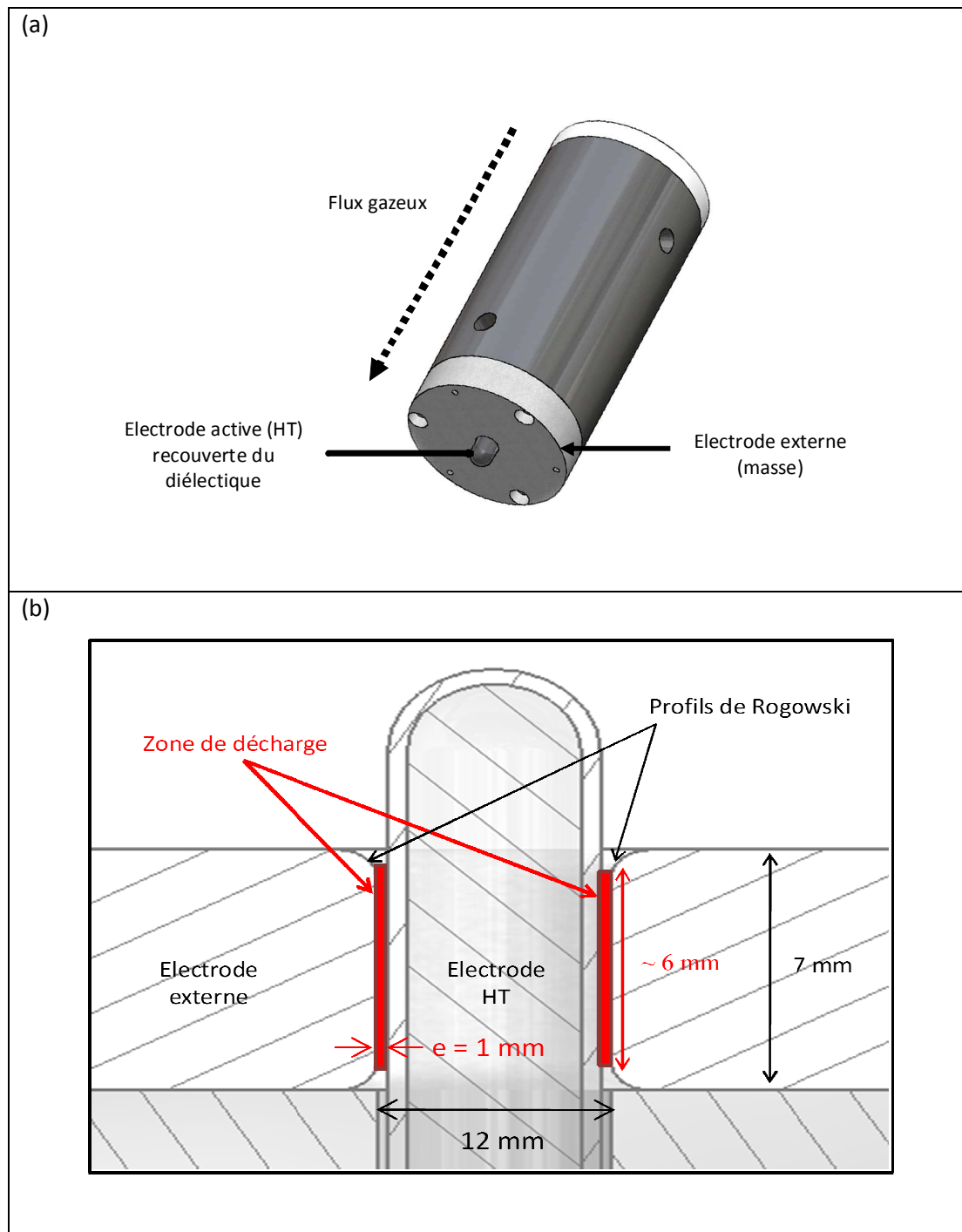


Figure 2-4 : schémas du réacteur LEGP-1 tête : (a) vue d'ensemble, (b) coupe de la zone de décharge<sup>4</sup>

Sous cette configuration, le gaz circule suivant l'axe de l'électrode active. Il sort autour de cette dernière pour former un dard lumineux de post-décharge. Une photo de la décharge générée est présentée en figure 2-5.

<sup>4</sup> Dessins : A. Leonard, stagiaire M1, LEGP



Figure 2-5 : photo de la décharge générée dans le réacteur LEGP-1 tête

### *II-1-3 Réacteur “LEGP-3 têtes”*

Le réacteur LEGP-3 têtes est conçu suivant la même géométrie que le réacteur LEGP-1 tête. Il contient trois électrodes actives, chacune recouverte d'un matériau diélectrique et une photo de la décharge obtenue avec ce réacteur est présentée sur la figure 2-6. Le réacteur est également schématisé sur la figure 2-7. L'espace inter-électrode est de 1mm et la surface de décharge obtenue est d'environ 20 cm<sup>2</sup>.

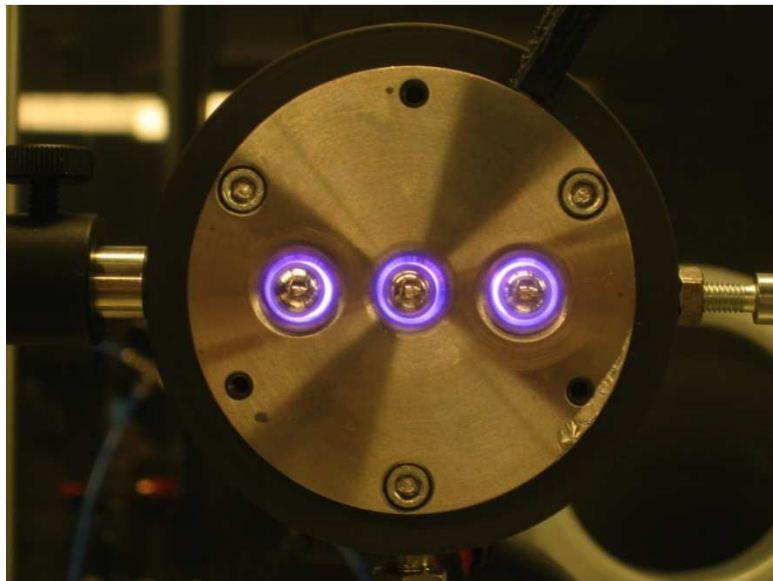


Figure 2-6 : photo des décharges générées dans le réacteur LEGP-3 têtes

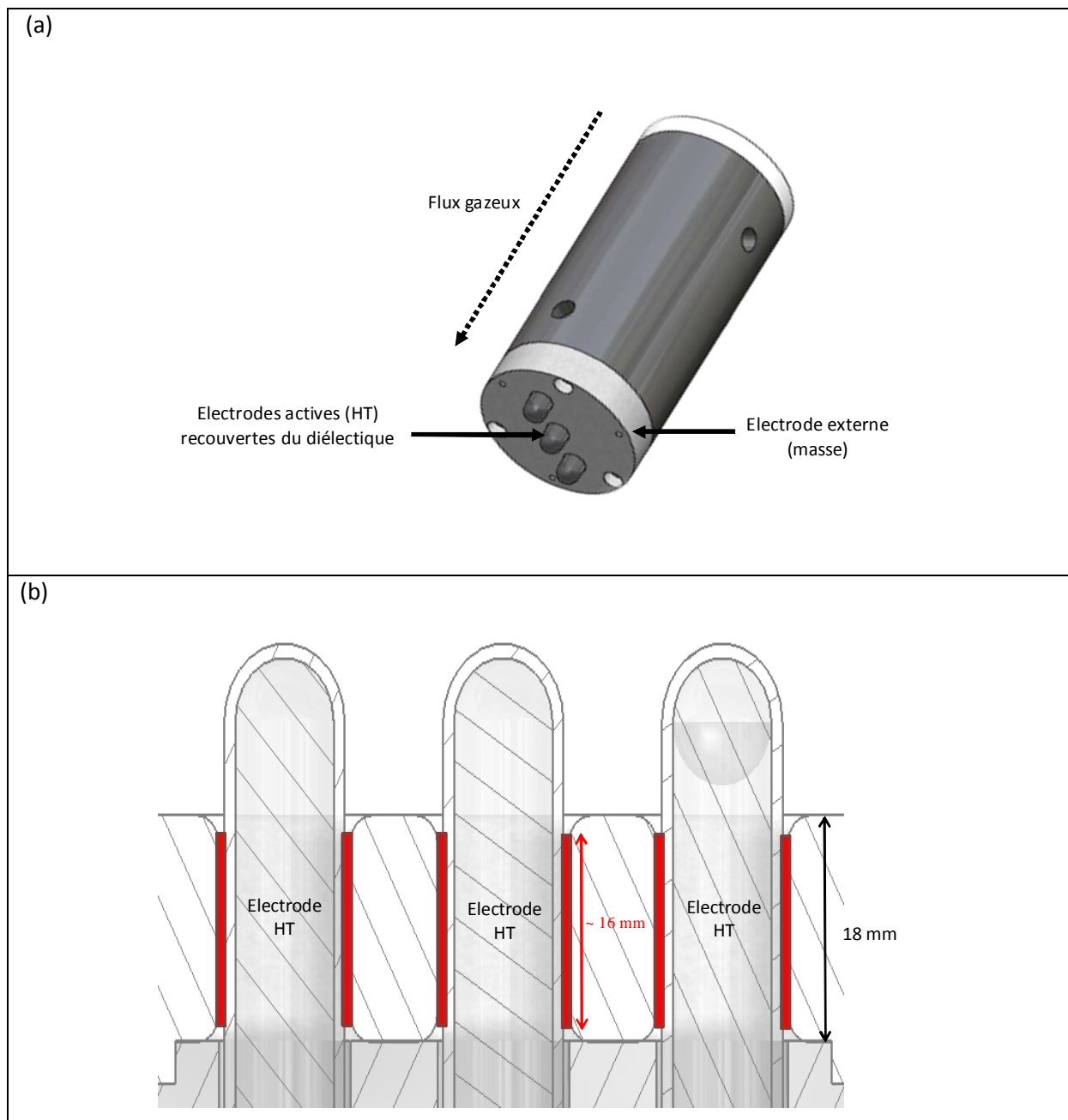


Figure 2-7: schémas du réacteur LEGP-3 têtes : (a) vue d'ensemble, (b) coupe de la zone de décharge<sup>5</sup>

La présence des trois zones de décharges alignées, permet d'obtenir trois post-décharges, et donc une zone de traitement plus importante. On peut considérer que l'ensemble de ces trois post-décharges forme un « rideau » de traitement, comme avec le réacteur S60.

<sup>5</sup> Dessins : A. Leonard, stagiaire M1, LEGP

### ***II-1-4 Alimentations fluidiques des réacteurs***

Les traitements ont principalement été réalisés dans l'azote ou dans des mélanges azote/oxygène. Les débits gazeux sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (Analyt MCT 0-100 slm, Bronkorst High-tech 0-50 slm). Ces appareils mesurent également la pression et la température du gaz et traduisent donc le débit massique en débit volumique rapporté aux conditions standard. Les débits de gaz seront donc exprimés en slm (litres par minute rapportés aux conditions standard).

## **II.2 Alimentations électriques**

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, pour générer une décharge dans un réacteur de type DBD, il faut nécessairement travailler avec une alimentation délivrant un signal non-continu, de façon à décharger le diélectrique qui agit comme un condensateur. Deux types d'alimentation ont été utilisés pour générer les décharges dans les réacteurs précédemment décrits.

### ***II-2-1 Alimentation sinusoïdale hachée***

Cette alimentation, utilisée pour générer des décharges avec le réacteur S60 uniquement, consiste en un générateur de puissance qui fournit un signal de tension quasi-sinusoïdal dans une plage de fréquence comprise entre 100 et 160 kHz. Cette dernière s'auto-ajuste, en fonction de la puissance délivrée, de façon à optimiser le transfert d'énergie au réacteur. La valeur nominale maximale de puissance est de 1 kW.

#### ***II-2-1-1 Dispositif de mesures électriques***

La figure 2-8 présente le circuit électrique équivalent du montage expérimental pour le dispositif « alimentation sinusoïdale hachée / réacteur S60 ».

Comme on le trouve souvent dans la littérature [2-4], le diélectrique est modélisé par un condensateur noté  $C_d$  placé en série avec l'espace inter-électrodes. Ce dernier est modélisé par l'association en parallèle d'un condensateur  $C_g$ , représentant la nature capacitive du gaz et d'une impédance  $Z_g$ , traduisant le caractère conducteur obtenu dans l'espace inter-électrodes dès lors que la tension appliquée est suffisante pour amorcer une décharge. Le courant noté  $i_{dep}(t)$  représente le courant de déplacement et le courant  $i_z(t)$  celui de conduction. L'interrupteur noté S est virtuel : il est utilisé pour signifier que le courant de conduction ne se manifeste que pendant une partie de la période de la tension appliquée. Le condensateur  $C_c$ ,

placé en parallèle du réacteur DBD représente de façon globale la capacité du câble coaxial de haute tension ainsi que celle de la connectique.

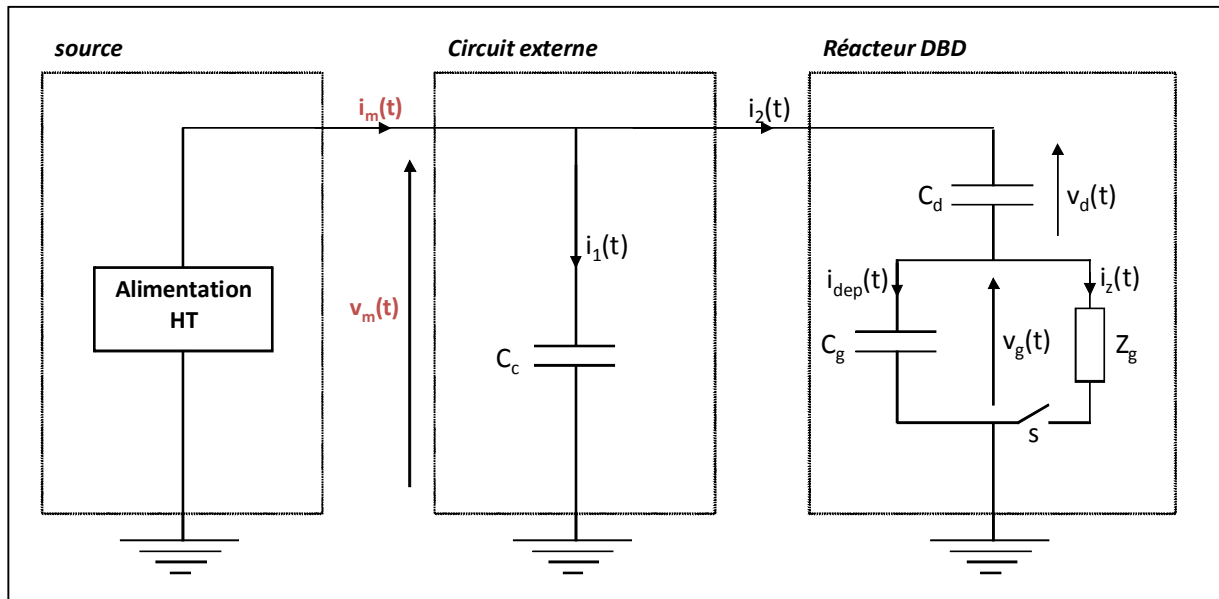


Figure 2-8 : circuit électrique équivalent pour le dispositif alimentation sinusoïdale hachée / réacteur S60 [1]

Au cours des traitements, les conditions électriques de fonctionnement de la décharge sont contrôlées. Les grandeurs mesurées expérimentalement sont la tension appliquée au réacteur notée  $v_m(t)$  et le courant total dans le circuit noté  $i_m(t)$ . La tension  $v_m(t)$  est mesurée par une sonde capacitive 1/1000 (Tektonix P6015, 75 MHz). Pour la mesure du courant  $i_m(t)$ , une sonde de type Rogowski (Stangenes Industries Inc., temps de montée 10ns, 1V/A) a été utilisée. Les signaux électriques sont visualisés à l'aide d'un oscilloscope numérique (Tektronix 3034B , 300 MHz, 2.5 Gs/s).

### II-2-1-2 Caractéristiques électriques

Les signaux délivrés par cette alimentation sont présentés en figure 2-9. La grandeur caractéristique utilisée comme paramètre au cours d'un traitement est la puissance moyenne injectée  $\langle P(t) \rangle^6$ , contrôlée à l'aide de l'oscilloscope :

$$\langle P(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T v_m(t) \times i_m(t) dt \quad (2.1)$$

<sup>6</sup> Dans tout le manuscrit nous appellerons cette valeur P.

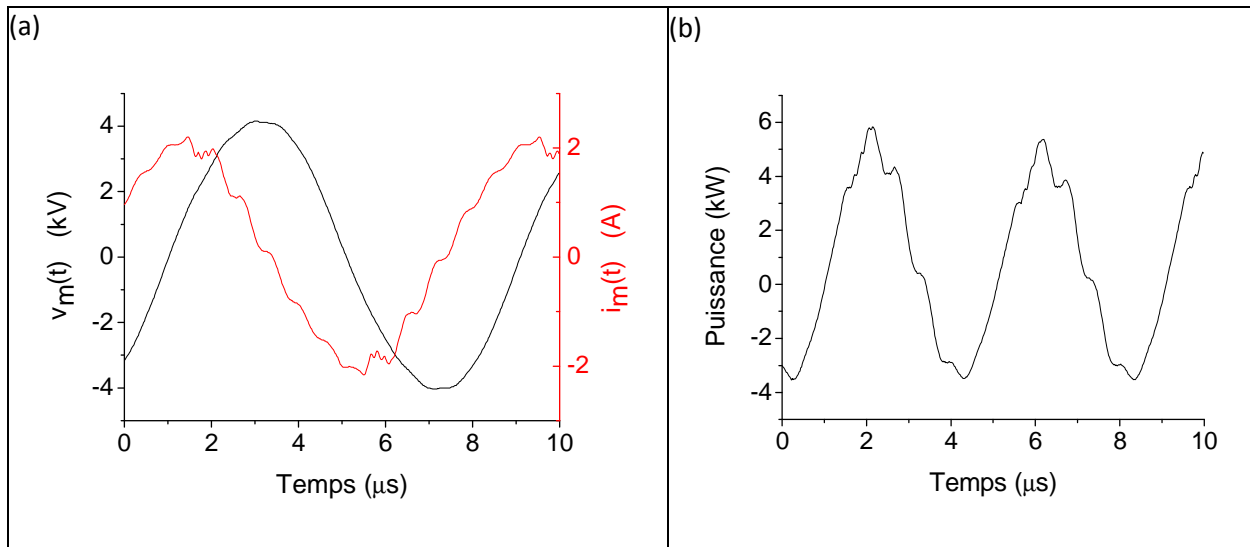


Figure 2-9 : signaux délivrés par l'alimentation sinusoïdale : (a) courant et tension, (b) puissance

Cette alimentation sinusoïdale est équipée d'un module de hachage, piloté par un signal basse tension externe, permettant de générer des trains de sinusoïdes à partir du signal délivré par l'alimentation (figure 2-10).

Les grandeurs visualisées sur la figure 2-10 sont la période du signal de contrôle  $T_C$  ainsi que la durée d'allumage du signal  $\tau_{ON}$ .

Le signal externe est contrôlé à l'aide du logiciel *LabView*, ce qui permet l'ajustement des grandeurs caractéristiques du hachage. Ces grandeurs sont la fréquence de hachage  $f_C$  et le rapport cyclique  $r_C$ , et sont définies par les formules suivantes :

$$f_C = \frac{1}{T_C} \quad (2.2)$$

$$r_C = \frac{\tau_{ON}}{T_C} \quad (2.3)$$

La plage de variation de ces paramètres est imposée par le temps de réponse du générateur de puissance et est définie par les relations suivantes :

$$1 \text{ Hz} \leq f_C \leq 2 \text{ kHz} \quad (2.4)$$

$$0.05 \leq r_C \leq 1 \quad (2.5)$$

L'utilisation du système de hachage permet ainsi de limiter la température au cours d'un traitement. En effet, malgré la présence d'un système de refroidissement et de ventilateurs, lorsque le réacteur fonctionne sans hachage ( $r_C=1$ ), la température du réacteur

augmente rapidement, et pour un fonctionnement à 900W par exemple, l'alimentation se met en défaut après moins de 10 minutes. De plus la température dans la post-décharge est également élevée (~ 150°C pour un débit de 40slm), ce qui n'est pas forcément approprié pour les applications envisagées.

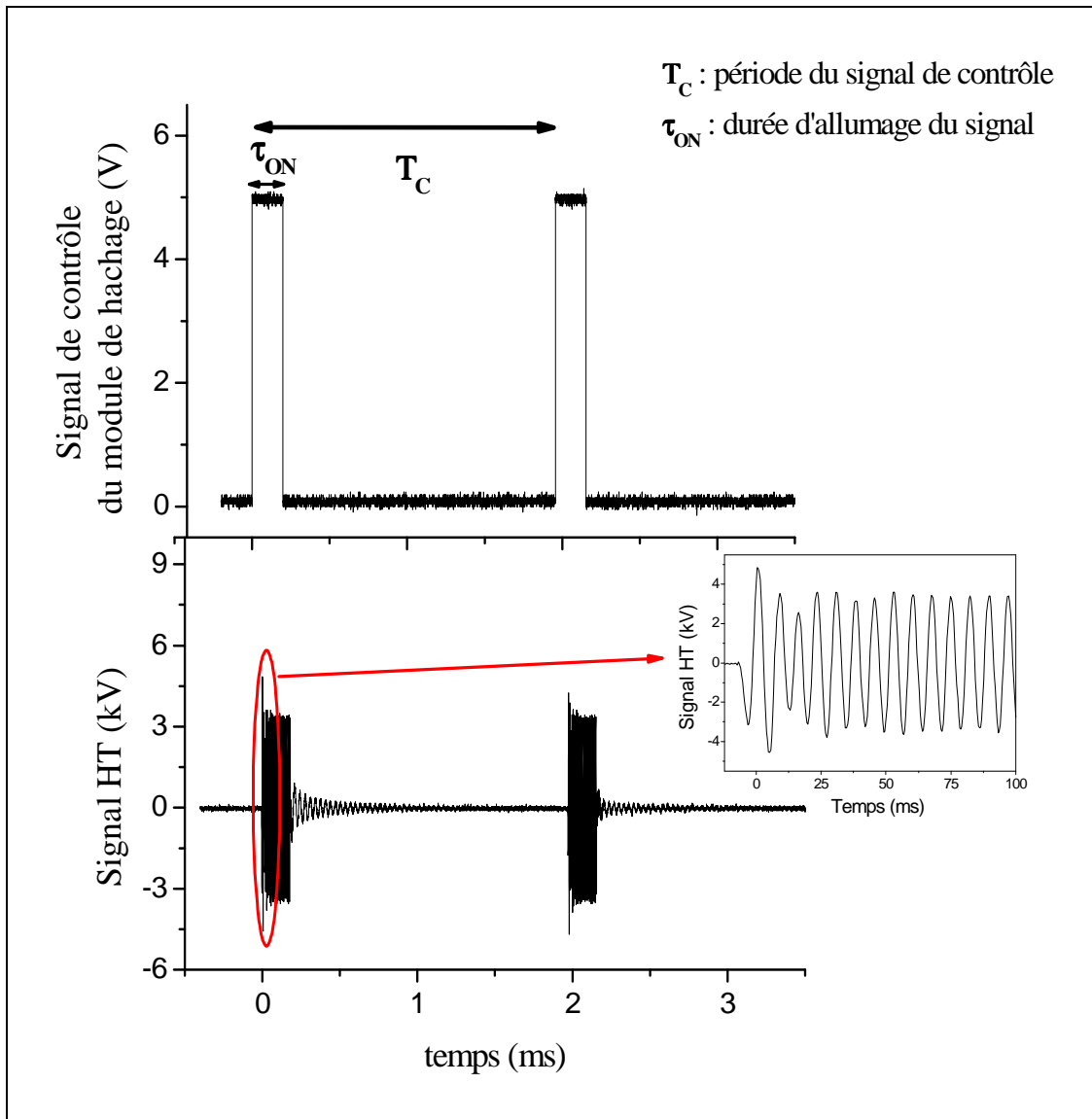


Figure 2-10 : signal de contrôle du module de hachage (haut) et signal HT obtenu (bas)

Il peut être signalé qu'une étude électrique complète des décharges générées avec le dispositif réacteur S60 / alimentation sinusoïdale hachée, peut être consultée dans les références [1] et [5].

### II-2-2 Alimentation de type pulsé

L'utilisation d'une alimentation de type pulsé permet de limiter les températures mises en jeu dans le réacteur, et ceci sans système de hachage externe. Par ailleurs, il est à noter que la modification de la forme du signal entraîne des modifications des mécanismes de formation des espèces actives.

Cette alimentation a été utilisée pour générer des décharges avec les réacteurs LEGP-1 tête et LEGP-3 têtes. Après avoir décrit le dispositif de mesures électriques, nous présenterons les caractéristiques électriques des signaux délivrés par cette alimentation.

#### II-2-2-1 Dispositif de mesures électriques

La figure 2-11 présente le circuit électrique équivalent du montage expérimental pour le dispositif « alimentation de type pulsé / réacteurs LEGP ».

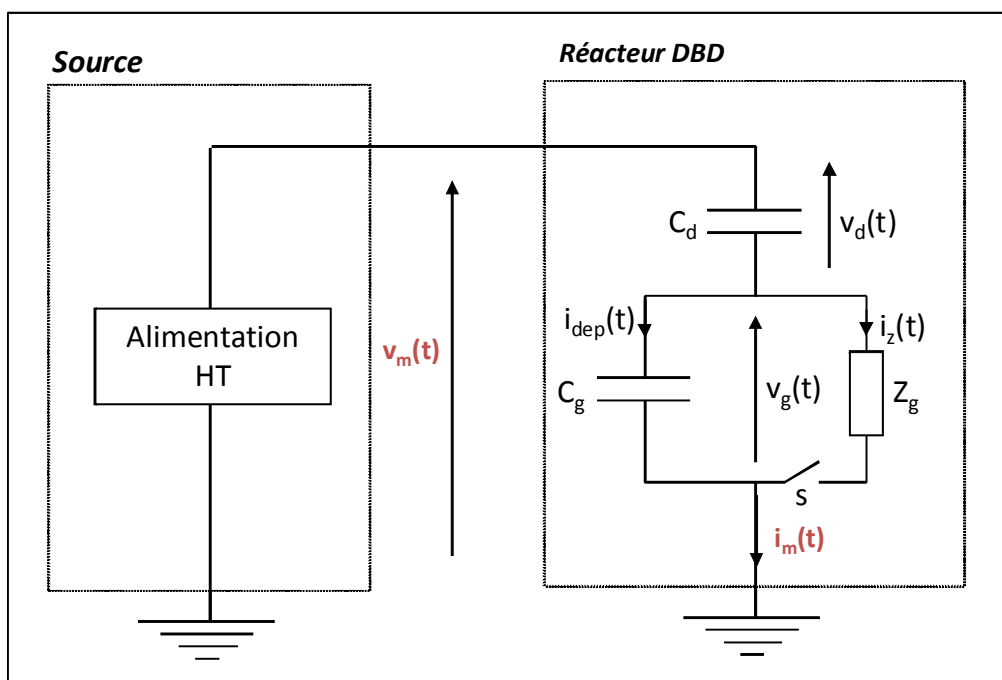


Figure 2-11 : circuit électrique équivalent pour le dispositif alimentation de type pulsé / réacteurs LEGP

On peut constater que l'équivalent électrique modélisé pour ce dispositif est sensiblement le même que celui décrit au paragraphe II-2-1-1, pour l'alimentation sinusoïdale hachée couplée au réacteur S60. La seule différence réside dans le fait que le circuit externe n'est pas modélisé ici car aucun câble coaxial n'est utilisé.

La tension  $v_m(t)$  est également mesurée à l'aide d'une sonde capacitive 1/1000 (Tektonix P6015, 75 MHz). Pour la mesure du courant  $i_m(t)$ , la sonde utilisée est une sonde de



type Rogowski (Tektronix CT-2) et les signaux électriques sont visualisés à l'aide d'un oscilloscope numérique (Tektronix 3054B , 500 MHz, 5 Gs/s).

### II-2-2-2 Caractéristiques électriques

L'alimentation de type pulsé fournit en théorie un signal haute tension constitué de pulses positifs et négatifs, entrecoupés par des phases d'extinctions. La figure 2-12 présente une schématisation du signal « idéalement » obtenu avec ce type d'alimentation.

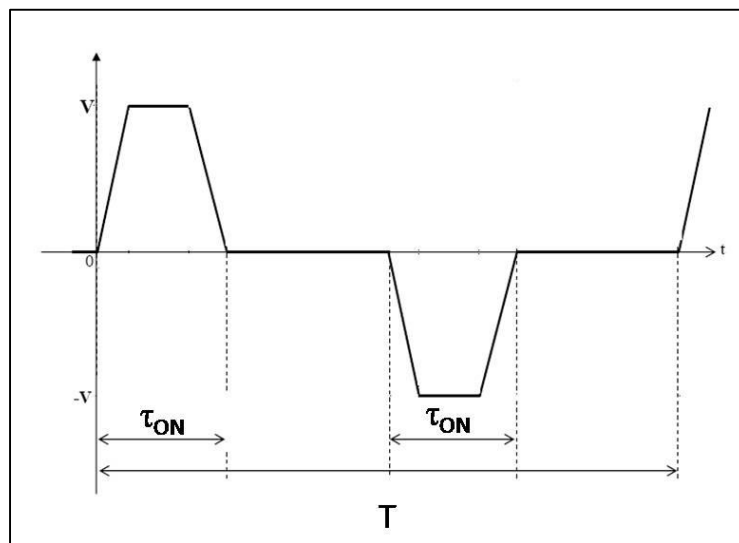


Figure 2-12 : forme du signal « idéal » délivré par l'alimentation de type pulsé

La fréquence du signal ( $f=1/T$ ) peut-être ajustée entre 10kHz et 180kHz, toutefois, avec les réacteurs utilisés, il est conseillé de ne pas dépasser 140kHz. Par ailleurs, l'amplitude de la tension peut varier de 0 à environ 7 kV. Il est également possible d'ajuster la durée du créneau  $\tau_{ON}$  entre 1 et 5 $\mu$ s.

La figure 2-13 montre la forme du signal de haute tension obtenu expérimentalement avec l'alimentation, la décharge n'étant pas amorcée. On peut constater que le signal délivré présente de nettes oscillations résiduelles et c'est pourquoi nous préférons utiliser l'expression « de type pulsé » pour dénommer l'alimentation.

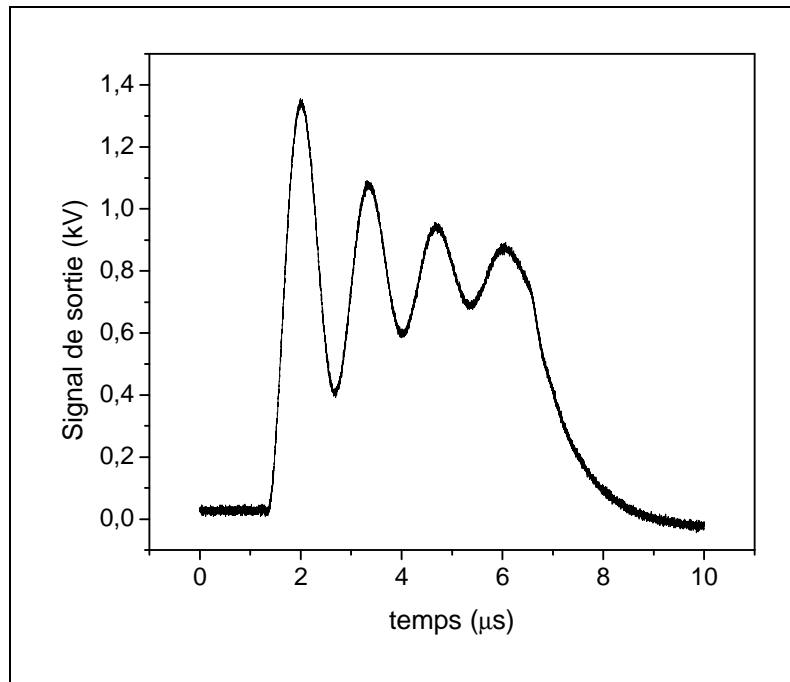


Figure 2-13 : signal de tension délivré par l'alimentation de type pulsé ( $\tau_{ON}=5\mu s$ , décharge non amorcée)

Les signaux électriques caractéristiques obtenus lors de l'amorçage d'une décharge sont présentés sur la figure 2-14. De la même façon qu'avec l'alimentation sinusoïdale, la grandeur caractéristique utilisée comme paramètre au cours d'un traitement sera la puissance moyenne injectée  $\langle P(t) \rangle$ , définie par la formule 2.1.

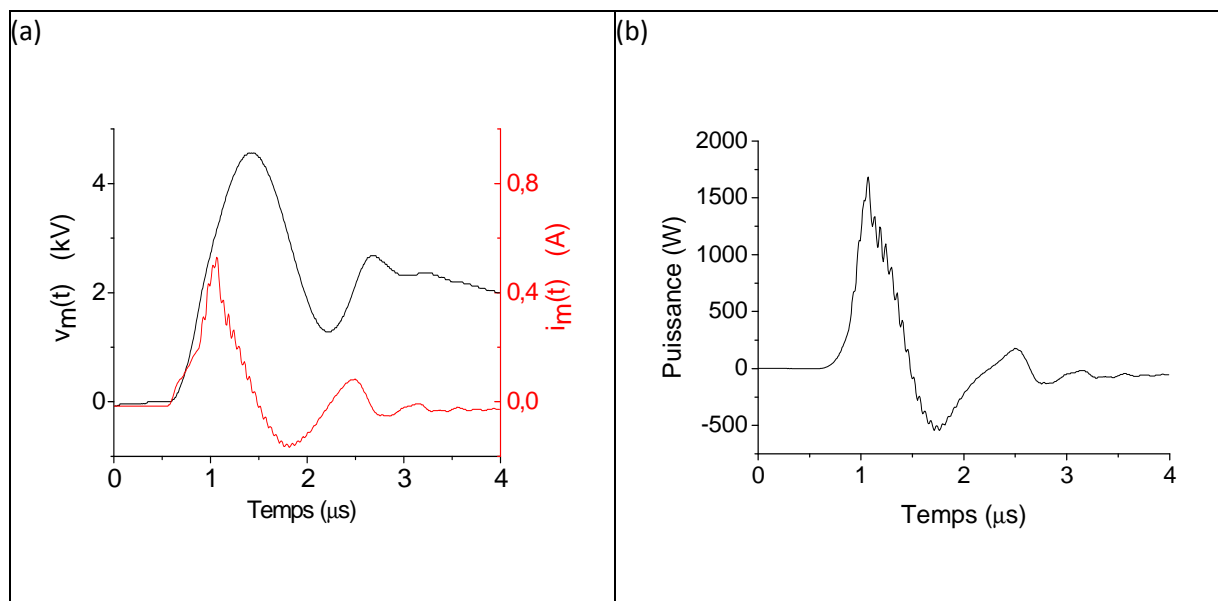


Figure 2-14 : signaux délivrés par l'alimentation sinusoïdale : (a) courant et tension, (b) puissance

Il est à noter que la décharge n'est pas allumée pendant toute la durée du pulse mais essentiellement lors de la première oscillation.

Quelques résultats importants issus de l'étude électrique du dispositif réacteur LEGP-1 tête / alimentation de type pulsé sont présentés en annexe 1 (p.249).

### II.3 Post-décharge guidée

Les réacteurs utilisés fonctionnant sous écoulement gazeux, dans des débits compris entre 40 et 80 slm, le gaz excité est évacué en sortie du réacteur à l'air ambiant sous forme de post-décharges. Ces dernières peuvent également être guidées et confinées dans des tubes de différentes nature (quartz, pyrex, silicone,...) et de différents diamètres [1,6-8]. Des adaptateurs permettant de collecter le flux de gaz en sortie du réacteur et de le guider vers un tube ont été donc réalisés pour les réacteurs S60 et LEGP-1 tête. La figure 2-15 présente les schémas des réacteurs, sur lesquels sont adaptés les tubes ainsi qu'une photo d'une post-décharge guidée dans un tube en quartz.

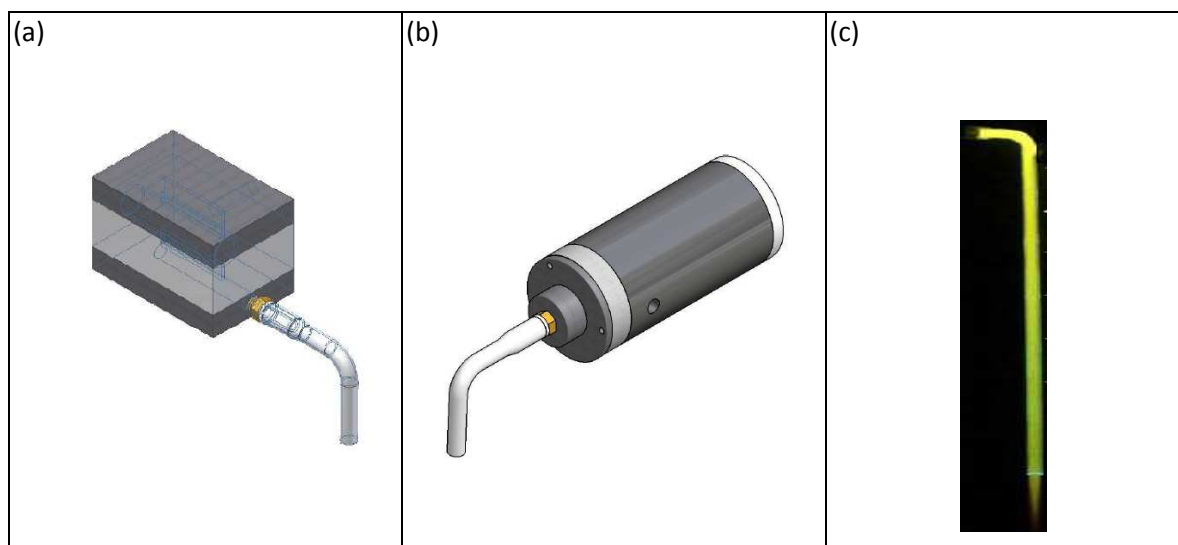


Figure 2-15 : (a,b) réacteur S60 et LEGP-1 tête sur lesquels sont adaptés des tubes pour confiner le gaz en sortie de réacteur, (c) photo d'une post-décharge guidée dans un tube en quartz (diam. 10 mm, azote) [7]

En confinant ainsi le gaz en sortie du réacteur, la luminosité (et donc une partie des espèces excitées) peut-être conservée sur de très longues distances. La figure 2-16 montre par exemple une post-décharge guidée dans un tube flexible transparent à base de silicone mesurant 1 mètre. On peut distinguer sur la photo la post-décharge sortant à l'extrémité du tube sous la forme d'un dard lumineux. Des expériences similaires ont été réalisées par

l'équipe de A-M Pointu au LPGP a Paris XI, Orsay [9,10]. Ils travaillent avec un réacteur corona multi-pointes sous alimentation pulsée et ont montré que l'activité lumineuse de post-décharges guidées dans des tubes flexibles pouvait s'étendre sur plusieurs mètres.

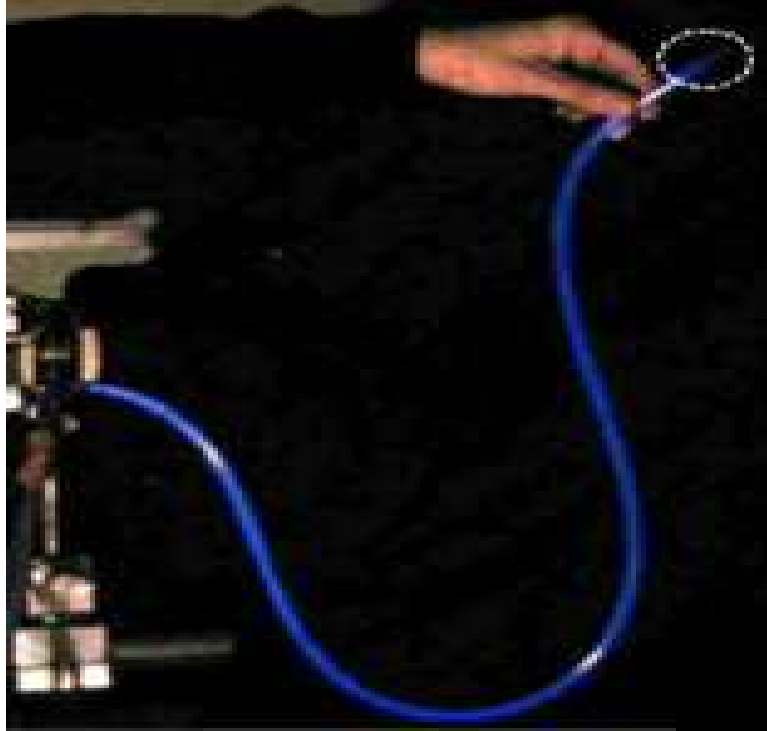


Figure 2-16 : post-décharge guidée dans un tube flexible [1]

Cette configuration, permettant de canaliser la post-décharge et de conduire les espèces actives sur de longues distances, semble prometteuse d'un point de vue applicatif. En effet, un vaste champ d'application peut être envisagé : traitement de l'intérieur des tubes, traitements très localisés, traitement de zones difficiles d'accès.

Par ailleurs, il s'agit d'un phénomène intéressant à étudier d'un point de vue fondamental : les mécanismes physiques et chimiques responsables de ce phénomène de conservation des espèces restent pour l'instant peu compris et peu maîtrisés. Au paragraphe IV.4, nous reviendrons sur ce phénomène et présenterons les travaux qui ont été réalisés au laboratoire pour mieux comprendre les différents mécanismes pouvant intervenir lors de l'établissement de cette post-décharge guidée.

### III. PARAMETRES EXPERIMENTAUX – TABLEAU RECAPITULATIF

La diversité des dispositifs disponibles pour réaliser les traitements (3 réacteurs, 2 types d'alimentation, plusieurs configurations de réacteur, ...) fait qu'il existe de nombreux paramètres à faire varier expérimentalement pour les applications envisagées.

Nous proposons donc ici de récapituler sous forme d'un tableau les dispositifs utilisés et les paramètres expérimentaux étudiés pour les différentes études menées et présentées aux chapitres 3 et 4. Pour cela, les différents paramètres expérimentaux seront d'abord définis.

#### III.1 Paramètres expérimentaux

##### III-1-1 Dispositif de traitement

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'alimentation sinusoïdale (couplée au système de hachage) et l'alimentation de type pulsé ont été utilisées pour alimenter respectivement le réacteur S60 et les réacteurs LEGP (1 et 3 têtes). Ainsi, dans la plupart des cas, nous ne précisons que le nom du réacteur utilisé pour les traitements (le type d'alimentation étant sous-entendu). Par ailleurs, nous avons également montré que des adaptateurs pouvaient être utilisés pour guider la post-décharge dans des tubes. Toutefois, ces adaptateurs ne sont pas utilisés dans tous les cas de traitement. Nous précisons donc, pour chaque traitement, si le réacteur a été utilisé en configuration « tube » ou en configuration « rideau » (sans adaptateur).

##### III-1-2 Paramètres électriques

Le tableau 2-1 rappelle les différentes grandeurs électriques qu'il est possible de faire varier avec les deux alimentations.

Alimentation sinusoïdale hachée	Alimentation de type pulsé
Puissance moyenne injectée au réacteur P Rapport cyclique $r_c$ Fréquence de hachage $f_c$	Tension appliquée U Durée du créneau de haute tension $\tau_{ON}$ Fréquence f

Tableau 2-1 : grandeurs électriques accessibles pour les configurations réacteur S60 / alimentation sinusoïdale hachée et réacteurs LEGP / alimentation de type pulsé

Certains de ces paramètres sont fixés avant l'amorçage de la décharge ( $r_c$ ,  $f_c$ ,  $\tau_{ON}$ ,  $f$ ), tandis que la puissance injectée est ajustée lorsque la décharge est amorcée et contrôlée au cours du traitement. On peut remarquer que la grandeur accessible avec l'alimentation de type pulsé est la tension appliquée. Toutefois, pour qualifier les traitements, nous avons utilisé la valeur de la puissance injectée au réacteur  $P$ , mesurée à l'aide de l'oscilloscope suivant la formule 2.1.

Certains des paramètres électriques sont restés constants pour l'ensemble de l'étude comme la durée du créneau avec l'alimentation de type pulsé ( $\tau_{ON} = 1,1\mu s$ ) et la fréquence de hachage du signal de l'alimentation sinusoïdale ( $f=500Hz$ )<sup>7</sup>. Nous ne précisons donc pas la valeur de ces grandeurs lors de la description des paramètres expérimentaux utilisés pour les traitements.

Les réacteurs présentant des dimensions distinctes, la puissance injectée peut être rapportée à la surface de la décharge, afin d'obtenir des éléments comparatifs entre les différentes configurations. On définit ainsi, par la formule 2.6, la densité de puissance  $P_{dens}$  exprimée en  $W/cm^2$  de décharge :

$$P_{dens} = \frac{P}{S} \quad (2.6)$$

Par ailleurs, dans un cadre applicatif, il est intéressant d'introduire l'énergie électrique  $E$  délivrée pendant la durée  $t$  d'un traitement. Cette valeur vaut :

$$E = P \times t \quad (2.7)$$

Comme nous l'avons vu, la valeur de  $P$  est calculée sur une période de la tension appliquée. Pour les traitements réalisés avec l'alimentation sinusoïdale hachée, cette valeur ne prend donc pas en considération les phases d'extinction de la décharge lorsqu'un hachage du signal est réalisé. Il convient donc d'introduire la valeur du rapport cyclique pour le calcul de l'énergie totale injectée au réacteur qui vaut alors :

$$E = r_c \times P \times t \quad (2.8)$$

<sup>7</sup> Sauf exception au chapitre 3 (III-3-3)

Cette énergie injectée peut également être rapportée à la surface de la décharge afin de quantifier la densité d'énergie injectée  $E_{dens}$  au cours d'un traitement.  $E_{dens}$  est calculée suivant les relations 2.9 et 2.10, respectivement utilisées pour les traitements réalisés avec l'alimentation sinusoïdale hachée et l'alimentation de type pulsé.

$$E_{dens} = \frac{r_c \times P \times t}{S} \quad (2.9)$$

$$E_{dens} = \frac{P \times t}{S} \quad (2.10)$$

### ***III-1-3 Paramètres fluidiques***

Les paramètres fluidiques accessibles sont uniquement la nature du gaz et son débit  $Q$ . Dans notre cas, la totalité des traitements est réalisée dans l'azote ou dans des mélanges azote/oxygène, le pourcentage d'oxygène contenu dans le mélange étant compris entre 0 et 20%. Par ailleurs, les débits de gaz utilisés sont compris entre 40 et 80 slm.

### ***III-1-4 Mode d'exposition de l'échantillon à la post-décharge***

Trois modes d'expositions des échantillons à la post-décharge ont été utilisés dans cette étude : « statique », « en défilé » et « en rotation ».

L'utilisation du mode « statique », signifie que l'échantillon est positionné sur un porte-échantillon immobile au cours du traitement. Pour le mode « en défilé », un système de tapis roulant a été mis au point et permet de faire avancer l'échantillon sous la post-décharge à des vitesses allant de 4 mm/min à plusieurs cm/s. De cette façon, il est possible d'augmenter la surface de traitement. Enfin, pour le mode « en rotation » l'échantillon est positionné sur une plaque tournant à une vitesse de 3.33 tours/min suivant un axe perpendiculaire au rideau de post-décharge (figure 2-17). Il est ainsi possible de traiter 4 des 6 faces d'un échantillon se présentant sous la forme d'un parallélépipède.

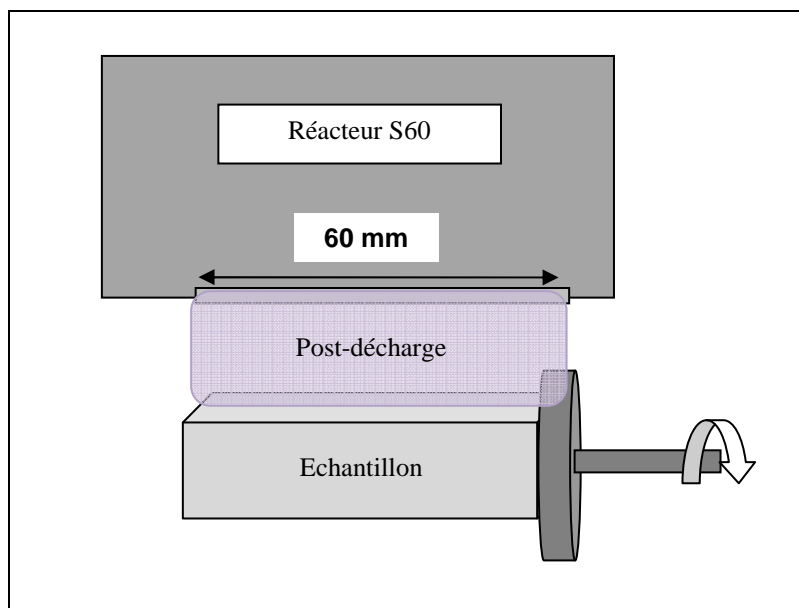


Figure 2-17 : schéma de principe du mode d'exposition "en rotation" sous le rideau de post-décharge

### III.2 Tableau récapitulatif

Le tableau 2-2 permet de synthétiser, pour chacune des parties de l'étude, présentées aux chapitres 3 et 4, les dispositifs utilisés (comprenant la configuration du réacteur et le mode d'exposition des échantillons) ainsi que les paramètres expérimentaux étudiés.



Partie de l'étude		Réacteur Configuration Mode d'exposition	Paramètres variables	Paramètres fixes	
<b>Chapitre 3</b>	Etude préliminaire : interaction Bois/post-décharge	Réacteur S 60 Rideau « statique »	$r_c, E, t$	Q = 40 slm P = 900W Gaz : N <sub>2</sub>	
	Etude de l'effet préventif : traitement du bois par la post- décharge puis trempage dans un produit antifongique	Modification de l'interaction bois / Sinesto B : étude de mouillabilité	Réacteur S 60 Rideau « statique »	$r_c, E, t$	Q = 40 slm P = 900W Gaz : N <sub>2</sub>
		Modification de l'absorption et de la rétention du Sinesto B dans le bois : mesures de masse et dosages chimiques	Réacteur S 60 Rideau « en rotation »	E, t	Q = 40 slm P = 900W $r_c = 100\%$ Gaz : N <sub>2</sub> d = 1,8 cm
		Modifications de l'efficacité antifongique : tests de mise en culture	Réacteur S 60 Rideau « en défilé »	Q, E, t, $r_c$ , gaz, $f_c$	P = 900W

Partie de l'étude		Réacteur Configuration Mode d'exposition	Paramètres variables	Paramètres fixes	
Chapitre 3 (Suite)	Etude de l'effet préventif : fixation de molécules antifongiques sur la cellulose et sur le bois	Réacteur S 60 Rideau « en défilé »	$r_c, E, t$	Q = 60 slm P = 900W Gaz : N <sub>2</sub>	
		Réacteur LEGP-3 têtes Rideau « en défilé »	$t, E, P, \text{gaz}, f$	Q = 60 slm	
		Greffage du GDDAC sur la cellulose	Réacteur LEGP-3 têtes Rideau « en défilé »	$t, E$	Q = 60 slm P = 100 W Gaz : N <sub>2</sub> f = 50 kHz
		Greffage du GDDAC sur la sciure de bois			
Chapitre 4	Traitements curatifs	Réacteur S 60 tube « en défilé »	$t, E (E_{\text{dens}}), \text{Gaz}$	Q = 80 slm P = 900 W $r_c = 10\%$	
		Réacteur LEGP-1 tête tube « en défilé »	$t, E (E_{\text{dens}}), \text{Gaz}, P, f, Q$	-	

Tableau 2-2 : tableau récapitulatif des dispositifs utilisés et paramètres expérimentaux étudiés pour les différentes parties de l'étude

## IV. DIAGNOSTIC DES POST-DECHARGES PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE

Le gaz excité des décharges et post-décharges présente une activité lumineuse qui peut apporter des informations sur la nature et la quantité des espèces présentes.

En effet, lorsqu'une espèce est excitée dans un état radiatif, elle se désexcite pour atteindre un niveau inférieur en énergie en émettant un photon dont la longueur d'onde est caractéristique d'une transition d'un état vers un autre. La spectroscopie d'émission, permettant l'analyse de la lumière émise par la décharge ou la post-décharge, résolue en longueur d'onde et intégrée dans le temps, constitue donc un outil de caractérisation très pratique, permettant de déterminer la nature des espèces radiatives présentes.

### IV.1 Dispositif expérimental

Nous présenterons ici le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les analyses spectroscopiques de la post-décharge guidée dans un tube en quartz et issue du réacteur LEGP-1 tête schématisé sur la figure 2-18.

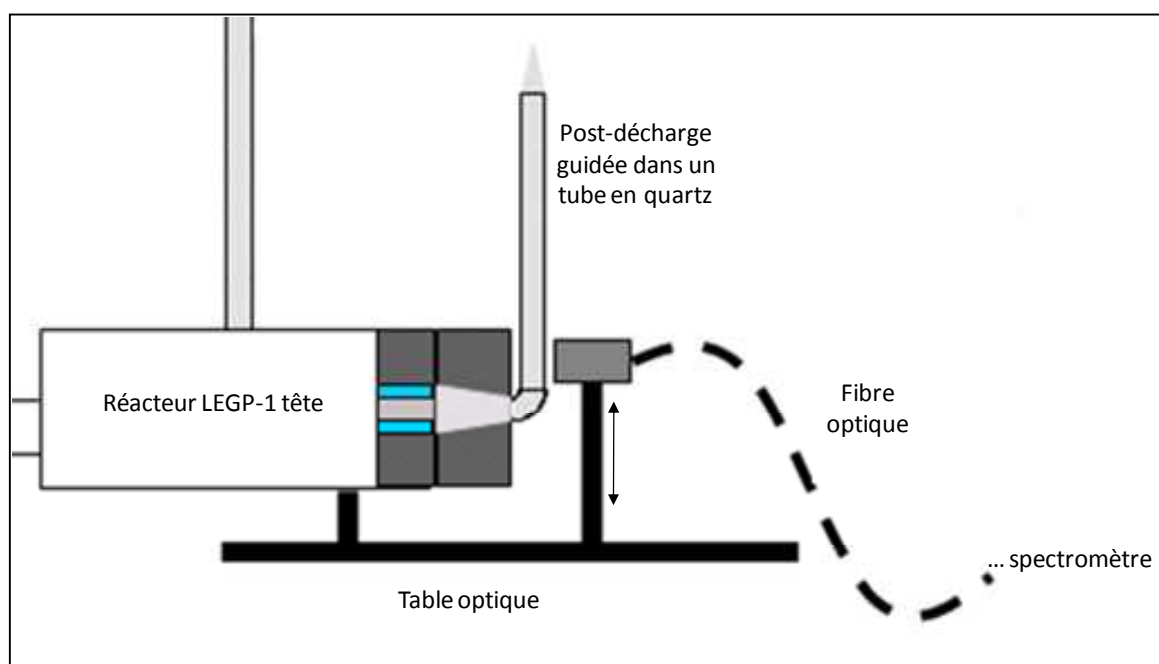


Figure 2-18 : dispositif expérimental pour le diagnostic optique d'une post-décharge issue du réacteur LEGP-1 tête et guidée dans un tube en quartz

La fibre optique est placée contre le tube en quartz, perpendiculairement au flux gazeux. La double flèche indique que la position de la fibre peut-être ajustée verticalement, de

façon à analyser l'émission de la post-décharge en différents points du tube. La fibre optique conduit le signal optique vers la fente d'entrée du spectromètre (JY-1000M) équipé d'une caméra CCD et d'un réseau de 1200 traits/mm centré à 500 nm.

#### IV.2 Recensement des espèces actives et mécanismes de formation : étude d'un spectre

La figure 2-19 présente une analyse spectrale typique de la lumière émise par les post-décharges d'azote sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 220 à 1100 nm [11]. L'objectif de cette partie est d'identifier l'origine des émissions, et en étudiant les mécanismes de formation des différentes espèces radiatives, de définir la nature des autres espèces présentes.

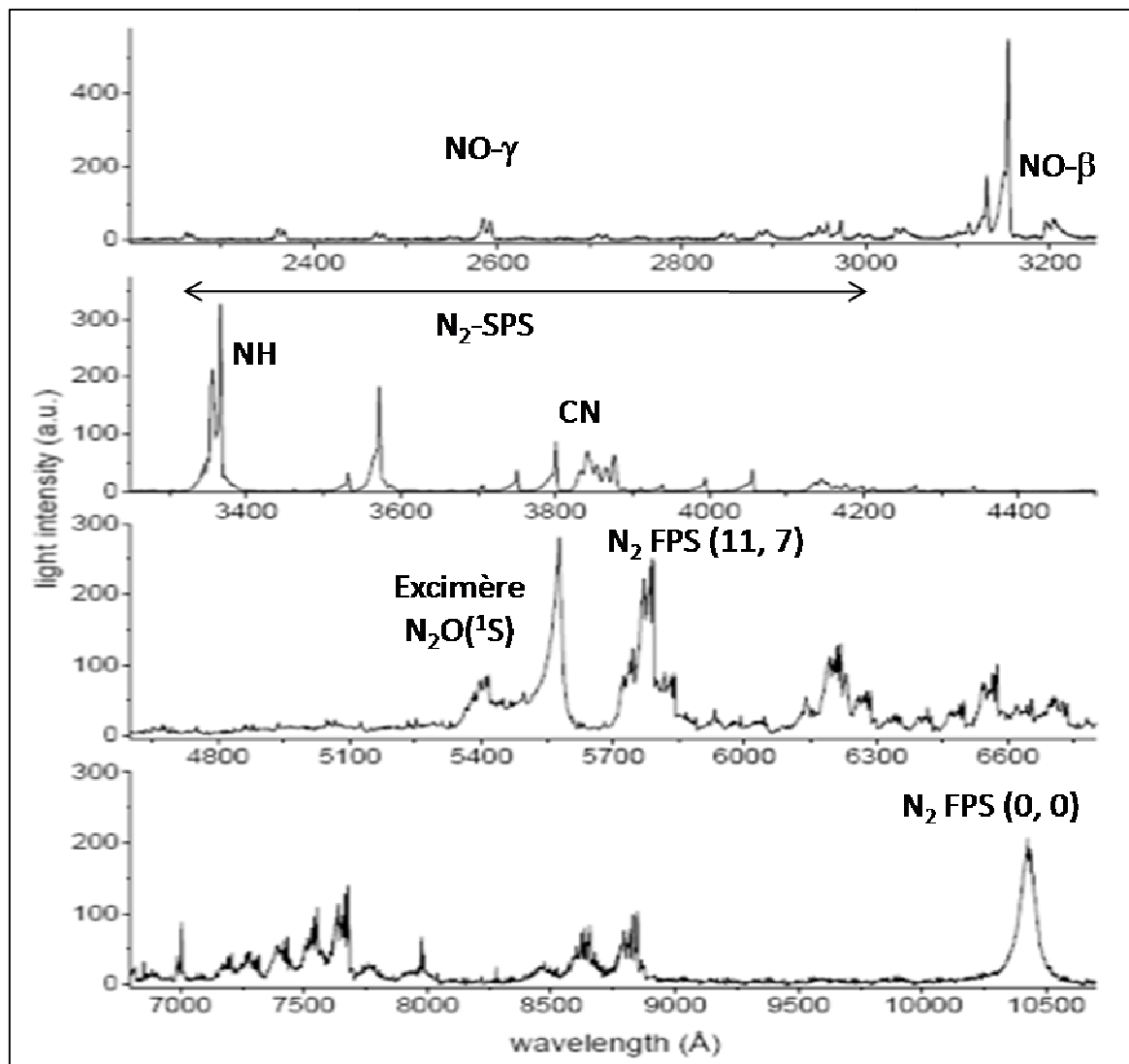
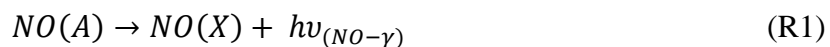


Figure 2-19 : spectre d'émission d'une post-décharge générée dans l'azote et issue du réacteur LEGP-1 tête

Pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, on détecte les émissions du système appelé NO- $\gamma$ . Ces émissions correspondent à la désexcitation radiative des molécules NO(A) vers l'état fondamental NO(X) suivant la réaction :

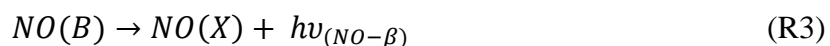


Les molécules NO(A) sont essentiellement produites par un transfert d'excitation à partir des métastables de l'azote moléculaires N<sub>2</sub>(A) suivant :



L'émission de NO- $\gamma$  sous entend donc, outre la présence d'oxygène, la présence de molécules métastables N<sub>2</sub>(A).

Aux alentours de 320 nm, on distingue le système appelé NO- $\beta$ . Les émissions observées sont dues à la désexcitation radiative de l'état NO(B) :



L'état excité NO(B) est peuplé à partir de la recombinaison de l'azote et de l'oxygène atomique suivant une réaction à 3 corps :



Le système NO- $\beta$  met donc en évidence la présence d'azote et d'oxygène atomiques.

Entre 310 et 440 nm, les émissions observées constituent le deuxième système positif de l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>-SPS, Second Positive System). Ce système est dû aux transitions de l'état C vers l'état B de l'azote moléculaire :

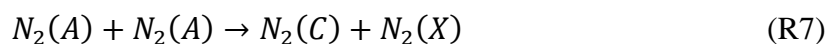


La tête de bande de ce système, à 337,1 nm, correspond à la transition de l'état vibrationnel  $v=0$  de l'état N<sub>2</sub>(C), vers l'état vibrationnel  $v=0$  de l'état N<sub>2</sub>(B).

L'état N<sub>2</sub>(C) peut être produit dans la décharge par collision électronique suivant la réaction suivante :



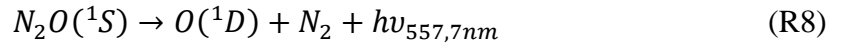
Or, on se trouve ici dans la post-décharge (où il n'y a plus d'électrons) et l'on sait que l'état N<sub>2</sub>(C) possède une courte durée de vie de l'ordre de 40ns. Il n'est donc pas possible que les molécules d'azote excitées à cet état soient générées suivant le mécanisme de la réaction R6. Cependant, un autre mécanisme de formation de cet état peut être proposé. Il s'agit du « pooling » des métastables N<sub>2</sub>(A) :



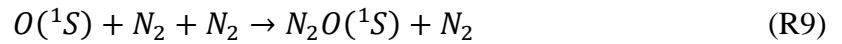
Ainsi, la détection du deuxième système positif de l'azote, dans la post-décharge, suggère également la présence de molécules métastables  $N_2(A)$ .

Dans la plage spectrale de ce système (SPS), des molécules de type CN et CH peuvent également être identifiées. La création de ces espèces est probablement due à la présence d'impuretés dans l'atmosphère de la post-décharge ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , hydrocarbures,...). Leur présence est souvent gênante pour l'analyse d'un spectre : dans certains cas, il est difficile de dire si ces bandes sont bien dues à la présence d'impuretés ou aux émissions du second système positif.

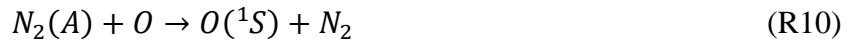
La bande détectée à 557,7 nm correspond à l'émission de l'excimère  $N_2O(^1S)$  (« *Aurora green* »). Les photons émis à cette longueur d'onde sont issus de la réaction :



La production de cet excimère est due à la réaction à 3 corps :

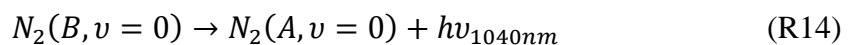
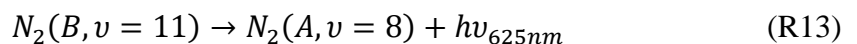
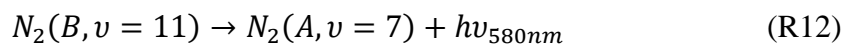
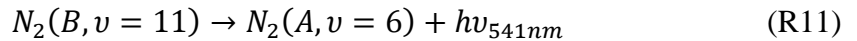


L'état métastable de l'oxygène atomique  $O(^1S)$  peut être produit dans la post-décharge par collision entre les métastables  $N_2(A)$  et l'oxygène atomique suivant :



La présence de l'excimère dans une post-décharge constitue donc également une signature de la présence de molécules métastable  $N_2(A)$ , mais aussi de l'oxygène atomique.

Enfin, la dernière émission caractéristique visible sur le spectre correspond aux émissions du premier système positif de l'azote moléculaire ( $N_2$ -FPS, First Positive System). Il correspond aux désexcitations de l'état  $N_2(B)$  vers l'état  $N_2(A)$ . Les principales bandes de ce système, correspondent aux désexcitations suivantes, vibrationnellement résolues :

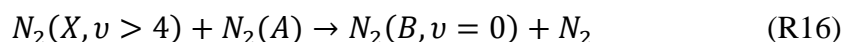


La tête de bande du système correspond à l'émission à 580 nm (R12).

L'état  $N_2(B, v=11)$  est obtenu à partir de la recombinaison de l'azote atomique dans le volume de la post-décharge :



Les bandes d'émission correspondant à la désexcitation de cet état constituent donc la signature de la présence d'azote atomique dans la post-décharge. Par ailleurs, l'émission à 1040 nm traduit la présence d'azote moléculaire dans les états  $N_2(X, v>4)$  et  $N_2(A)$ , car l'état  $N_2(B, v=0)$  est obtenu suivant la réaction :



D'une façon générale, en considérant la cinétique proposée, l'étude des émissions issues de la post-décharge suggère une réactivité importante de celle-ci. En effet, on constate la présence d'espèces considérées comme très réactives, notamment les métastables  $N_2(A)$  de l'azote moléculaire ainsi que l'azote et l'oxygène atomique, qui peuvent intervenir pour des applications de traitement de surface. Les UV issus des émissions des systèmes  $NO-\beta$  et  $NO-\gamma$  sont également susceptibles d'entraîner des modifications de surface.

Par ailleurs, outre les espèces pouvant être détectées par spectroscopie d'émission optique, de l'ozone peut être produite dans les décharges et post-décharges. L'annexe 2 (p.251) présente des mesures des quantités d'ozone générées avec les différents réacteurs.

### **IV.3 Comparaison des différentes post-décharges et quantification des espèces**

De nombreux travaux ont été réalisés au laboratoire et en collaboration avec l'équipe PRHE<sup>8</sup> du LAPLACE<sup>9</sup> à Toulouse pour retirer le maximum d'informations de l'étude spectroscopique des post-décharges.

Ainsi, dans les références [1] et [12], des comparaisons entre les post-décharges issues du réacteur S60 en configuration « rideau » et « tube » ont été réalisées. La principale différence observée entre les deux post-décharges concerne l'excimère  $N_2O(^1S)$ . L'émission de celui-ci est nettement plus importante dans le cas d'une post-décharge guidée dans le tube en quartz où l'état métastable  $N_2(A)$  de l'azote moléculaire et/ou l'oxygène atomique seraient présents en plus grande quantité que dans la post-décharge de type « rideau ». D'une part, selon [12,13], les molécules métastables  $N_2(A)$  seraient fortement sensibles au « quenching »

---

<sup>8</sup> Plasmas Réactifs Hors Equilibre

<sup>9</sup> Laboratoire PLASMA et Conversion d'Energie

par les atomes d'hydrogène, pouvant être issus d'impuretés comme l'eau ou les hydrocarbures. D'autre part, d'après [1,14], l'oxygène atomique peut s'attacher efficacement aux hydrocarbures. Ainsi, il semblerait que plus les concentrations en impuretés sont importantes, moins l'oxygène atomique et les métastables  $N_2(A)$  sont disponibles. Il peut alors être suggéré que la présence d'excimère en plus grande quantité dans le tube traduit le fait que les quantités d'impuretés dans le tube sont moins importantes que directement en sortie de la fente.

Par ailleurs, il semblerait que les émissions de CN et NH, soient moins importantes dans le tube, bien que la distinction entre ces bandes et celles du second système positif de l'azote moléculaire soit difficile. Toutefois, cette constatation confirmerait l'hypothèse précédemment émise.

Dans [12], une estimation des densités d'azote atomique et d'oxygène atomique métastable  $O(^1S)$  a été réalisée grâce à une méthode de titrage par l'oxyde d'azote NO (réalisée sur une post-décharge à pression réduite au LAPLACE). Les conditions expérimentales adoptées pour cette étude étaient les suivantes : réacteur S60,  $Q=80$  slm,  $P=900W$ ,  $r_c=30\%$  et  $f_c=3Hz$ . Le diagnostic optique a été réalisé dans le rideau, la fibre étant placée à 5 mm de la sortie du réacteur et longitudinalement par rapport à la post-décharge comme schématisé sur la figure 2-20. Les analyses ont également été réalisées dans le tube, suivant le dispositif représenté sur la figure 2-21. Dans les conditions utilisées, les densités d'azote atomique déterminées dans le rideau et le tube sont respectivement égales à  $2,4 \times 10^{14}$  et  $5,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . La densité d'oxygène atomique métastable  $O(^1S)$  déterminée dans le tube est de  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

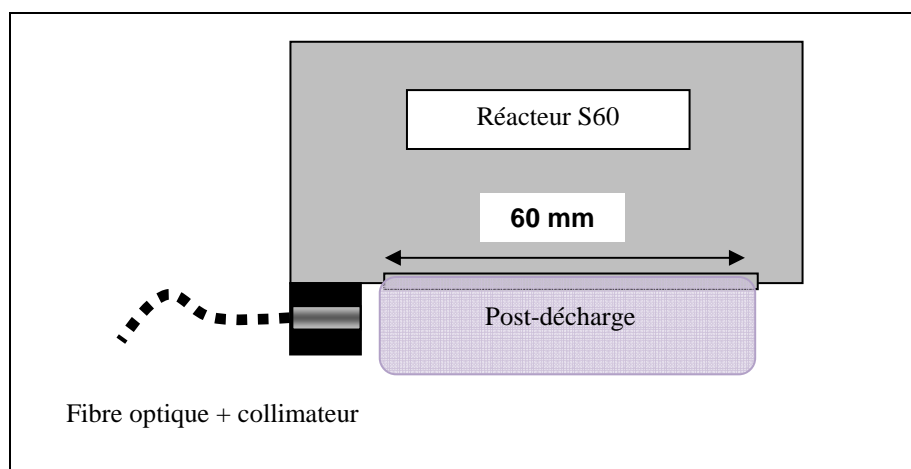


Figure 2-20 : représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour le diagnostic optique du rideau de post-décharge



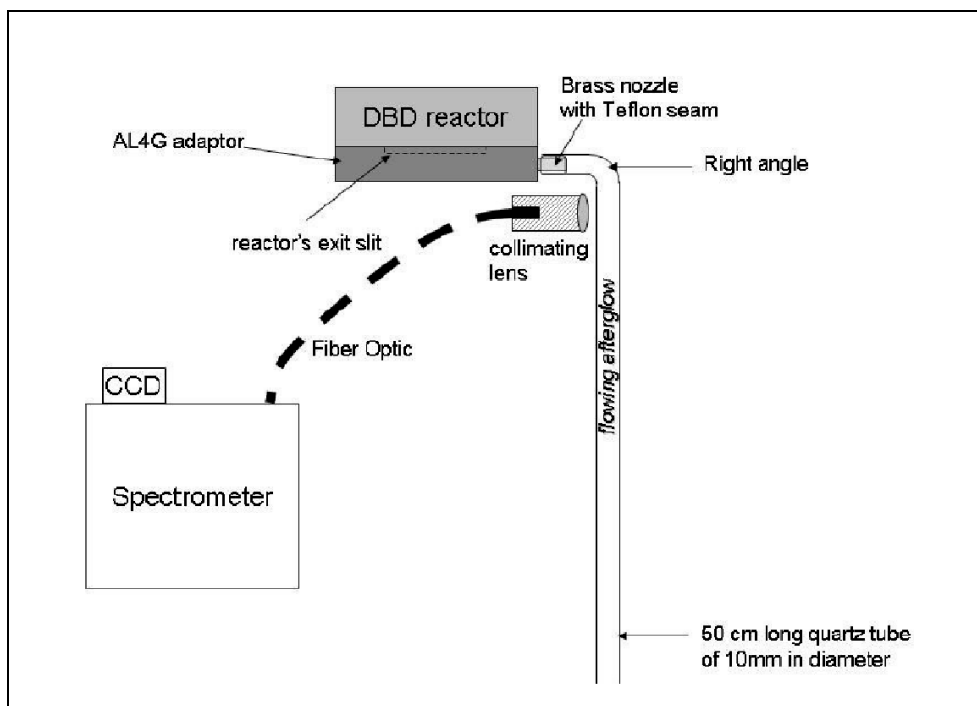


Figure 2-21 : représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour le diagnostic optique de la post-décharge guidée dans le tube [12]

Dans [15], la même méthode de titrage, couplée à un modèle cinétique, est utilisée pour déterminer les densités des espèces dans la post-décharge issue du réacteur LEGP-1 tête, dans l'azote (suivant le montage optique présenté en figure 2-18). L'estimation des densités d'azote et d'oxygène atomique, mais également des métastables  $N_2(A)$  est réalisée, en fonction de divers paramètres expérimentaux. Cette étude peut être résumée à partir des figures 2-22, 2-23 et 2-24 présentant la variation des densités des différentes espèces étudiées en fonction de la tension appliquée, de la fréquence et du débit d'azote. Pour chacun de ces paramètres, les résultats obtenus sont mis en parallèle avec la variation de la puissance plasma correspondante.

La figure 2-22 permet de montrer que les densités des espèces atomiques (azote et oxygène) augmentent avec la tension appliquée et un changement de pente peut être observé pour des tensions supérieures à 3,7 kV. Les densités d'azote moléculaire à l'état métastable  $N_2(A)$ , en revanche, conservent une valeur constante quelque soit la tension appliquée. La courbe de puissance correspondante montre au contraire une augmentation quasi-linéaire avec l'augmentation de la tension.

On peut également souligner que les valeurs de densité d'azote atomique les plus faibles dans ces conditions sont du même ordre de grandeur que celles qui avaient été

déterminées dans la post-décharge issue du réacteur S60 ( $5,5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ). Pour les tensions les plus élevées on atteint des valeurs plus importantes, de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

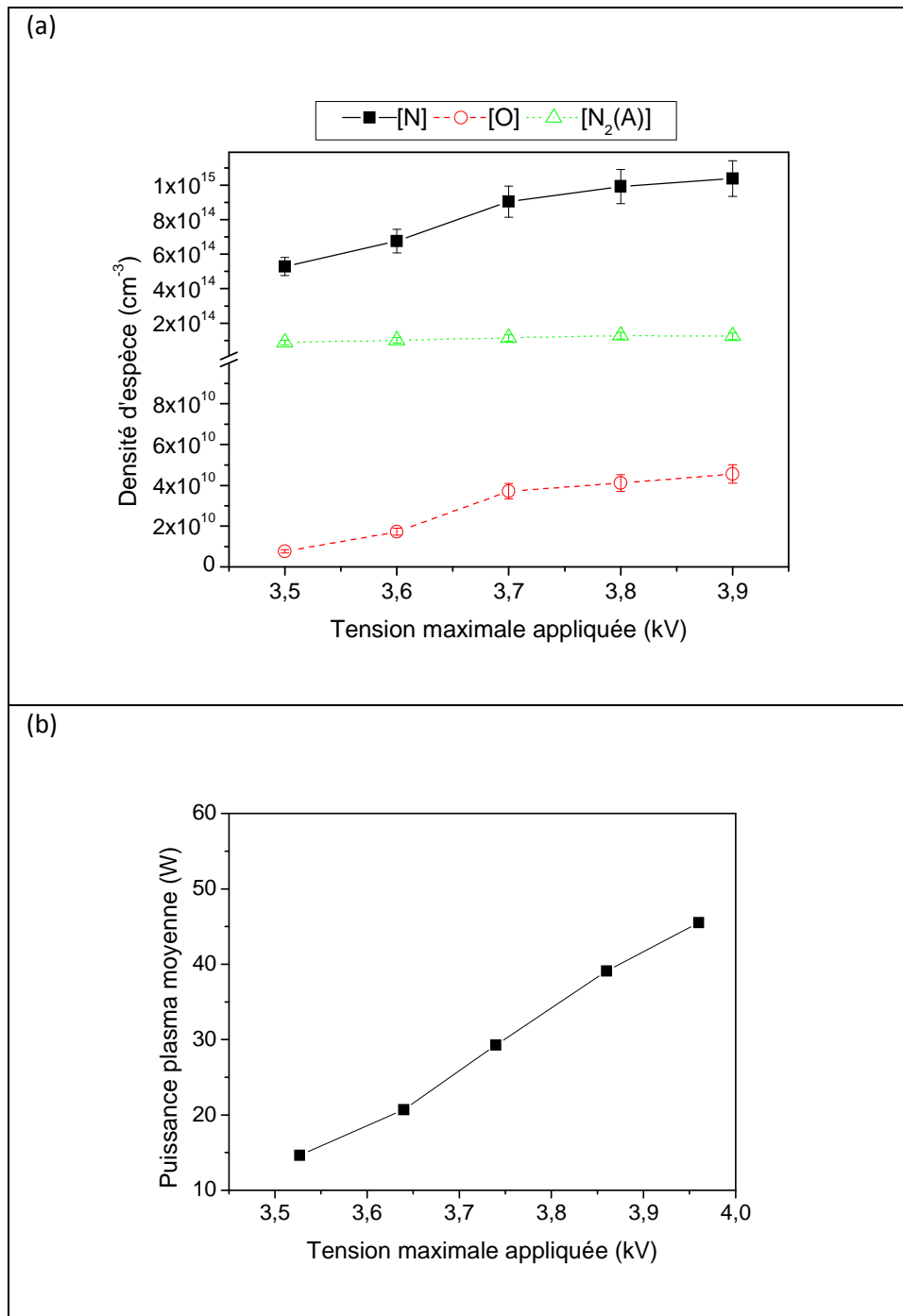


Figure 2-22 : densités d'espèces (a) et puissance plasma moyenne (b) en fonction de la tension maximale appliquée ( $f=60\text{kHz}$ ,  $Q=80\text{slm}$ ) [15]

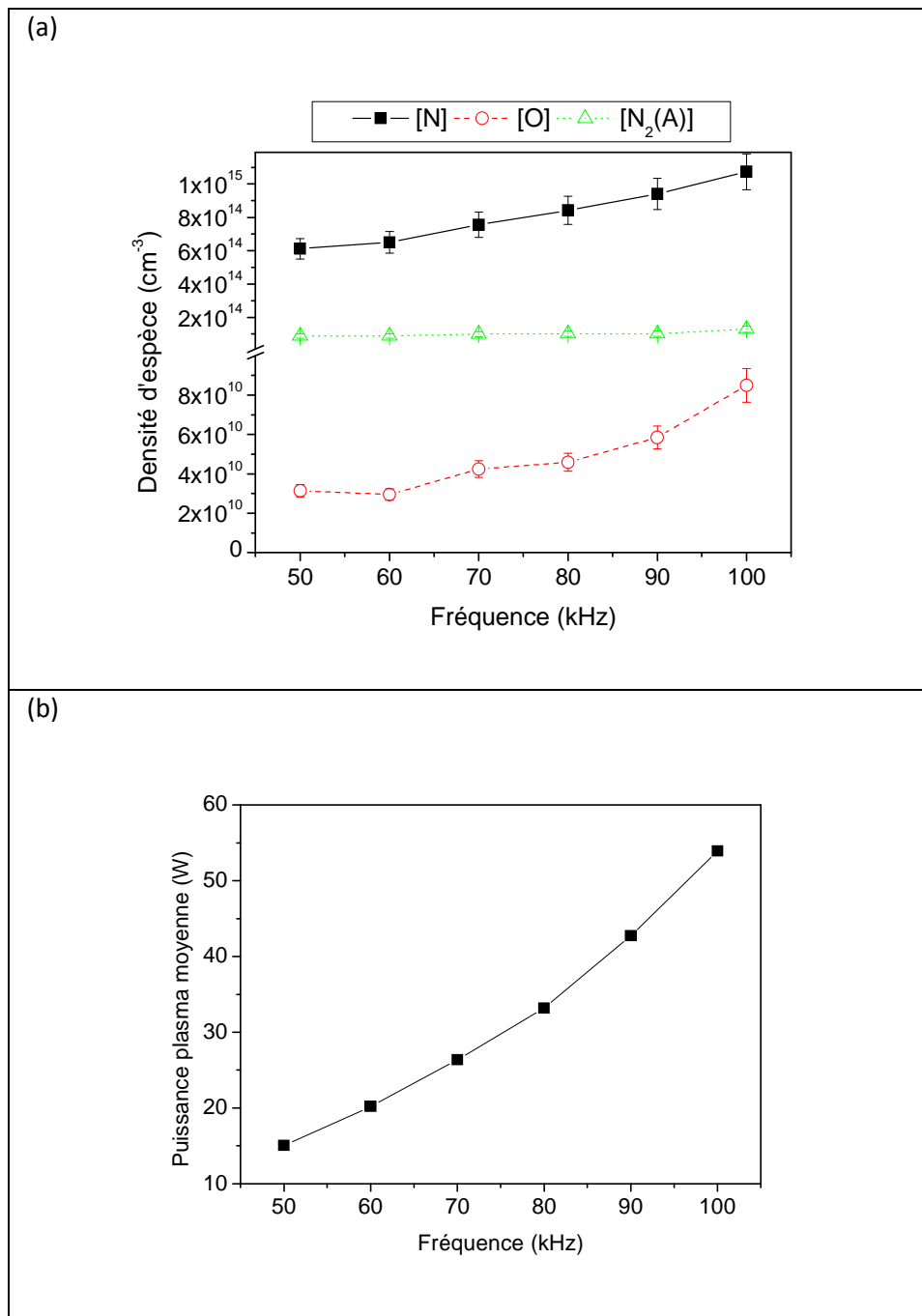


Figure 2-23 : densités d'espèces (a) et puissance plasma moyenne (b) en fonction de la fréquence du signal ( $U_{\max}=3,6$  kV,  $Q=80$ slm) [15]

Sur la figure 2-23, on peut constater que les densités d'espèces atomiques augmentent linéairement avec la fréquence du signal, tout comme la puissance. La densité des métastables  $N_2(A)$ , en revanche, reste constante sur toute la gamme de fréquence étudiée.

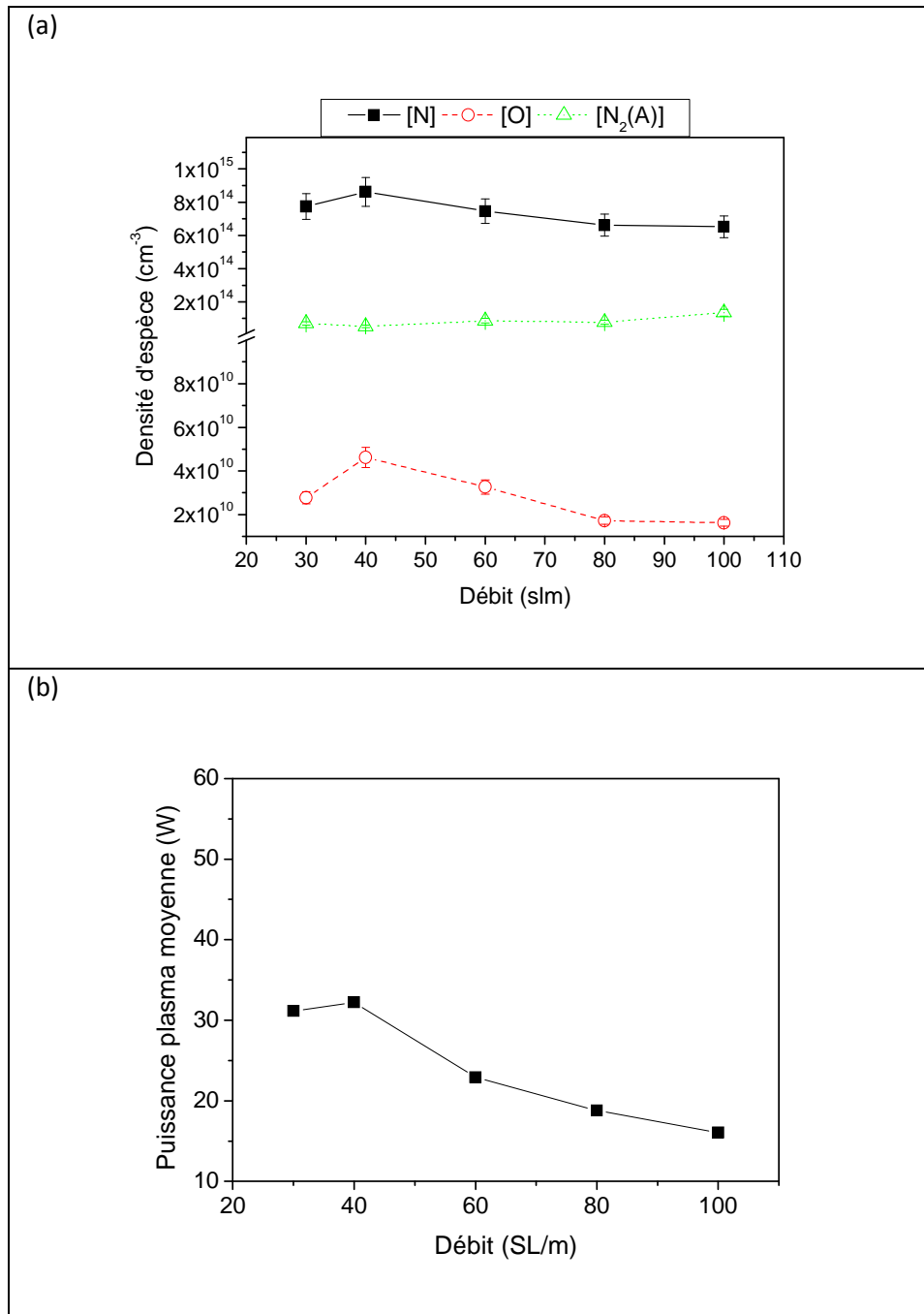


Figure 2-24 : densités d'espèces (a) et puissance plasma moyenne (b) en fonction du débit de gaz ( $f=60\text{kHz}$ ,  $U_{\text{max}}=3.6\text{kV}$ ) [15]

Enfin, la figure 2-24 montre qu'il existe une valeur de débit ( $Q=40\text{slm}$ ) pour laquelle un optimum de production d'espèces atomiques est obtenu. Encore une fois, les densités de ces espèces varient de la même façon que la puissance plasma en fonction du débit. Les maxima observés pourraient être causés par l'existence d'une valeur optimale du temps de résidence des espèces dans l'espace inter-électrode. Par ailleurs, la production d'azote moléculaire métastable  $\text{N}_2(\text{A})$  ne varie pas non plus avec le débit de gaz.

Par ailleurs, une méthode analytique, basée sur des résultats expérimentaux de spectroscopie d'émission et un modèle cinétique, a été mise au point au laboratoire pour estimer les densités de la majeure partie des espèces présentes dans la post-décharge. Le principe de cette méthode et les résultats obtenus viennent d'être publiés [11].

Le modèle cinétique établi comporte 21 réactions concernant 11 espèces. L'intensité lumineuse des principales espèces radiatives est relevée en différents points du tube et permet donc d'obtenir, puisque la vitesse du gaz est constante dans le tube, l'évolution temporelle de ces intensités lumineuses dans l'intervalle de temps [2,7 ms ; 8,3 ms]. Grâce à ces résultats expérimentaux, il est possible de résoudre analytiquement les équations différentielles du modèle cinétique et donc de déterminer l'évolution temporelle de la densité des 11 espèces.

La figure 2-25 présente les résultats obtenus, pour une post-décharge d'azote, générée à partir du réacteur LEGP-1 tête, pour une fréquence de 140 kHz, et une densité de puissance d'environ 20 W/cm<sup>2</sup>. L'évolution temporelle observée peut être assimilée à une évolution spatiale de la densité des espèces le long du tube.

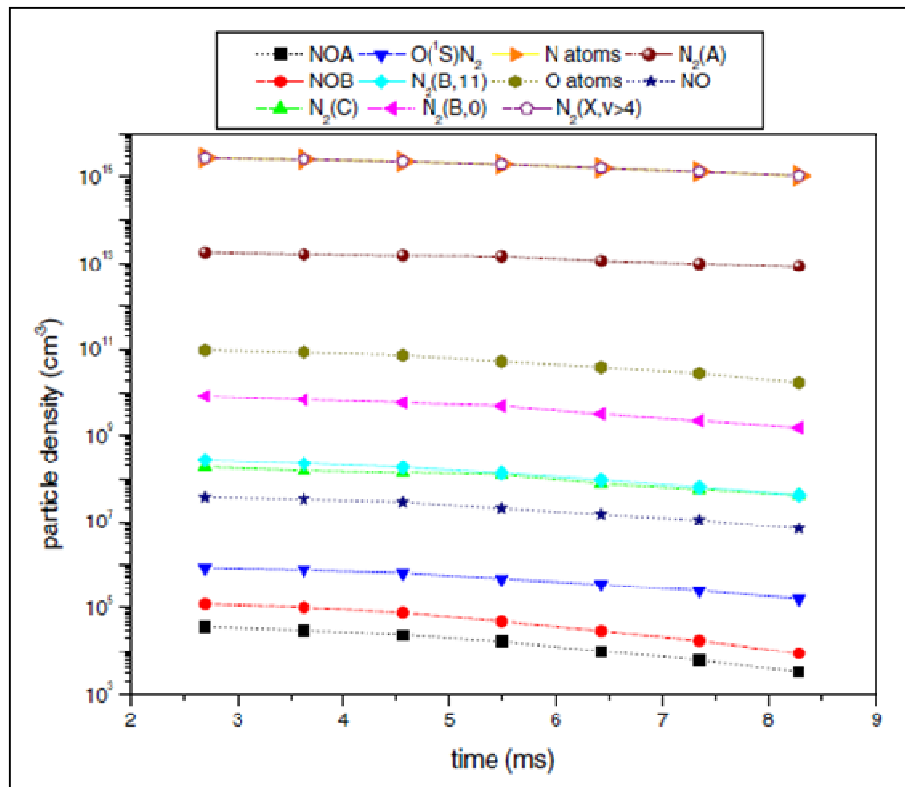


Figure 2-25 : évolution temporelle des densités d'espèces dans la post-décharge d'azote guidée dans un tube en quartz (réacteur LEGP-1 tête, Q = 63 slm, f=140 kHz, P<sub>dens</sub> = 20 W/cm<sup>2</sup>) [11]

On peut constater que l'espèce dominante est l'azote atomique avec une densité de l'ordre de  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par titrage-NO dans les mêmes conditions. On remarque également que la densité de l'état fondamental de l'azote moléculaire excité vibrationnellement  $\text{N}_2(\text{X}, v > 4)$  est très proche de la densité d'azote atomique ( $\approx 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Ensuite, avec des densités plus faibles, on retrouve l'espèce métastables  $\text{N}_2(\text{A})$  et l'oxygène atomique (respectivement aux environs de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). Les espèces émettant dans le domaine de l'UV ( $\text{NO}(\text{A})$ ,  $\text{NO}(\text{B})$  et  $\text{N}_2(\text{C})$ ) présentent des densités relativement faibles, inférieures à  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . L'évolution temporelle montre que, pour la totalité des espèces, la densité diminue très légèrement avec le temps (donc le long du tube), ce qui explique ainsi la possibilité d'observer une activité lumineuse sur de très longues distances lorsque la post-décharge est guidée dans un tube.

#### **IV.4 Etude du régime transitoire d'une post-décharge guidée**

##### ***IV-4-1 Description du phénomène***

Il a été constaté que lorsque la décharge vient d'être amorcée, l'activité lumineuse se confine dans la partie supérieure du tube, près de la sortie du réacteur. Ensuite, il semble que cette activité lumineuse se propage lentement le long du tube, jusqu'à le « remplir » entièrement et jusqu'à l'apparition d'un dard lumineux en sortie de celui-ci. La caractérisation optique a confirmé les observations visuelles : la lumière émise évolue progressivement avec le temps après l'amorçage de la décharge jusqu'à atteindre un régime stationnaire. On se trouve donc ici en présence d'un phénomène transitoire, dont la durée n'est pas forcément reproductible. En effet, si la décharge est amorcée après une longue période d'inactivité du réacteur, cette durée est relativement longue et peut atteindre plusieurs dizaines de minutes. En revanche, si, après avoir atteint le régime stationnaire, on éteint la décharge pour la réamorcer après un certain laps de temps (quelques minutes voire quelques heures), on atteint alors le régime stationnaire beaucoup plus rapidement que lors du premier amorçage.

L'existence de ce phénomène est bien évidemment à prendre en considération pour les applications de traitement de surface. En effet, les traitements doivent être nécessairement réalisés après avoir atteint le régime stationnaire pour que les conditions soient reproductibles.

#### *IV-4-2 Hypothèses sur les mécanismes mis en jeu au cours du régime transitoire*

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de ce régime transitoire, diverses études ont été menées au laboratoire et quelques hypothèses ont pu être émises. La référence [6] présente une étude relativement complète sur le phénomène de propagation de la post-décharge dans un tube. Les conclusions relatives à cette étude sont résumées dans ce qui suit.

Tout d'abord des analyses par XPS<sup>10</sup> des parois internes du tube ont permis de montrer que le tube subissait bien un traitement. En effet, en laissant une post-décharge s'établir en régime permanent dans un tube en quartz, le rapport O/C croît d'un facteur 4, prouvant bien des interactions entre le tube et le gaz excité.

Expérimentalement ce traitement de surface semble indispensable à la mise en place de cette post-luminescence le long du tube. Des analyses optiques par spectroscopie d'émission ont d'ailleurs permis de montrer que l'intensité de chacune des bandes caractéristiques observées au paragraphe IV-2 de ce chapitre (NO- $\gamma$ , NO- $\beta$ , N<sub>2</sub>-SPS, N<sub>2</sub>-FPS, N<sub>2</sub>O(<sup>1</sup>S)) augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation, preuve de la mise en place d'un régime permanent. Il a été suggéré que cette mise en place pouvait être en partie due, comme le gaz est évacué du tube, à l'élimination progressive d'eau présente dans le système.

Toutefois une analyse complémentaire, basée sur l'hydrodynamique du gaz a abouti à l'hypothèse qu'une onde de type solitaire pouvait se propager. Cette onde permettrait, une fois les parois du tube traitées, l'établissement de cette spectaculaire activité lumineuse de ce gaz neutre à la pression atmosphérique. En effet, l'énergie perdue par les collisions des espèces gazeuses excitées sur les parois du tube conduit à rendre la surface progressivement moins réactive. Un phénomène non linéaire lié à l'écoulement du gaz et à son étranglement au niveau des réacteurs peut ainsi compenser cette dispersion de l'énergie au niveau des parois du tube.

Il a ainsi été proposé l'équation d'onde suivante pour décrire ce phénomène :

$$\frac{\partial A_1}{\partial \eta} + \frac{3}{2} A_1 \frac{\partial A_1}{\partial \chi} - \frac{1}{2} \frac{\delta^3 A_1}{\delta \chi^3} = 0 \quad (2.11)$$

$A_1$ ,  $\eta$ ,  $\chi$  sont des grandeurs sans dimension.  $A_1$  représente une section d'un tube dont

<sup>10</sup> Analyses réalisées par Mr C. Guimon, IPREM-ECP

le rayon varierait faiblement de manière solitaire et dans lequel les espèces gazeuses « glisseraient » avec une faible dispersion de l'énergie.  $\eta$  et  $\chi$  représentent des variables de temps et d'espace.

Dans cette équation, de type Korteweg-de-Vries, la non linéarité introduite par le second terme  $A_1 \frac{\partial A_1}{\partial \chi}$  permet de compenser la faible dispersion de l'énergie.

#### ***IV-4-3 Protocole permettant de diminuer la durée du régime transitoire***

Comme il a déjà été souligné, nous n'avons réalisé les traitements qu'après avoir atteint le régime stationnaire dans le tube, pour des raisons évidentes de reproductibilité. Cependant, la durée du régime transitoire peut s'avérer très longue, et constitue alors une contrainte majeure lorsque de longues séries de traitement doivent être réalisées dans la même journée, notamment pour les applications curatives pour lesquelles le substrat est un « matériau » vivant.

Ainsi, des expériences ont été réalisées<sup>11</sup> en vue de diminuer la durée du régime transitoire. Pour cela, il a été décidé de se baser sur l'intensité de l'émission de la tête de bande du premier système positif de l'azote atomique à 580 nm (cf. réaction R.12). La figure 2-26 présente l'évolution de l'intensité de cette bande, en fonction du temps, après l'allumage de la décharge (post-décharge issue du réacteur LEGP-1 tête).

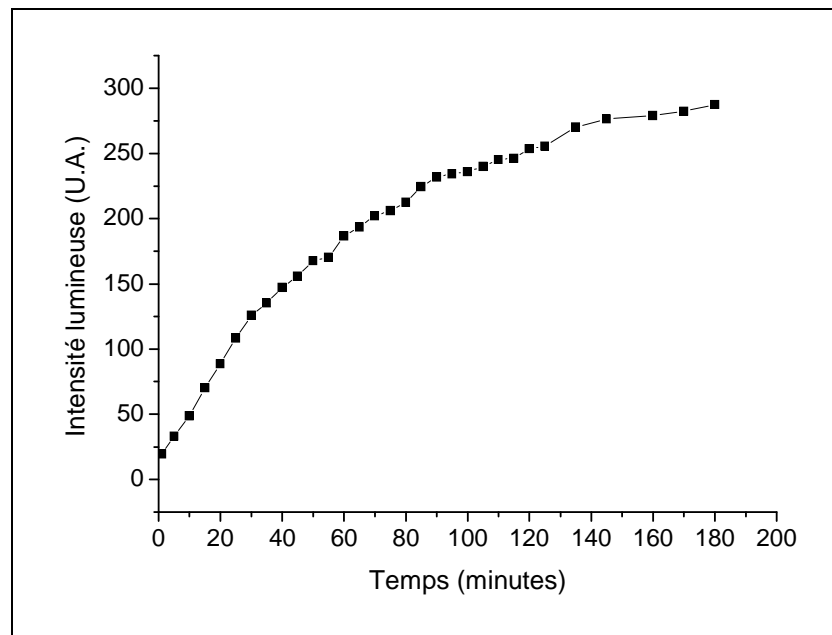


Figure 2-26 : intensité lumineuse (580nm) en fonction du temps dans une post-décharge d'azote

<sup>11</sup> Travaux réalisés par B. Rouffet, Post-doc, LEGP



Les résultats de la figure 2-26 confirment les observations précédemment énoncées : l'intensité lumineuse évolue avec le temps suite à l'amorçage de la décharge et après 180 minutes, le régime stationnaire n'est toujours pas atteint. Après avoir remarqué qu'avec le réacteur S60 la phase transitoire était plus courte pour des rapports cycliques élevés (donc des températures plus élevées), nous avons étudié l'influence de la température du gaz sur la durée du régime transitoire. Ainsi, un tube en inox entouré d'un cordon chauffant a été placé entre l'alimentation en gaz et le réacteur. Il est ainsi possible de chauffer le gaz avant son arrivée dans le réacteur. La figure 2-27 présente les résultats de l'expérience suivante : avant l'amorçage de la décharge, le gaz est chauffé, jusqu'à une température d'environ 60°C. Lorsque la température est stabilisée (après quelques minutes), la décharge est amorcée. A partir de ce moment ( $t=0$ ), l'intensité de la bande à 580 nm est relevée. Après 10 minutes de fonctionnement, le système de chauffage est éteint, la décharge restant allumée, et l'intensité lumineuse de la post-décharge continue d'être observée.

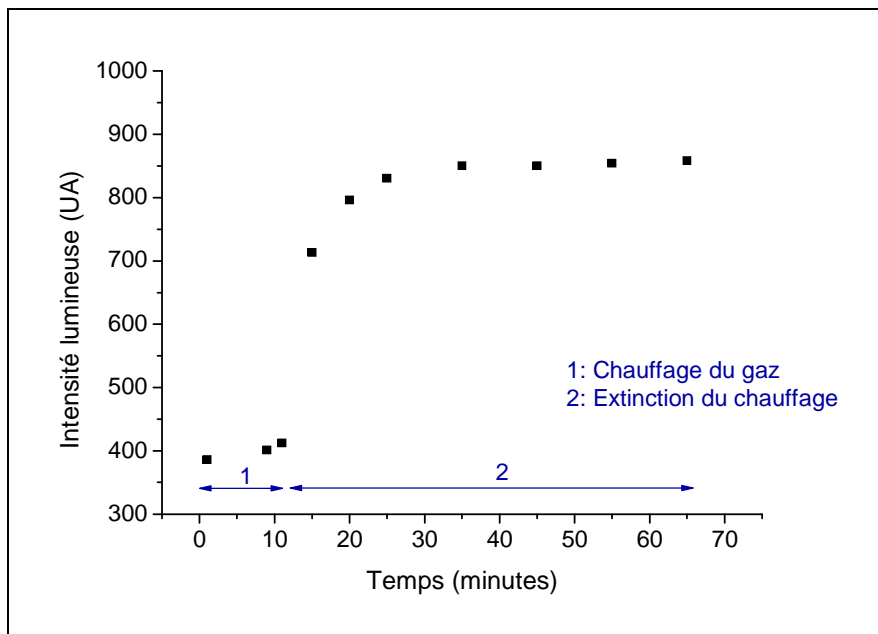


Figure 2-27 : intensité lumineuse (580nm) en fonction du temps suite à un chauffage préalable du gaz

On peut constater sur la figure 2-27 que suite à l'extinction du chauffage du gaz, le régime stationnaire est atteint relativement rapidement. Il est possible que ce résultat soit lié à l'inertie thermique du réacteur, qui semble ici jouer un rôle dans la durée de l'établissement du régime stationnaire.

Le protocole mis au point pour réaliser les traitements avec le tube a été basé sur ces résultats. Ainsi, avant toute série de traitements, le gaz est donc d'abord porté à une température de 60°C. La décharge est ensuite amorcée et 10 minutes plus tard, le chauffage est stoppé. Après 20 minutes de fonctionnement sans chauffage, le régime stationnaire est considéré comme atteint, et les traitements peuvent débuter.

## **V. CONCLUSION**

Les dispositifs (réacteurs, alimentations, configurations) utilisés pour générer les décharges et post-décharges ont été décrits. L'ensemble des paramètres expérimentaux accessibles pour les applications de traitement de surface ont ensuite été présentés et récapitulés sous forme de tableau auquel le lecteur pourra se référer au cours de la lecture des prochains chapitres.

La présentation des résultats obtenus au laboratoire par le diagnostic optique des post-décharges a permis d'exposer la nature des espèces présentes ainsi que leurs mécanismes de production et de mettre en évidence une réactivité importante de la post-décharge. Par ailleurs, le phénomène transitoire observé lorsque la post-décharge est guidée dans un tube a été étudié. Un protocole permettant de réduire la durée de ce régime transitoire a été établi, de façon à réaliser les traitements dans des conditions reproductibles, lorsque le régime stationnaire est atteint.

## VI. REFERENCES

- [1] E. Panousis, “Réalisation et optimisation d’un réacteur plasma froid fonctionnant à la pression atmosphérique: Application au traitement de surfaces”, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2006.
- [2] M. Laroussi, X. Lu, V. Kolobov, et R. Arslanbekov, “Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, 2004, pp. 3028-3030.
- [3] S. Liu et M. Neiger, “Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, 2003, pp. 3144-3150.
- [4] N. Merbahi, N. Sewraj, F. Marchai, Y. Salamero, and P. Millet, “Luminescence of argon in a spatially stabilized mono-filamentary dielectric barrier micro-discharge: Spectroscopic and kinetic analysis”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, 2004, pp. 1664-1678.
- [5] E. Panousis, F. Clément, J. Loiseau, N. Spyrou, B. Held, M. Thomachot, et L. Marlin, “An electrical comparative study of two atmospheric pressure dielectric barrier discharge reactors”, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, 2006, pp. 828-839.
- [6] F. Clément, E. Panousis, B. Held, J. Loiseau, A. Ricard, et J. Sarrette, “Solitary wave effect in a dielectric barrier discharge afterglow in nitrogen”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, 2008.
- [7] E. Panousis, F. Clément, et E. Lecoq, “Luminous activity of nitrogen and argon afterglows issued from dielectric barrier discharges at atmospheric pressure”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 36, 2008, pp. 1338-1339.
- [8] E. Panousis, F. Clement, N. Spyrou, J. Loiseau, C. Monge, et B. Held, “Luminous activity study of a long atmospheric pressure DBD afterglow”, *Plasma Science and Technology*, vol. 9, 2007, pp. 678-681.
- [9] A. Pointu, A. Ricard, B. Dodet, E. Odic, J. Larbre, et M. Ganciu, “Production of active species in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005, pp. 1905-1909.
- [10] P. Fromy, A. Pointu, M. Ganciu, et J. Orphal, “Transportation of nitrogen atoms in an atmospheric pressure post-discharge of pure nitrogen,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, 2006, pp. 108-112.
- [11] E. Panousis, A. Ricard, J. Loiseau, F. Clement, et B. Held, “Estimation of densities of active species in an atmospheric pressure N<sub>2</sub> DBD flowing afterglow using optical emission spectroscopy and analytical calculations”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, 2009, pp. 205-201.
- [12] A. Ricard, E. Panousis, F. Clément, T. Sindzingre, et J. Loiseau, “Production of active species in a N<sub>2</sub> DBD plasma afterglow at atmospheric gas pressure”, *EPJ Applied Physics*, vol. 42, 2008, pp. 63-66.
- [13] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, et F. Massines, “Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas”, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, 2000, pp. 340-346.

- [14] D. Pagnon, A. Ricard, S. Cantacuzene, et T. Sindzingre, “radiative species in the afterglow of a N<sub>2</sub> flowing barrier discharge”, *Le vide, Proceedings CIP'97, Le Mans*, pp. 20-23.
- [15] E. Panousis, A. Ricard, F. Gaboriau, F. Clement, E. Lecoq, J. Loiseau, et B. Held, “Active species in the afterglow of an atmospheric pressure dielectric barrier discharge under bipolar pulsed high voltage excitation”, *Proceedings Gas Discharge 2008, Cardiff*.



**Chapitre 3 : Traitements  
préventifs**



## I. INTRODUCTION

Ce chapitre est destiné à exposer les différentes voies envisagées pour conférer au bois des propriétés de durabilité vis-à-vis des attaques fongiques en utilisant un traitement par post-décharge générée à la pression atmosphérique. Il est composé de trois sous-parties, permettant d'exposer la démarche adoptée au cours de la thèse pour essayer d'atteindre l'objectif fixé.

La première sous-partie, intitulée « interaction bois – plasma / post-décharge » peut être définie comme une étude préliminaire dont l'objectif est de déterminer les modifications de surface du matériau engendrées par son exposition à la post-décharge.

La seconde sous-partie, « Etude préventive : traitement plasma suivi d'un trempage dans un produit antifongique », présente la première approche envisagée pour améliorer la préservation du bois consistant à réaliser un traitement plasma en amont du traitement par voie liquide couramment utilisé en industrie.

Enfin, la troisième sous-partie concerne la seconde approche, consistant en une « fixation de molécules antifongiques sur la cellulose et sur le bois », via un traitement par la post-décharge.

*Remarque préliminaire : Pour éviter toute confusion, il est important de préciser que le terme plasma est utilisé ici au sens large. En effet, sauf pour certains cas décrits au paragraphe II.2, les traitements sont toujours réalisés dans la post-décharge et les échantillons ne sont donc pas au contact du « plasma » à proprement parler. Ainsi, l'utilisation de l'expression « traitement plasma » n'est utilisée que pour décrire le procédé de traitement, consistant en une exposition de l'échantillon à la post-décharge.*



## **II. ETUDE PRELIMINAIRE : INTERACTION BOIS-PLASMA / POST-DECHARGE**

### **II.1 Introduction**

Le traitement du bois par plasma froid est un domaine d'étude peu répandu. En première approche, il semble donc important de déterminer quelles sont les modifications de surface pouvant avoir lieu lors du traitement d'échantillons de pin maritime par la post-décharge. Il s'agit donc de l'objectif de cette partie, dont certains résultats ont fait l'objet de communications dans des congrès et d'une publication [1, 2].

Dans un premier temps, nous dresserons un état de l'art sur les traitements du bois par plasma froid, afin de situer notre étude par rapport à ce qui a déjà été fait dans ce domaine. Ensuite, nous décrirons les techniques utilisées pour caractériser la surface du bois après traitement ainsi que les protocoles expérimentaux. Enfin, les résultats obtenus seront présentés et discutés.

### **II.2 Traitement de surface du bois par plasma froid : état de l'art**

Contrairement aux études concernant le traitement de surface par plasma froid de polymères synthétiques, les travaux sur le traitement de polymères naturels comme le bois sont peu abondants. Les articles existants à ce sujet traitent principalement des modifications de mouillabilité du bois.

Podgorski et al. [3] ont étudié les modifications de mouillabilité par traitement plasma basse pression et en décharge couronne sur du bois ayant subi au préalable un traitement thermique. En effet, les traitements thermiques sont souvent utilisés pour améliorer la stabilité dimensionnelle du bois, mais conduisent à la formation d'une surface très hydrophobe. Afin d'améliorer l'adhésion des différentes finitions nécessaires pour l'application envisagée (peinture, vernis, revêtement), un traitement de surface peut être requis. Peu de détails sont donnés concernant le type de plasma utilisé dans cette étude et l'on ne connaît donc pas le type d'alimentation utilisé pour générer la décharge, ni la configuration du réacteur. Les éléments essentiels que l'on peut retirer de cette étude concernent l'influence du gaz plasmagène utilisé et le vieillissement des surfaces après traitement. Des augmentations de mouillabilité ont été obtenues suite aux traitements dans la majorité des gaz : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, Ar/O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>. En revanche, l'utilisation de l'ammoniaque seul conduit à une diminution de la mouillabilité. Il est également intéressant de soulever que 15 jours après le traitement, les augmentations de mouillabilité observées juste après le traitement restent

remarquables, même si une légère augmentation de l'angle de contact peut être observée. Toutefois, on ne connaît pas les conditions dans lesquelles les échantillons ont été conservés pendant cette période de 15 jours. Une autre partie de l'étude montre qu'un bois présentant initialement une surface très hydrophile peut devenir très hydrophobe grâce à l'introduction de gaz fluorés dans l'enceinte.

En 2003, les travaux de Rehn [4] décrivent les modifications de surface du pin dans une Décharge à Barrière Diélectrique, à la pression atmosphérique. Le traitement est réalisé dans la décharge, sous flux gazeux comme indiqué sur la figure 2-1. L'alimentation génère des pulses de tension (30 kV) alternatifs d'une durée de  $2\mu\text{s}$  et à une fréquence de répétition de 17 kHz. Pour les traitements, des trains de pulse d'une durée d'une seconde sont suivis d'une seconde d'extinction et le cycle est répété de 1 à 60 fois.

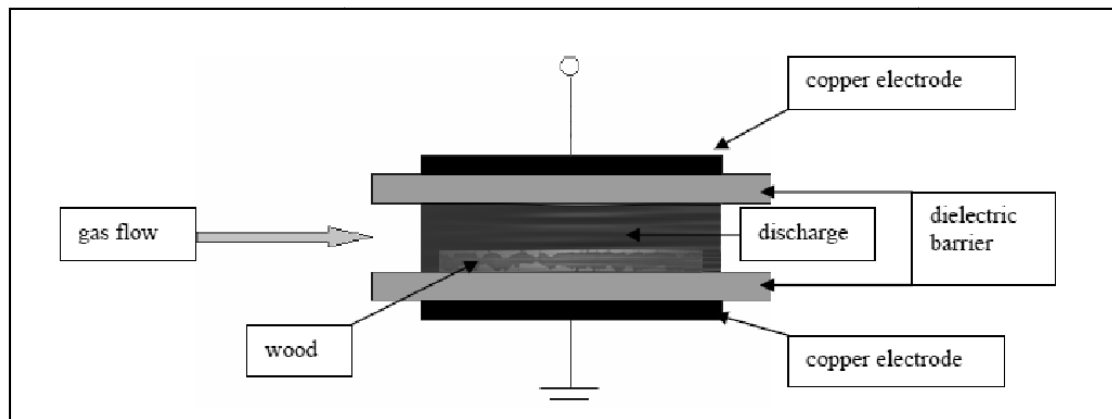


Figure 2-1 : représentation schématique de la configuration des traitements réalisés dans [4]

Le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface est évalué soit par mesures d'angles de contact si c'est possible, soit par détermination du temps d'absorption d'une goutte d'eau d'un volume donné dans le bois. Les traitements réalisés dans des mélanges d'argon et de méthane conduisent à l'obtention d'une surface extrêmement hydrophobe, les angles de contact mesurés après traitement se situant aux alentours de  $155^\circ$ . Les traitements réalisés dans l'argon, l'hélium, l'azote et l'air permettent d'obtenir des surfaces plus hydrophiles (hydrophilie croissante dans l'ordre dans lequel les gaz sont cités).

D'autres travaux de Rehn [5] présentent des résultats de traitement de surface obtenus sur de l'épicéa, du hêtre et du teck. Dans cette étude, les échantillons de bois sont également traités dans une décharge à barrière diélectrique, générée par la même alimentation que celle

décrite précédemment. Toutefois, la configuration de traitement est différente. Ici, l'échantillon de bois agit comme contre-électrode. L'humidité contenue dans l'échantillon rend celui-ci conducteur et la décharge est donc générée directement entre l'échantillon et l'électrode active, recouverte du diélectrique, dans l'air (cf. figure 2-2). Les échantillons deviennent très hydrophiles après des temps de traitement très courts (0.25s). Par ailleurs, l'adhésion des revêtements est également améliorée suite aux différents traitements.

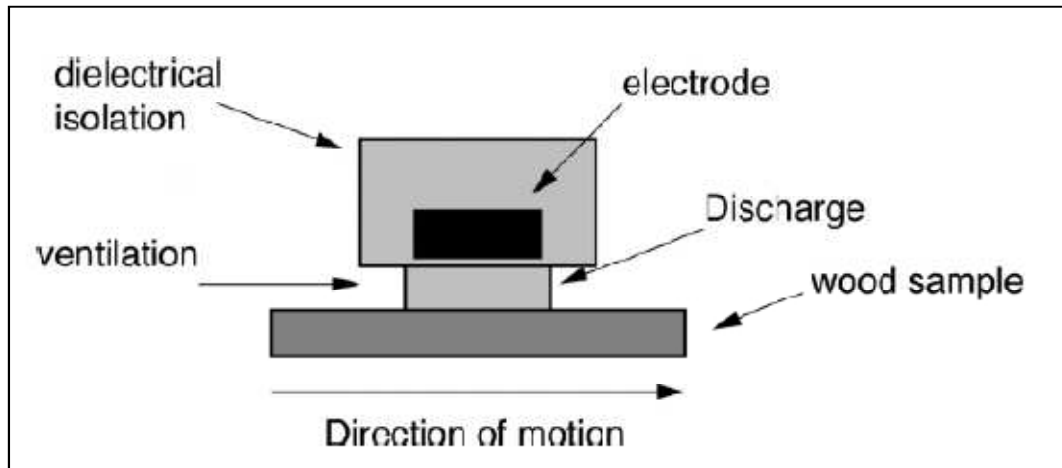


Figure 2-12 : représentation schématique de la configuration des traitements réalisés dans [5]

Les autres études concernant le traitement du bois par plasma froid ont pour objectif de rendre la surface du matériau hydrophobe grâce à la formation d'un dépôt de films polymérisés [6, 7].

Les recherches bibliographiques effectuées montrent qu'il existe peu d'études concernant le traitement de surface du bois par plasma froid et que ces traitements ont pour principal objectif de modifier l'énergie de surface du matériau afin d'optimiser l'adhésion d'un revêtement, d'une colle, d'une finition. Aucune étude réalisée dans l'optique de conférer au bois des propriétés antifongiques n'a été trouvée. En outre, dans la majorité des cas, les auteurs présentent les résultats d'études phénoménologiques, basés sur des observations, et peu d'hypothèses sur les mécanismes pouvant être mises en jeu au cours des traitements sont émises. Par ailleurs, peu d'indications sont données sur les précautions prises pour la réalisation des mesures de mouillabilité.

## II.3 Matériel, méthodes et protocoles expérimentaux

### II-3-1 Traitements réalisés

La totalité des traitements présentés dans cette partie de l'étude ont été réalisés avec le réacteur S60 (décrit au chapitre 2, p.62), alimenté en sinusoïdal (haché ou non), en mode statique et en configuration « rideau de post-décharge ». Les paramètres que nous avons fait varier sont l'énergie totale injectée au réacteur au cours du traitement et le rapport cyclique, définis au chapitre 2 (cf. p.76).

Les autres conditions expérimentales sont restées constantes pour la totalité de l'étude. Le débit de gaz a été fixé à une valeur de 40slm, la puissance injectée à 900W et la distance entre la sortie du réacteur et la surface de l'échantillon est égale à 1,8 cm.

Suivant le rapport cyclique utilisé, la durée de traitement a été ajustée de façon à injecter l'énergie désirée (Tableau 3-1).

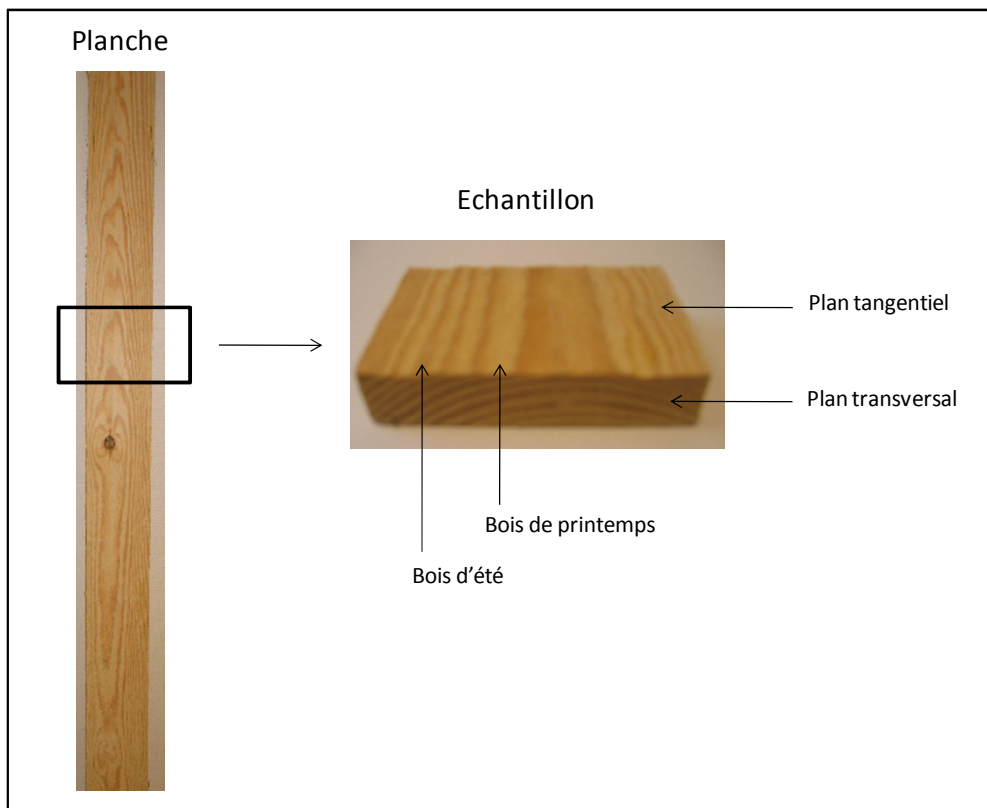
		Energie injectée (kJ)							
		8,1	16,2	24,3	27	32,4	54	64,8	108
Rapport cyclique	0,1	90	180	270	300	360	600	720	1200
	0,2	45	90	135	150	180	300	360	600
	0,4	22,5	45	67,5	75	90	150	180	300
	0,6	15	30	45	50	60	100	120	200
	0,8	11,25	22,5	33,75	37,5	45	75	90	150
	1	9	18	27	30	36	60	72	120

Tableau 3-1 : durées des traitements (en secondes) en fonction du rapport cyclique et de l'énergie injectée

### II-3-2 Echantillons

Nous avons vu au chapitre 1 que le bois était constitué de différents types de cellules, organisées selon différents plan d'orientation. Les propriétés de surfaces seront donc variables suivant le plan observé. Les échantillons dont nous disposons pour l'étude sont issus de planches destinées à la fabrication de palettes venant directement de la société Beynel-Manustock. Les dimensions de ces planches sont de 1200 x 100 x 22 mm, la longueur de la planche se situant dans la longueur du tronc. Ainsi, les faces des planches correspondent au plan d'étude tangentiel du bois. Suivant ce plan, on distingue des « lignes » plus ou moins

parallèles, claires et foncées, correspondant respectivement au bois initial (ou bois de printemps) et au bois final (ou bois d'été) comme le montre la figure 3-3.



**Figure 3-3 : description des échantillons utilisés pour l'étude**

La surface traitée et analysée correspond donc au plan tangentiel. La figure 3-4 représente des vues au microscope d'échantillons de pin suivant des coupes longitudinales tangentielle et radiale. Sur la coupe tangentielle, on peut observer les trachéides verticales, sectionnées suivant leur longueur, ainsi que les sections des cellules de parenchyme du rayon ligneux (éléments horizontaux orientés radialement). Sur la coupe radiale, on distingue ces mêmes éléments, les cellules du rayon apparaissant horizontalement. Cette coupe permet également d'observer la différence entre le bois de printemps et le bois d'été : comme énoncé précédemment, les trachéides du bois d'été présentent des parois plus épaisses que les trachéides du bois de printemps. Le tissu est donc plus dense et apparaît plus foncé.

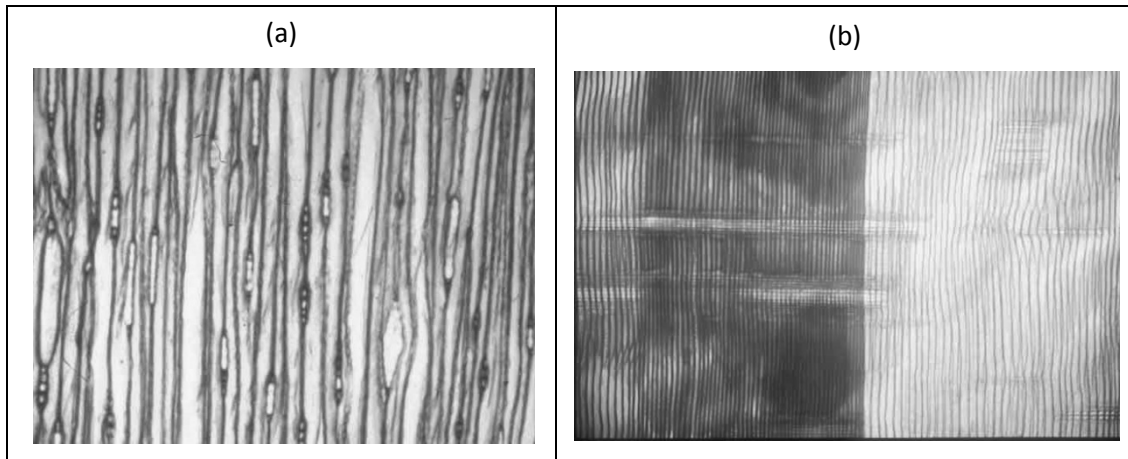


Figure 3-4 : (a) coupe longitudinale tangentielle de bois de pin, (b) coupe longitudinale radiale de bois de pin à la limite de deux cernes [8]

Nous avons également observé nos échantillons au Microscope Electronique à Balayage, sur une zone de bois de printemps et suivant une coupe longitudinale tangentielle (correspondant à la surface à traiter de nos échantillons). Les photos obtenues sont présentés sur la figure 3-5. La photo de gauche (a) (grossissement x100) permet d'observer les trachéides, sectionnées suivant leur longueur et orientées de bas en haut. Un grossissement plus important (x500) sur la photo de droite (b) permet de distinguer des petits trous, correspondant aux sections des cellules de parenchyme du rayon ligneux. Ces photos montrent de surcroît que la surface étudiée est loin d'être idéale. Elle est brute de sciage, et présente une très nette hétérogénéité morphologique.

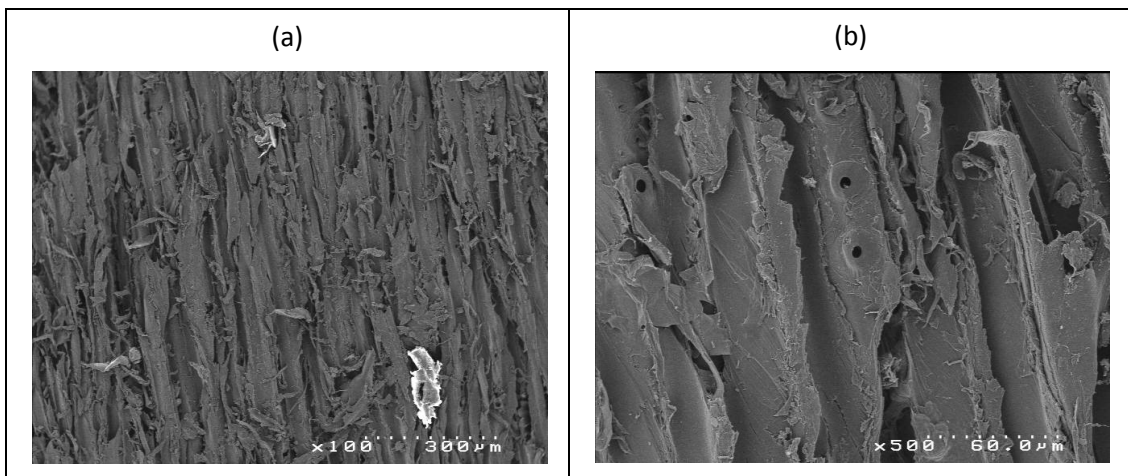


Figure 3-5 : observations au Microscope Electronique à Balayage d'un échantillon de pin maritime suivant une section tangentielle et sur une zone de bois de printemps. (a) grossissement x100, (b) grossissement x500<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Analyses réalisées à l'Institut Européen de Membranes de Montpellier par Mr Cot et Mr Larrieu

Tous les échantillons étudiés proviennent de la partie extérieure du tronc (aubier), qui est la zone la plus sensible, dans l'arbre, aux attaques par les champignons.

Un autre paramètre important à prendre en compte pour l'étude concerne l'humidité du bois. Les planches de bois sont reçues juste après la découpe et le bois se trouve donc à l'état vert, l'humidité étant généralement comprise entre 70 et 150%. Les échantillons découpés à partir des planches sont ensuite soit conservés au réfrigérateur, soit à l'air ambiant, en intérieur. S'ils sont placés au réfrigérateur, leur humidité ne diminue que très lentement. Dans le cas contraire, leur humidité diminue rapidement, et les échantillons atteignent leur équilibre hygroscopique après quelques jours et leur humidité se stabilise alors aux environs de 8-12% (on parle ainsi d'échantillons de bois sec).

Les essais ont été réalisés sur des échantillons secs ainsi que sur des échantillons présentant une humidité de 80%. La mesure d'humidité d'un échantillon étant destructrice, un protocole a été mis au point pour évaluer l'humidité des échantillons avant traitement et est présenté en annexe 3 (p.253).

### ***II-3-3 Méthodes de caractérisation***

Pour toute application de traitement de surface, le choix des techniques de caractérisation est primordial. Les techniques utilisées doivent être suffisamment précises pour détecter les changements apportés par le traitement, mais elles doivent également être relativement rapides et simples à mettre en œuvre si l'on souhaite balayer le plus largement possible les plages de paramètres expérimentaux accessibles.

Les techniques utilisées ici pour caractériser l'effet du traitement sont principalement les mesures de mouillabilité et l'analyse XPS. La combinaison de ces deux moyens de caractérisation nous permet d'obtenir des informations sur les modifications de surface à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

Il est important de souligner que le bois présente une morphologie particulière et une composition chimique hétérogène. La caractérisation de sa surface n'est donc pas un exercice simple.

#### ***II-3-3-1 Mesures de mouillabilité***

##### ***a- Energie de surface et mouillabilité : définitions***

Dans le volume d'un matériau, les particules (molécules ou atomes) subissent des forces d'interaction de la part des particules voisines, dont la résultante à l'équilibre est nulle.

En revanche, les particules situées à l'extrême surface ne sont liées que partiellement à leurs voisines. Les liaisons chimiques de surface ne sont donc pas saturées et il existe un excès d'énergie propre à chaque molécule. On utilise une grandeur appelée « énergie de surface » pour regrouper à l'échelle macroscopique ces énergies microscopiques. L'énergie de surface est généralement exprimée en  $\text{mJ/m}^2$  et permet d'un point de vue pratique, d'évaluer l'aptitude d'un matériau à la mise en peinture, au collage, etc...

La plupart des méthodes permettant de mesurer l'énergie de surface d'un solide consiste à mettre en contact ce solide avec un ou plusieurs liquides dont la tension superficielle est connue.

En effet, lorsque l'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, celle-ci s'étale et adopte une configuration d'équilibre. L'angle  $\theta$ , dit de contact, résulte de l'équilibre thermodynamique des tensions des trois interfaces solide / liquide ( $\gamma_{SL}$ ), liquide / vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) et solide / vapeur ( $\gamma_{SV}$ ). En 1805, Young a proposé une représentation vectorielle des forces agissantes (figure 3-6) et une équation permettant de relier les tensions superficielles et l'angle de contact :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (3.1)$$

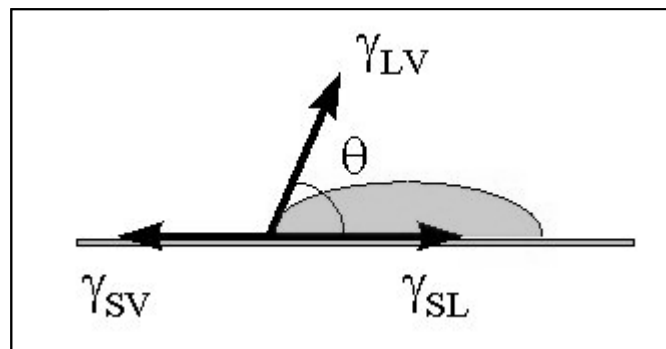


Figure 3-6 : mesure de l'angle de contact au point triple solide / liquide / vapeur

Ainsi, connaissant les propriétés des liquides utilisés et à partir d'un modèle de calcul, il est possible de déterminer l'énergie de surface du solide. Il existe un certain nombre de théories sur les phénomènes de mouillage et d'adhésion, et chacune propose une méthode de calcul de l'énergie de surface et de ses composantes.

Même si la connaissance de la valeur de l'énergie de surface apporte des renseignements très intéressants, sa détermination ne fera pas l'objet de ce travail. En effet,



l'énergie de surface est une grandeur absolue, qui doit pouvoir être utilisée comme donnée propre au matériau, et dont la valeur ne doit en aucun cas dépendre de données extérieures telles que l'expérimentateur ou le protocole expérimental. En d'autres termes, les valeurs d'angles de contact mesurées doivent être totalement fiables et « réelles » ce qui est rarement le cas car ce type de mesure, en apparence très simple, peut dépendre de trop de facteurs. Les mesures d'angles de contact sur le bois, en particulier, s'avèrent relativement compliquées. En effet, des mesures dynamiques sont généralement nécessaires pour prendre en considération les phénomènes d'hystérésis de mouillage, liés aux irrégularités morphologiques et/ou chimiques de surface (qui sont particulièrement importantes en surface de nos échantillons).

Nous avons donc choisi d'étudier ici uniquement les interactions de gouttes d'eau avec la surface et de comparer les résultats avant et après traitement. Nous étudions donc dans ce cas les modifications du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

### *b- Dispositif de mesure*

L'appareil utilisé pour déterminer les angles de contact formés par l'eau sur la surface du bois est un *Digidrop* (GBX Instruments). Il est constitué d'un banc de mesure couplé à un logiciel d'acquisition et de traitement d'images (*Windrop++*) permettant une analyse de la goutte déposée dont le profil est visualisé à l'écran par l'intermédiaire d'une caméra. Le volume de la goutte (~5  $\mu\text{L}$ ) est contrôlé grâce à une vis micrométrique.

### *c- Mise au point du protocole expérimental*

Etant données les difficultés relatives à l'hétérogénéité de la surface du bois pour mesurer des angles de contact, il a fallu dans un premier temps mettre au point un protocole expérimental rigoureux permettant d'obtenir des résultats reproductibles. Ainsi, plusieurs éléments sont à prendre en considération et certaines précautions particulières sont nécessaires.

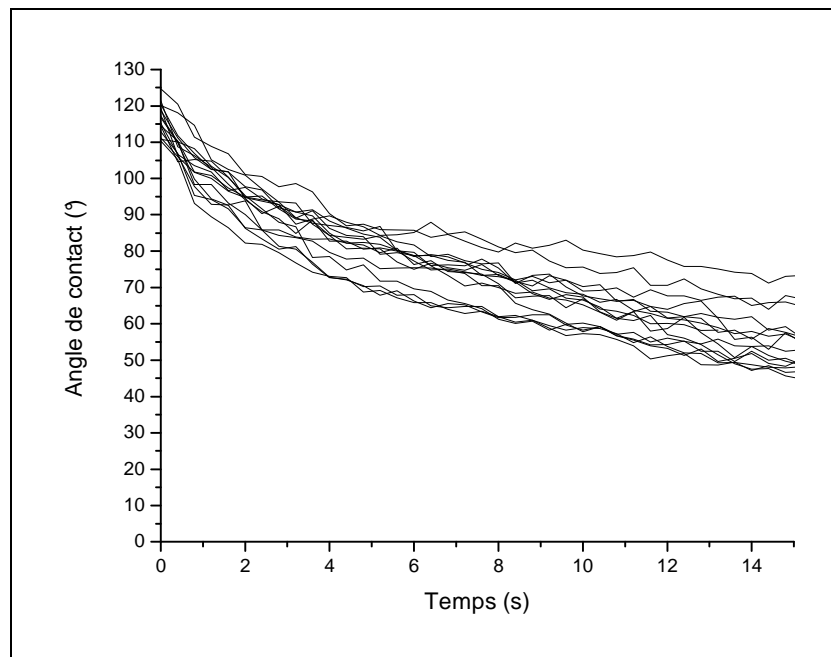
Tout d'abord, l'orientation particulière des différentes cellules en surface doit être prise en considération. En effet, lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur la surface des échantillons (correspondant à une section tangentielle), elle ne s'étale pas de façon circulaire : l'étalement est favorisé suivant la longueur des trachéides. Ainsi, le sens d'observation de la goutte doit être défini de façon précise. Nous avons choisi d'observer la goutte parallèlement

à l'orientation de ces cellules, soit parallèlement à l'orientation des cernes annuels. L'axe de la caméra du dispositif de mesure se trouve donc suivant cette direction.

Nous avons également évoqué le fait que les trachéides des bois de printemps et des bois d'été ne présentaient pas les mêmes caractéristiques. Pour l'étude, nous avons choisi de déposer les gouttes uniquement sur les zones claires, correspondant au bois de printemps.

Par ailleurs, pour toute mesure de mouillabilité, l'angle de contact doit être mesuré lorsque la goutte est stabilisée, c'est-à-dire lorsque l'étalement de celle-ci est terminé. Pour le bois, la situation est particulière car il s'agit d'un matériau poreux, capable d'absorber l'eau par capillarité : de façon générale, sur un bois non traité, on n'observe donc pas de stabilisation de l'angle de contact car la goutte s'absorbe totalement, de façon plus ou moins rapide. Les premiers essais ont donc consisté à définir à quel moment il était le plus judicieux de mesurer l'angle de contact.

Pour cela, 5 gouttes d'eau ont été déposées sur 5 échantillons de bois secs et nous avons étudié la variation de l'angle de contact en fonction du temps pendant les 15 premières secondes (le temps  $t=0$  correspondant à l'instant auquel la goutte est déposée sur la surface).



**Figure 3-7 : évolution de l'angle de contact en fonction du temps de 25 gouttes d'eau déposées sur 5 échantillons de bois sec**

La figure 3-7 présente les résultats obtenus pour les 25 gouttes déposées. On peut constater que la tendance observée est comparable pour l'ensemble des gouttes : l'angle de contact diminue constamment avec le temps. Afin de mieux comprendre ce qui se passe au niveau de l'étalement et de l'absorption de la goutte, nous avons également observé les variations de la largeur de la ligne de base des gouttes déposées ainsi que de leur volume (estimé à partir du logiciel fourni, en unités arbitraires). Ainsi, la figure 3-8 représente les valeurs moyennes, sur les 25 gouttes, de l'angle de contact ainsi que de la largeur de la ligne de base et du volume des gouttes, normalisées par rapport à leur valeur initiale. Les barres d'incertitudes correspondent aux écarts-types sur les 25 mesures.

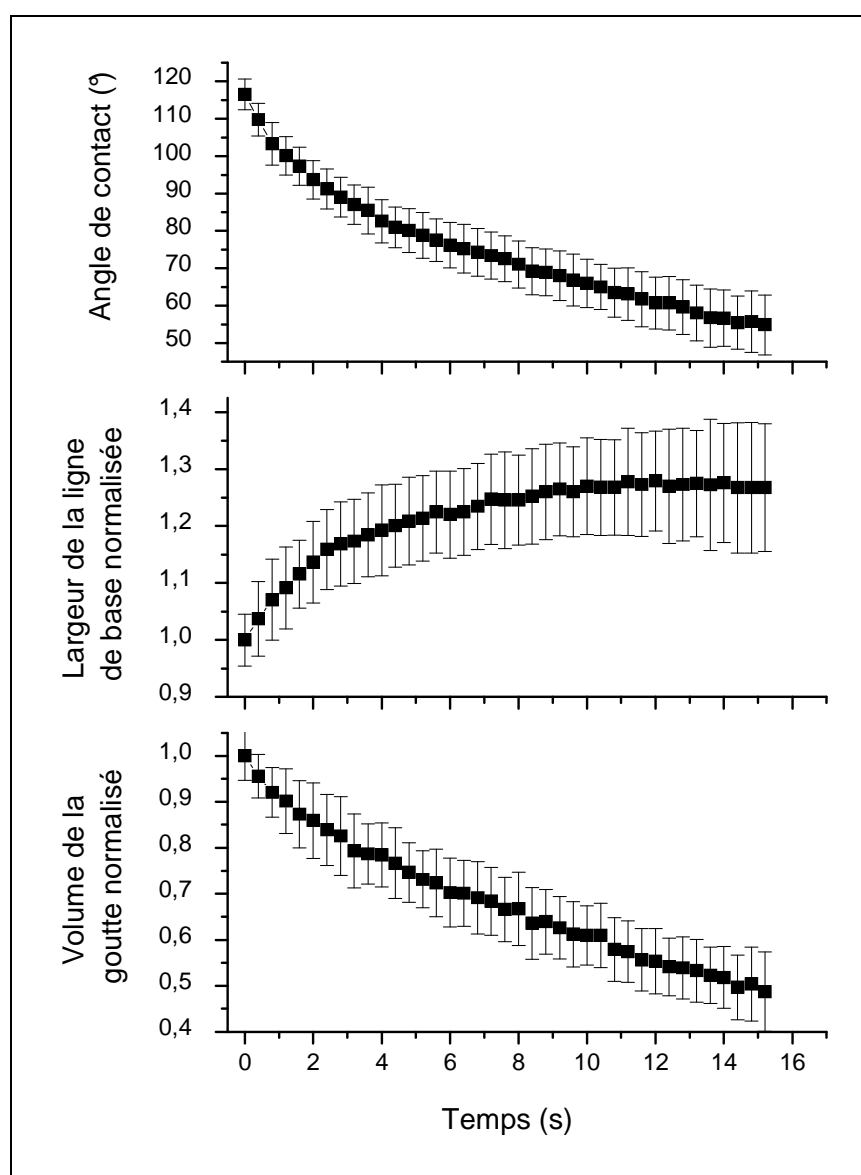


Figure 3-8 : évolution en fonction du temps de l'angle de contact moyen, de la largeur de la ligne de base moyenne et du volume moyen de gouttes d'eau déposées sur du bois sec

On constate que tout comme l'angle de contact, le volume de la goutte diminue constamment. En revanche, la largeur de la ligne de base de la goutte augmente dans un premier temps puis se stabilise.

On peut donc distinguer 2 phases. Pendant la première phase, la goutte s'étale progressivement et est absorbée dans le bois. A la fin de cette première phase, l'étalement de la goutte est terminé mais son absorption continue pendant la seconde phase.

L'évolution de la largeur de la ligne de base peut être décrite par une équation de type :

$$L(t) = L_{max} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} + L_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3.2)$$

ou  $L_{max}$  correspond à la largeur maximale de la ligne de base,  $L_0$  à la valeur initiale de la largeur de la ligne de base et  $\tau$  à une constante de temps. Cette équation permet de définir le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent, fin de la phase d'étalement, qui correspond à une valeur de  $3\tau$ . Ici,  $\tau=3,27s$ .

Nous avons choisi de relever les valeurs d'angle de contact à la fin de la phase d'étalement, soit 10 secondes après le dépôt de la goutte. Ainsi, l'angle de contact de référence, pour un échantillon non traité et sec est de  $66 \pm 6^\circ$ . Cette valeur est dépendante et donc caractéristique de l'étalement et de l'absorption de la goutte d'eau sur le bois.

Pour le bois vert (H~ 80%), une analyse similaire a été réalisée et les mêmes tendances ont été observées. La phase d'étalement prend également fin environ 10 secondes après le dépôt de la goutte. Toutefois, on observe plus de disparités dans les mesures et les incertitudes sont plus importantes. L'angle de contact moyen, à  $t = 10s$  est de  $41 \pm 14^\circ$ .

Ces valeurs d'angle de contact, sur le bois non traité, vert ou sec, sont considérées comme des valeurs de « référence ». Notre objectif est ainsi d'observer les variations de ces valeurs, suite au traitement par la post-décharge.

Les traitements étant réalisés en mode statique, sous le rideau de post-décharge, on comprend que le traitement ne sera donc pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. Ainsi, nous avons fait une distinction entre une zone appelée « centre de l'échantillon » et une

zone appelée « bords de l'échantillon ». Le centre correspond à la zone située sous la fente du réacteur et donc directement exposée à la post-décharge. 5 gouttes sont déposées sur chacune des zones tel que représenté sur la figure 3-9.

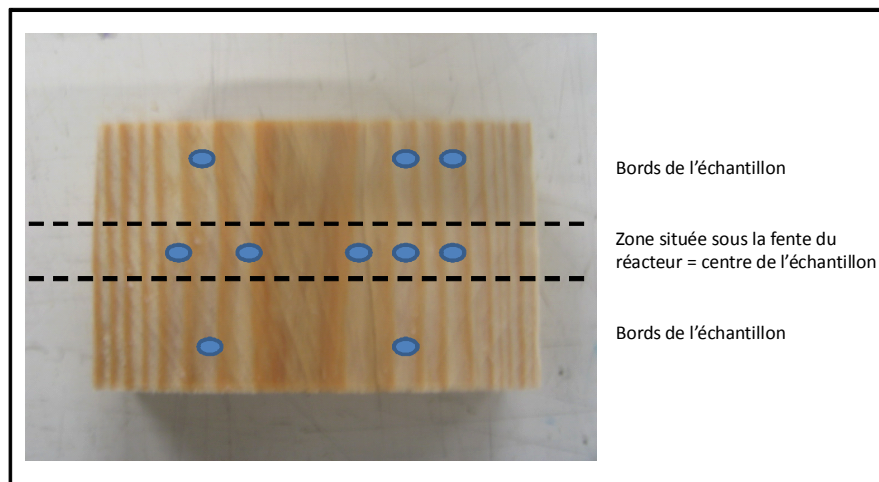


Figure 3-9 : exemple de dépôt de gouttes sur la surface d'un échantillon

Dans la majorité des cas, les gouttes déposées sur les zones appelées « bords » sont à environ 2 cm du centre. Toutefois, pour l'une des études sur le bois vert, nous avons observé les variations de l'angle de contact en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge (cf paragraphe II-4-2-2, p114).

Pour chaque paramètre expérimental testé, l'expérience a été répétée 3 fois. Ainsi, chaque valeur moyenne d'angle de contact est calculée à partir de l'étude de 15 gouttes.

### II-3-3-2 Analyse XPS

#### a- Principe

L'analyse XPS est une méthode de détermination qualitative et semi quantitative de la chimie superficielle des solides. Elle permet de détecter tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène et l'hélium sur une profondeur comprise entre 5 et 10 nm.

La surface d'un matériau bombardée par le rayonnement de photons X réémet des électrons à partir des niveaux de cœur et des niveaux de valence des éléments constitutifs de la surface. Le principe de l'XPS consiste à analyser l'énergie cinétique ( $E_{cin}$ ) des électrons photoémis sous l'effet de l'irradiation X. Il est alors possible de déterminer l'énergie de

liaison  $E_l$  de l'électron avec le noyau de l'atome auquel il appartenait, grâce à la relation (3.3) :

$$E_l = hv - E_{cin} - \Phi_e \quad (3.3)$$

où  $hv$  et  $\Phi_e$  désignent respectivement l'énergie des photons X incidents et le travail d'extraction pour amener l'électron du niveau de Fermi au niveau du vide. A partir de la connaissance de  $E_l$  et de bases de données spécifiques, il est ainsi possible d'identifier les atomes présents sur la surface du matériau analysée.

D'autre part, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison des niveaux de cœur varie. Cette énergie de liaison est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. La mesure de cette variation, appelée déplacement chimique, permet d'identifier la nature des liaisons chimiques en présence dans le matériau. On pourra par exemple déterminer si un élément est sous une forme oxydée mais aussi à quel degré d'oxydation il se trouve.

Enfin, le nombre d'électrons émis par un élément solide et recueillis par le détecteur dépend naturellement de la concentration de cet élément. L'intensité des bandes XPS étant proportionnelle au nombre d'électrons recueillis, les spectres obtenus peuvent en principe donner une évaluation quantitative des éléments formant le solide étudié. Toutefois, l'intensité des bandes n'étant pas seulement fonction de la concentration de l'élément (plusieurs autres facteurs peuvent intervenir), on parle d'analyse semi-quantitative.

#### *b- Dispositif*

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre SSI 301<sup>13</sup>. La définition latérale, correspondant à la surface analysée est de 600  $\mu\text{m}$  et l'on travaille sous ultra-vide ( $\sim 10^{-9}$  mbar). Le dispositif comporte 3 éléments principaux qui sont la source, l'analyseur et le détecteur (figure 3-10).

La source est constituée d'un filament de tungstène chauffé qui émet des électrons de 10keV d'énergie sur une anode métallique en aluminium. Pour passer de l'état excité à l'état fondamental, l'anode va émettre des électrons d'énergie  $hv$ . Pour l'aluminium, la raie principale d'émission est la raie  $K\alpha$  dont l'énergie est égale à 1486.6eV. Les raies parasites sont éliminées grâce à l'utilisation d'un monochromateur.

<sup>13</sup> Analyses réalisées à l'IPREM – ECP (PAU), par Mr C. Guimon et Mme M-F. Guimon

L'analyseur est un condensateur hémisphérique dans lequel on applique entre les plaques une différence de potentiel qui permet de définir une énergie passante  $E_p$ . Cette énergie est ajustable et sa valeur influe sur l'intensité et la résolution des spectres. Ainsi,  $E_p$  a été fixée à 150 eV pour l'obtention de résultats quantitatifs (spectre général, permettant de déterminer le pourcentage des espèces atomiques présentes en surface) et à 50 eV pour une analyse haute résolution (étude précise du pic d'un élément en particulier et distinction des différentes fonctions chimiques). L'analyseur permet ainsi de séparer les photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique avant qu'ils atteignent le détecteur.

Le détecteur va permettre tout d'abord de multiplier le nombre d'électrons arrivant pour pouvoir les compter plus facilement. Il s'agit d'une galette de 128 microcanaux dont les parois sont recouvertes d'une matière créant des avalanches électroniques. Après décompte des électrons, le système d'acquisition permet de réaliser les spectres.

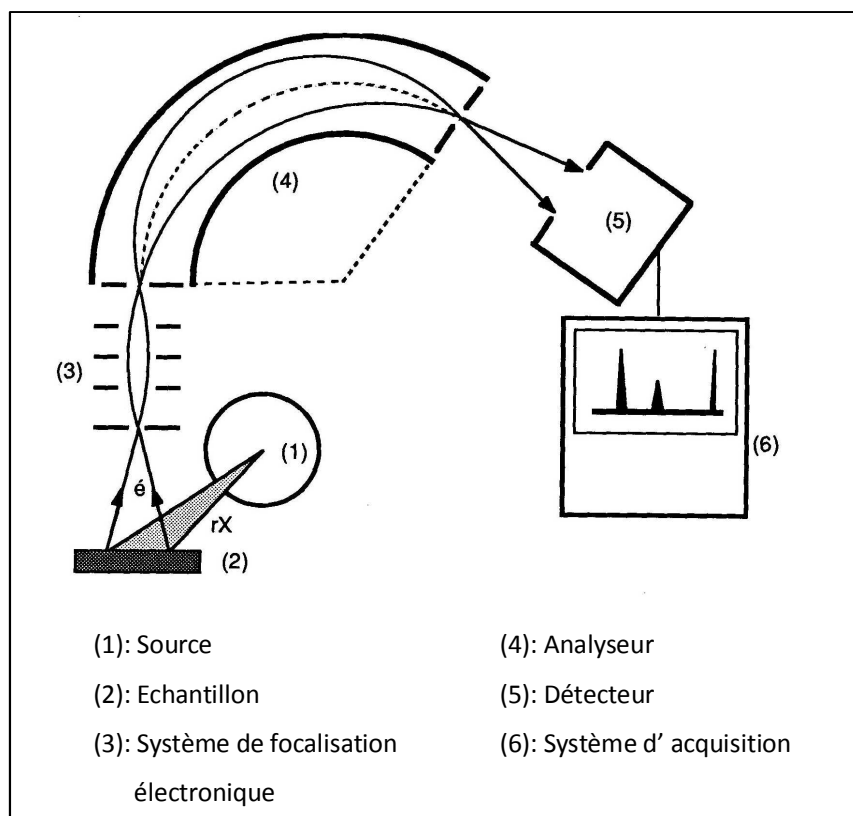


Figure 3-10 : schématisation de l'appareillage XPS

Sur les spectres, les bandes théoriques et expérimentales sont ajustées au moyen d'un algorithme fonctionnant sur la méthode des moindres carrés (80% Gaussiennes, 20% Lorentziennes) avec une ligne de base non-linéaire [9]. Les analyses quantitatives sont

réalisées en utilisant les facteurs de Scofield [10], et les énergies de liaisons sont déterminées en prenant comme référence l'énergie de liaison des carbones aliphatiques et de contamination du carbone  $C_{1s}$  à 284,6 eV. Les effets de charge sont compensés par l'utilisation d'un « flood gun » (5 eV).

Les échantillons analysés présentant une humidité comprise entre 8 et 12 %, une vingtaine d'heure environ est nécessaire avant d'atteindre dans l'enceinte le vide désiré.

Les analyses ont été réalisées sur les zones de bois de printemps. Au préalable de l'étude, une analyse a été réalisée sur 3 échantillons non traités et nous a permis de constater que les résultats obtenus étaient bien reproductibles.

## II.4 Résultats et discussions

### II-4-1 Mouillabilité sur bois sec

#### II-4-1-1 Variation de l'énergie injectée au cours du traitement

La figure 3-11 présente les valeurs des angles de contact formés par l'eau sur un échantillon de bois « sec » en fonction de l'énergie injectée au cours du traitement.

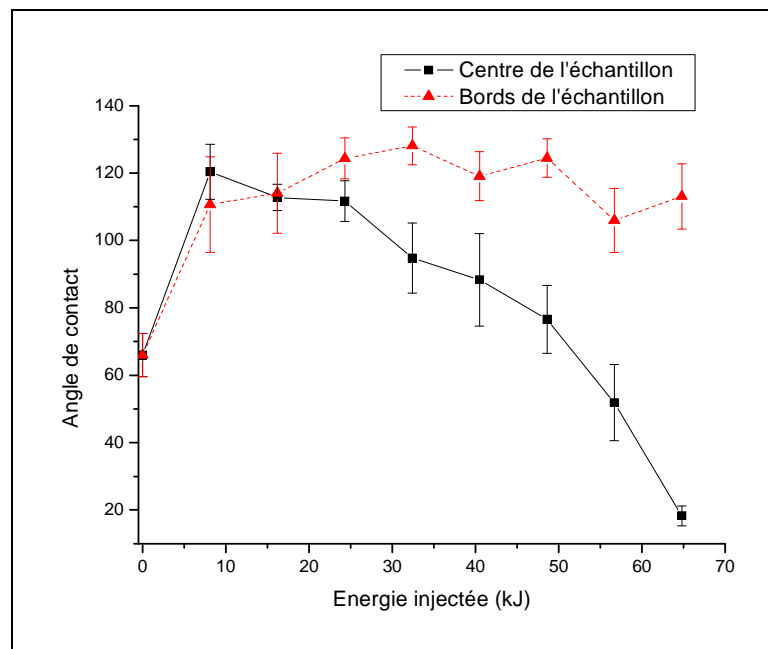


Figure 3-11 : angles de contacts moyens, au centre et au bord de l'échantillon (bois sec), en fonction de l'énergie injectée au cours du traitement (réacteur S60,  $N_2$ ,  $P=900W$ ,  $Q=40$  slm,  $r_c=1$ )



Concernant les résultats obtenus au centre de l'échantillon, on remarque que la surface étudiée (cernes de printemps) devient très hydrophobe pour des énergies injectées faibles. Lorsque l'on augmente l'énergie injectée, l'angle de contact diminue et la surface devient donc de plus en plus hydrophile.

Il est important de souligner que lorsque la valeur de l'angle de contact est élevée (supérieure à  $100^\circ$ ), la goutte reste très stable sur la surface, elle ne s'étale pas et est très peu absorbée dans le bois.

La figure 3-11 permet par ailleurs de constater que la post-décharge agit également sur les bords de l'échantillon : la surface devient hydrophobe suite au traitement et ce pour toute la gamme d'énergie injectée étudiée.

#### II-4-1-2 Variation du rapport cyclique

La figure 3-12 présente les résultats obtenus pour une énergie injectée égale à 16,2 kJ. On constate que sur toute la gamme de variation du rapport cyclique, la surface devient hydrophobe après traitement. Les résultats obtenus sur les bords de l'échantillon sont comparables à ceux obtenus au centre.

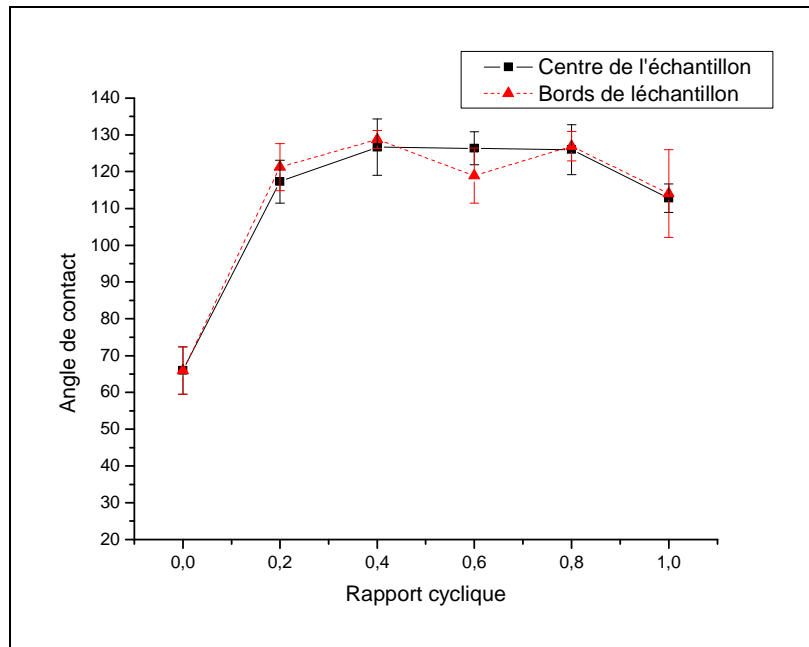


Figure 3-12 : angles de contacts moyens, au centre et au bord de l'échantillon (bois sec), en fonction du rapport cyclique (réacteur S60,  $N_2$ ,  $E=16,2$  kJ,  $P=900$ W,  $Q=40$  slm)

Sur la figure 3-13, les résultats obtenus pour une énergie injectée supérieure, égale à 54 kJ, sont présentés. Dans ce cas, on observe une nette influence du rapport cyclique sur le

comportement de l'eau vis-à-vis de la surface. Au centre de l'échantillon, pour de faibles rapports cycliques (10 et 20%), la surface devient hydrophile. Lorsque le rapport cyclique dépasse 40%, la valeur de l'angle de contact augmente considérablement, la surface obtenue étant très hydrophobe. Une valeur maximale de l'angle de contact est obtenue pour un rapport cyclique égal à 60%, puis, en augmentant davantage la valeur de  $r_c$ , la surface devient à nouveau hydrophile. Sur les bords de l'échantillon, les angles de contact varient avec le rapport cyclique suivant la même tendance qu'au centre de l'échantillon, mais n'atteint jamais les mêmes niveaux d'hydrophilie.

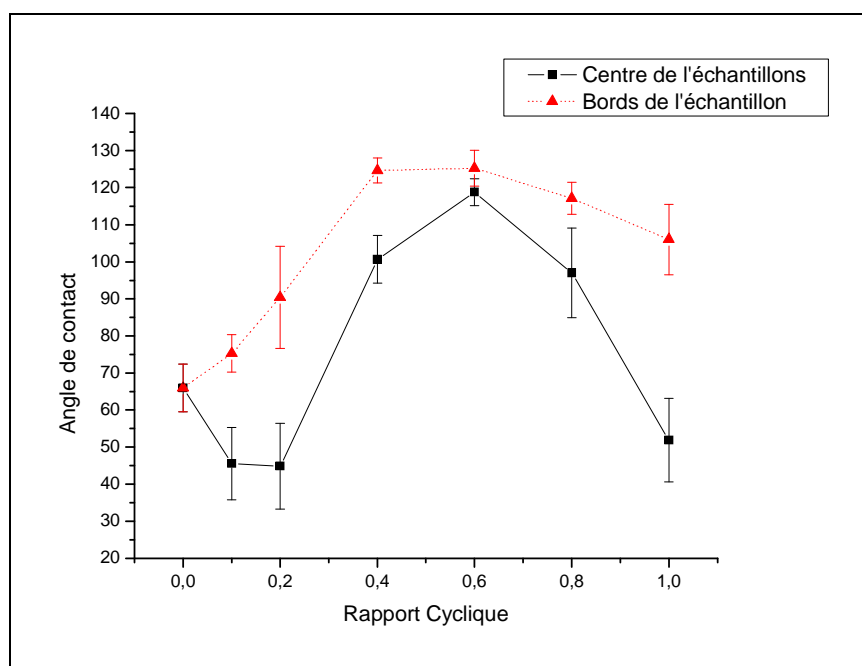


Figure 3-13 : angles de contacts moyens, au centre et au bord de l'échantillon (bois sec), en fonction du rapport cyclique (réacteur S60,  $N_2$ ,  $E=54$  kJ,  $P=900$ W,  $Q=40$  slm)

Ces résultats permettent donc de mettre en évidence que la façon dont l'énergie est distribuée (hachage du signal sinusoïdal) peut, pour des doses énergétiques élevées, conduire à des modifications du caractère hydrophile/hydrophobe de l'échantillon.

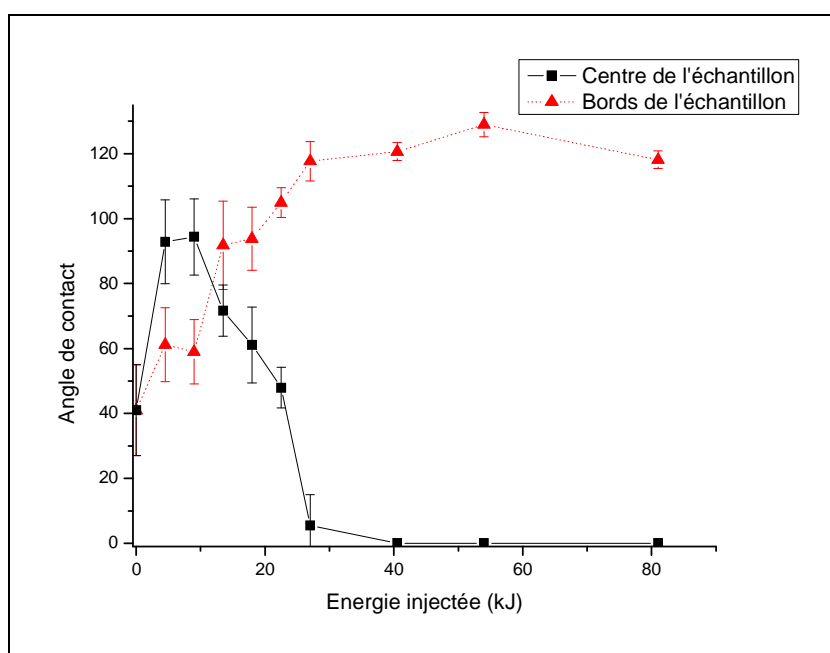
Il est important de rappeler que la variation du rapport cyclique induit une variation de la température mise en jeu dans la post-décharge et du temps total de traitement (cf. tableau 3-1). En effet, la température mesurée dans la post-décharge pour un rapport cyclique de 0,1 est d'environ 40°C et la durée de traitement nécessaire pour que l'énergie injectée soit égale à 54 kJ est de 10 min. En revanche, sans hachage du signal ( $r_c=1$ ), on atteint des températures d'environ 130°C et le temps de traitement est de 1 minute.

Il semblerait ici que, lorsque l'énergie totale injectée est suffisante, on assiste à différentes phases de traitements qui peuvent être liées à la température mise en jeu, au temps total de traitement et à la distribution dans le temps de l'énergie injectée au réacteur.

#### ***II-4-2 Mouillabilité sur bois vert***

##### *II-4-2-1 Variation de l'énergie injectée au cours du traitement – comparaison avec les résultats obtenus sur le bois sec*

Dans le cadre d'une application préventive, et en vue d'un éventuel transfert vers l'industrie, les traitements devront être réalisés sur du bois vert. Ainsi, après avoir observé des résultats intéressants sur le bois sec, il nous a semblé important de vérifier si un traitement du bois vert (H=80%) conduisait à des modifications comparables. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-14.



**Figure 3-14 : angles de contacts moyens, au centre et au bord de l'échantillon (bois vert H=80%), en fonction de l'énergie injectée au cours du traitement (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, Q=40 slm, r<sub>c</sub>=1)**

On peut remarquer que les tendances observées sur le bois vert sont comparables à celles précédemment observées sur le bois sec. Toutefois, si l'on compare les valeurs des angles de contact en fonction de l'énergie injectée pour les différentes humidités de l'échantillon (figure 3-15), quelques différences peuvent être constatées. Tout d'abord, au

centre de l'échantillon, pour les énergies injectées faibles, la surface du bois vert ne devient pas aussi hydrophobe que celle du bois sec. D'autre part, la diminution de l'angle de contact avec l'augmentation de l'énergie apparaît pour des énergies beaucoup plus faibles. On atteint très rapidement des angles de contact de valeur nulle, signifiant que la totalité de la goutte est absorbée avant 10 secondes. Par ailleurs, aux bords de l'échantillon, la surface devient également hydrophobe suite aux traitements.

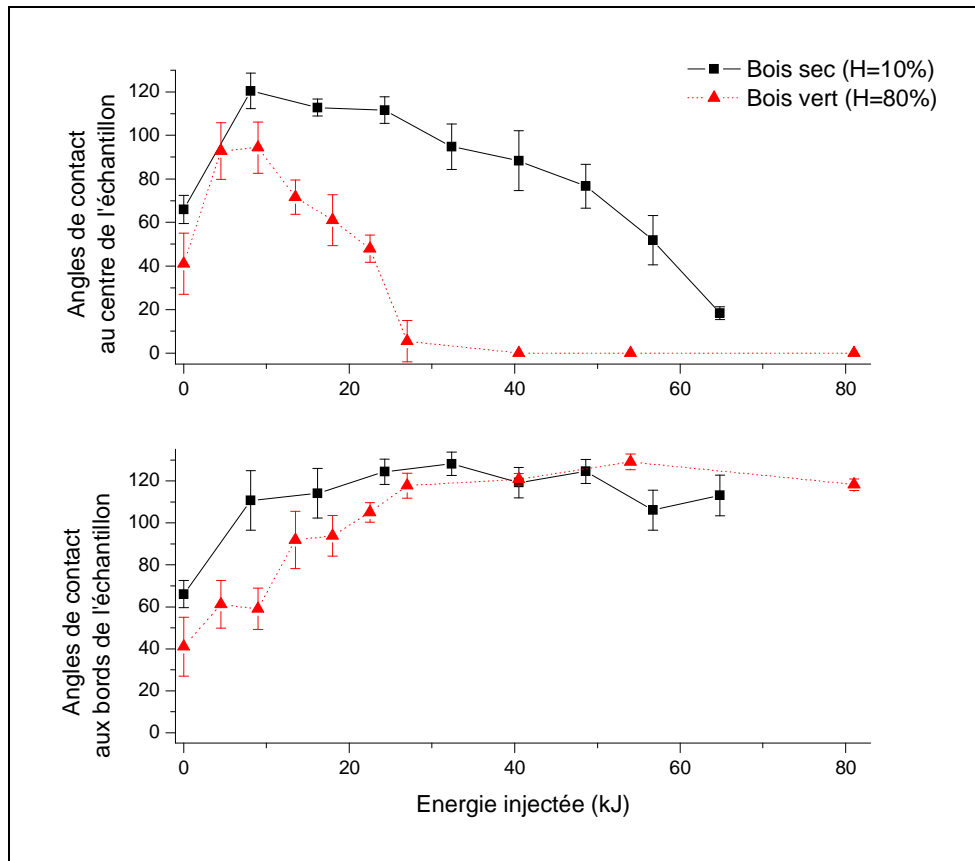


Figure 3-15 : angles de contacts moyens, sur du bois sec et du bois vert (H=80%), en fonction de l'énergie injectée au cours du traitement (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, Q=40slm, r<sub>c</sub>=1) – haut : centre de l'échantillon, bas : bords de l'échantillon

#### II-4-2-2 Etude en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge

Les précédents résultats de mouillabilité ont permis de montrer que le traitement avait une influence sur les propriétés de surface de l'échantillon, même sur des zones qui ne se situent pas directement sous le rideau de post-décharge (bords). On peut alors penser que les espèces actives se propagent sur la surface de l'échantillon pour interagir avec la surface. Afin de déterminer jusqu'à quelle distance les espèces actives issues de la post-décharge

pouvaient avoir un effet, les variations d'angles de contact ont été observées en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge comme indiqué sur la figure 3-16.

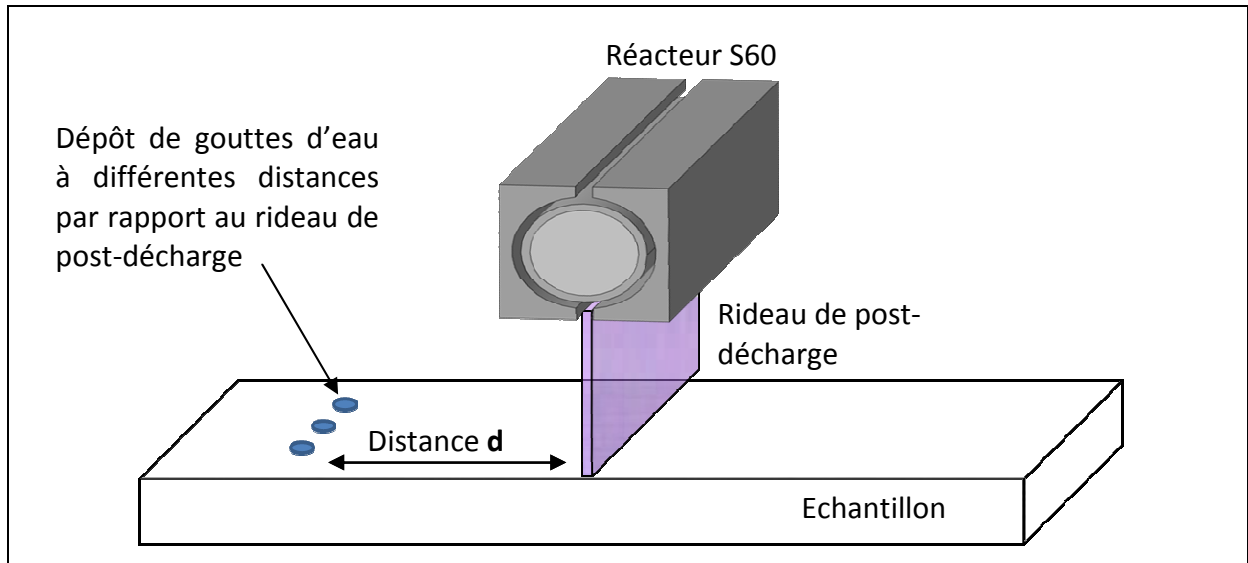


Figure 3-16 : représentation schématique de l'observation des angles de contact en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge

La figure 3-17 présente les résultats obtenus, pour un traitement dont l'énergie injectée est égale à 216 kJ.

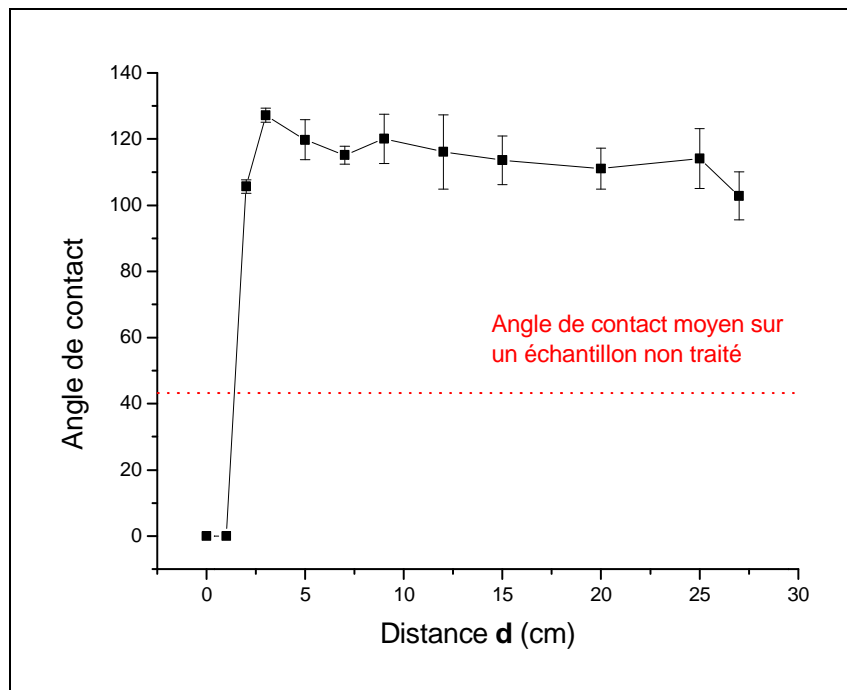


Figure 3-17 : angles de contact moyens en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge (réacteur S60, N<sub>2</sub>, E=216 kJ, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40 slm)

Les résultats obtenus sont relativement surprenants. En effet, on constate que la surface subit des modifications jusqu'à une distance supérieure à 25 cm or il semble improbable que les espèces actives générées dans la décharge et que l'on suppose responsables du traitement (espèces métastables par exemple) aient une durée de vie suffisamment longue pour atteindre une telle distance. Nous avons alors émis l'hypothèse que les modifications observées puissent être dues à un effet du flux de gaz et de la température, qui est ici relativement élevée ( $\approx 130^\circ\text{C}$ ) puisque l'on travaille sans hachage du signal ( $r_c=1$ ). Il est possible en effet que le gaz chaud puisse entraîner des modifications de l'humidité de la surface (jusqu'à une telle distance) qui seraient à l'origine des variations observées.

Afin de vérifier cette hypothèse, deux autres séries de mesures ont été réalisées. Tout d'abord, des traitements ont été réalisés à un rapport cyclique de 10%, afin de diminuer au maximum l'effet de la température. Dans nos conditions de puissance et de débit, la température du gaz en sortie du réacteur est de  $40^\circ\text{C}$  environ. Par ailleurs, des échantillons ont été exposés au flux gazeux uniquement (sans décharge allumée, à température ambiante), afin de déterminer si ce flux pouvait être à l'origine de certaines des modifications observées. L'ensemble des résultats obtenus est présenté en figure 3-18.

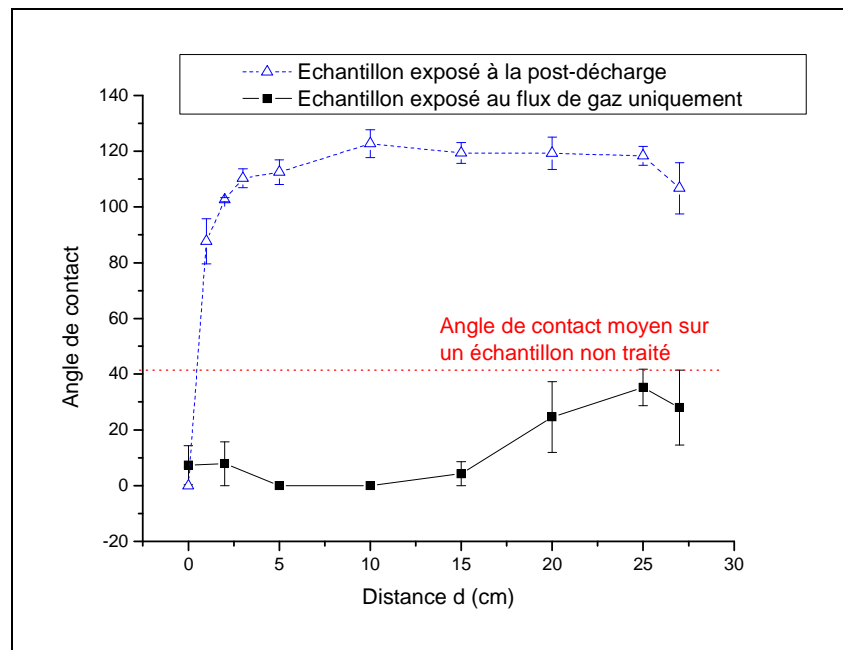


Figure 3-18 : angles de contact moyens en fonction de la distance par rapport au rideau de post-décharge suite à une exposition au flux de gaz ( $\text{N}_2$ ,  $Q=40$  slm,  $t=20$ min) et à une exposition à la post-décharge (réacteur S60,  $\text{N}_2$ ,  $E=108$ kJ,  $r_c=0.1$ ,  $Q=40$ slm,  $t=20$ min)

Les résultats de la figure 3-18 permettent de retirer quelques informations intéressantes. Tout d'abord, on remarque que l'exposition au flux de gaz entraîne une légère amélioration de l'affinité de la surface avec l'eau qui est probablement due à un effet de séchage se produisant en surface de l'échantillon. Cet effet semble s'atténuer après une vingtaine de centimètres. En revanche, lorsque l'échantillon est exposé, pendant la même durée, au rideau de post-décharge, la surface devient nettement hydrophobe, et ce, même à 25cm du rideau. Ainsi, il semblerait que les modifications observées ne soient pas dues au flux gazeux ou un effet de la température. Par conséquent, on peut penser que la surface devient hydrophobe suite à une interaction avec des espèces issues de la décharge, probablement à très longue durée de vie et présentes dans l'enceinte de traitement. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de définir quelles sont ces espèces ni comment elles agissent.

#### ***II-4-3 Analyse XPS***

Cette étude de mouillabilité a été complétée par une étude par spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X afin d'obtenir des informations sur les modifications pouvant avoir lieu à l'échelle microscopique et éventuellement essayer de comprendre pourquoi la surface devient hydrophile ou hydrophobe suivant le traitement effectué. Le paramètre que nous avons fait varier au cours de cette étude est l'énergie injectée.

La figure 3-19 représente le spectre large obtenu sur un échantillon non traité. Comme énoncé précédemment la surface est majoritairement constituée d'atomes de carbone et d'oxygène (les atomes d'hydrogène n'étant pas visibles par XPS).

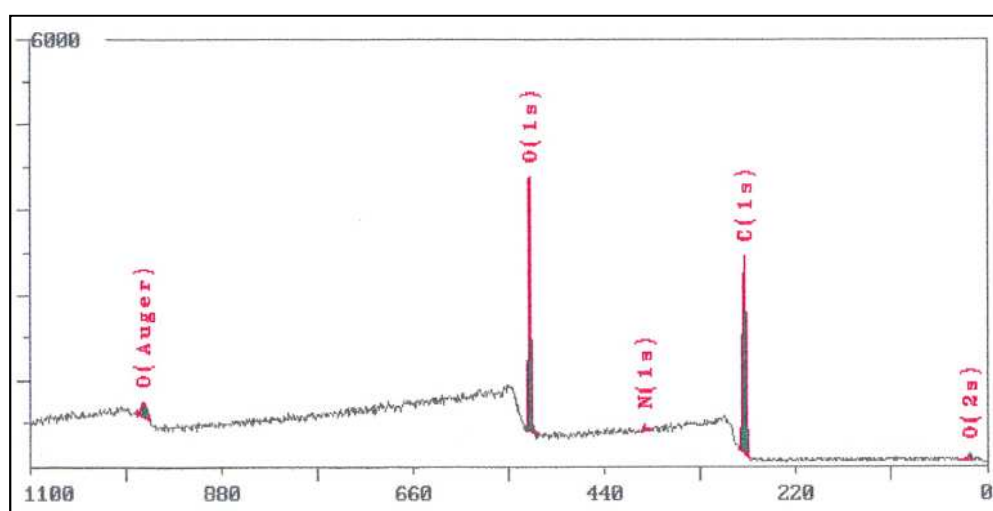


Figure 3-19 : spectre large d'un échantillon de bois non traité

A partir du spectre large, la proportion des différents éléments chimiques présents peut être déterminée. Par ailleurs, l'étude d'une région spécifique du spectre permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un élément en particulier. Ainsi, si l'on observe le pic du carbone  $C_{1s}$ , une désomation permet de distinguer 4 composantes, communément dénommés C1, C2, C3 et C4. Selon la littérature [11-13], les carbones C1 correspondent aux carbones liés à d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène (C-C et C-H). Le pic C2 est caractéristique des carbones formant une liaison simple avec l'oxygène (C-O) ou avec l'azote (C-N). Les pics C3 et C4, quant à eux, correspondent respectivement aux carbones des fonctions carbonyles (C=O) et carboxyles (O-C=O).

Dans ce qui suit, les résultats obtenus suite aux différents traitements réalisés seront présentés. Le tableau 3-2 réunit les valeurs des pourcentages atomiques des différents éléments chimiques rencontrés sur les échantillons après traitement, pour différentes valeurs d'énergie injectée.

Energie injectée (kJ)	Pourcentage atomique						Ratios	
	O	C	N	Ca	Na	K	O/C	N/C
0	29.5	69.7	0.6	0.1	0.2	0.0	0.424	0.0079
16.2	39.9	57.3	1.4	0.3	1.2	0.2	0.696	0.0237
27	40.1	56.6	1.6	0.4	1.0	0.2	0.707	0.0286
54	40.0	54.7	1.2	1.4	2.5	0.3	0.731	0.0225
64.8	36.6	63.3	1.0	0.4	0.6	0.2	0.578	0.0158
108	41.0	52.5	1.1	0.4	5.7	0.6	0.781	0.0207

Tableau 3-2 : pourcentages atomiques des différents éléments chimiques suite aux traitements (réacteur S60,  $N_2$ ,  $Q=40\text{slm}$ ,  $P=900\text{W}$ ,  $r_c=1$ )

Tout d'abord, on peut constater que le rapport O/C augmente nettement suite aux traitements. Cette tendance est très souvent observée pour les traitements de surface des polymères (même avec des gaz ne contenant pas d'oxygène). Généralement, il est suggéré que cette augmentation du pourcentage atomique d'oxygène est due à la formation de radicaux en surface qui, dès que l'échantillon est exposé à l'air, réagissent avec l'oxygène.



L'augmentation de ce rapport peut également être liée à une diminution du carbone présent en surface. Par exemple, le traitement peut conduire à un « nettoyage » de la surface, entraînant une diminution du carbone de contamination. Certains composés organiques peuvent également se dégrader ou se vaporiser au cours du traitement.

De la même façon, le pourcentage atomique d'azote par rapport au carbone augmente suite aux traitements. L'échantillon non traité contient en surface une quantité très faible d'atomes d'azote. Ceux-ci peuvent correspondre à une faible présence en surface d'extractibles du bois (amidon). La légère augmentation du pourcentage atomique d'azote suite au traitement peut être causée par une implantation d'azote provenant du gaz au cours du traitement mais également à une migration en surface des extractibles, liée à un effet de la température.

On peut également noter la présence d'espèces cationiques (éléments minéraux) comme le calcium, le sodium et le potassium. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ces éléments constituent les cendres du bois et sont présents en très faible proportion dans la paroi cellulaire du bois. L'augmentation de leur pourcentage atomique suite aux traitements pourrait, tout comme pour l'azote, être liée à leur migration vers la surface pendant le traitement. Il peut également être envisagé qu'ils soient mieux « révélés » suite au retrait de certains composés carbonés.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus suite à l'analyse du pic du carbone C<sub>1s</sub>. Sur le tableau 3-3 sont regroupées les proportions des différentes contributions du carbone suite au traitement, valeurs déduites des spectres exposés dans le tableau 3-4.

Energie injectée (kJ)	Proportions (%) des différentes contributions du carbone			
	C1 : C-C / C-H	C2 : C-O / C-N	C3 : C=O	C4 : O-C=O
0	53	40	8	0
16,2	22	50	17	11
27	22	52	17	9
54	34	42	17	8
64,8	36	44	14	6
108	37	39	18	6

Tableau 3-3 : proportion des différentes contributions du carbone suite aux traitements (réacteur S60, N<sub>2</sub>, Q=40slm, P=900W, r<sub>c</sub>=1)

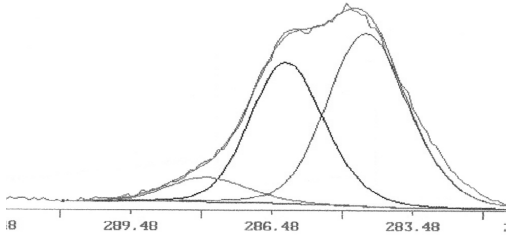
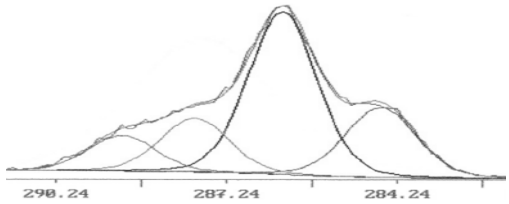
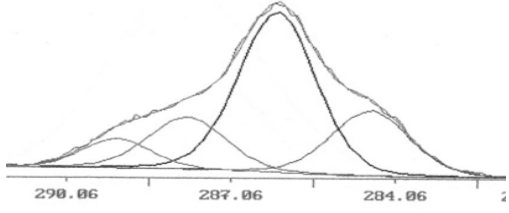
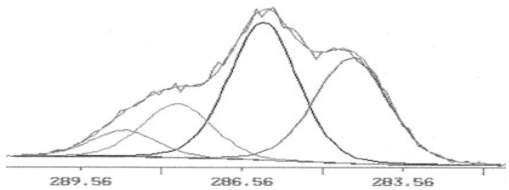
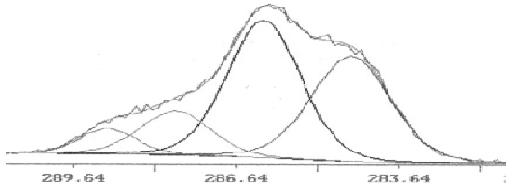
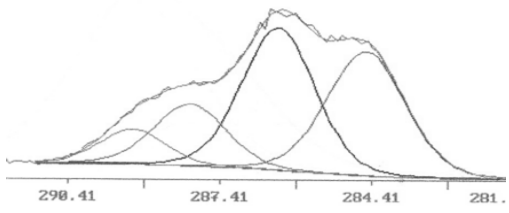
Energie injectée (kJ)	Spectre du carbone C <sub>1s</sub>
<p>0 (Echantillon non traité)</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 
<p>16,2</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 
<p>27</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 
<p>54</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 
<p>64,8</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 
<p>108</p>	<p>C4 C3 C2 C1</p> 

Tableau 3-4 : spectres XPS du carbone C<sub>1s</sub> suite aux traitements (réacteur S60, N<sub>2</sub>, Q=40slm, P=900W, r<sub>c</sub>=1)

Plusieurs différences peuvent être observées entre les échantillons traités et non traités. Tout d'abord, la composante C2 devient nettement plus importante au regard de la composante C1. Par ailleurs, la composante C3, qui est faible sur l'échantillon non traité, augmente suite aux traitements, et la composante C4 apparaît.

Comme on peut le constater sur les spectres présentés dans le tableau 3-4, l'évolution de l'énergie injectée entraîne des variations de proportion entre les différentes composantes. Ces variations sont représentées sur la figure 3-20.

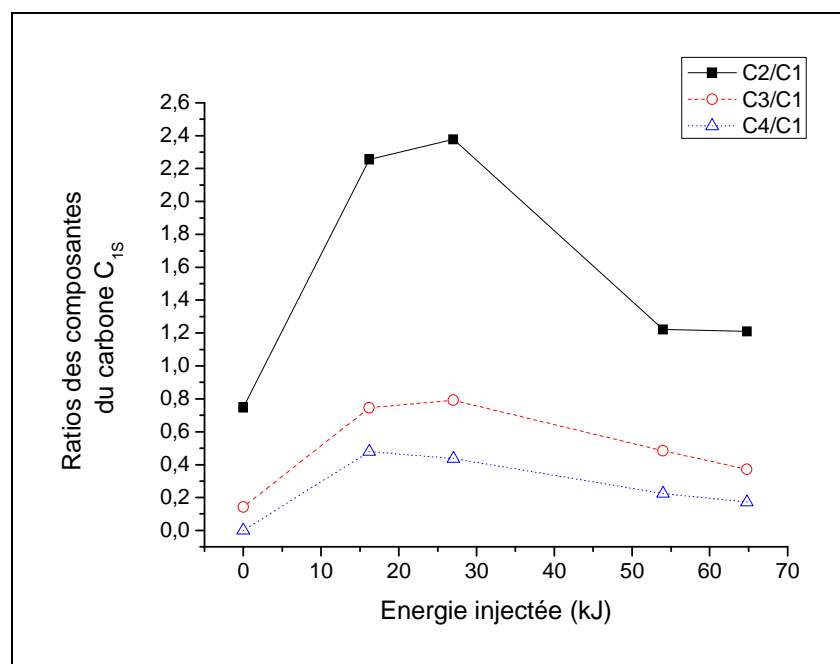


Figure 3-20 : évolution des ratios C2/C1, C3/C1 et C4/C1 en fonction de l'énergie injectée (réacteur S60, N<sub>2</sub>, Q=40slm, P=900W, r<sub>c</sub>=1)

On peut noter ici que les tendances observées sur cette figure rappellent l'allure de l'évolution de la mouillabilité en fonction de l'énergie injectée précédemment observée au paragraphe II-4-1-1.

#### II-4-4 Hypothèses

Dans cette partie, des hypothèses sur les modifications à l'échelle microscopique pouvant conduire aux variations de mouillabilité observées seront énoncées.

Dans un premier temps, il est important de souligner que l'obtention d'une surface de bois hydrophobe suite à un traitement par plasma froid dans l'azote n'a, à notre connaissance, jamais été observée. On peut noter que la totalité des traitements décrits dans l'étude bibliographique du paragraphe II.2 concerne des traitements réalisés dans la décharge. Les

énergies mises en jeu sont donc nettement plus importantes que lors des traitements en post-décharge, et ceci pourrait expliquer pourquoi le comportement hydrophobe, observé dans notre cas pour de faibles énergies injectées, n'a pas été observé auparavant.

Afin de comprendre pourquoi le bois devient hydrophobe suite à certains traitements, nous nous sommes basés en majorité sur certaines hypothèses émises dans des références concernant le traitement thermique du bois qui conduit également à l'obtention de surfaces très hydrophobes [11, 14-17].

L'explication la plus souvent évoquée concerne la migration des extractibles du cœur du matériau vers sa surface. Les résines ou les acides gras de faibles masses molaires, par exemple, ne présentent aucune affinité avec l'eau et s'ils se trouvent en surface du matériau, ils peuvent alors lui conférer des propriétés hydrophobes.

Nous avons observé une augmentation des éléments minéraux en surface du matériau, éventuellement liée à une migration de ces éléments en surface. Par ailleurs, les traitements entraînent l'apparition de fonction de type carboxylique (composante C4) sur la surface. Cette composante peut traduire la présence d'acides gras hydrophobes (contenus dans les extractibles du bois). On constate également que lorsque l'énergie injectée augmente, le rapport C4/C1 diminue à nouveau. Il est alors possible que l'augmentation de la durée du traitement conduise à une dégradation et/ou une vaporisation de ces composés, ce qui expliquerait en partie pourquoi la surface devient à partir de ce moment très hydrophile.

La littérature montre également que les hémicelluloses sont en grande partie responsables du comportement hygroscopique et hydrophile de bois au travers de leurs groupements hydroxyles. Certains auteurs [14,15] ont reporté que, lorsque le bois subit un chauffage, des liaisons éther peuvent être formées au sein des hémicelluloses à partir de deux groupements hydroxyles, conduisant ainsi à une diminution de l'hygroscopie et de l'hydrophilie du matériau. Ce mécanisme peut être envisagé au cours du traitement par la post-décharge (par effet de la température ou au travers de collisions avec les espèces actives). Toutefois, il est difficile d'identifier ce mécanisme par XPS car les carbones présents dans des liaisons éther ou liés à des groupements hydroxyles appartiennent l'un et l'autre à la composante C2. Toutefois, lorsque l'on compare l'évolution du rapport C2/C1 et de l'angle de contact formé par l'eau en fonction de l'énergie injectée, une corrélation peut être observée. Il est possible que ces liaisons éther se forment pour de faibles énergies injectées et que la diminution de la composante C2 observée pour des énergies plus importante soit due à une rupture de ces liaisons éther, rendant le bois à nouveau hydrophile.

Une autre théorie proposée pour expliquer la diminution d'affinité entre l'eau et la surface suite à un traitement thermique ou un séchage concerne la réorientation moléculaire pouvant se produire en surface [17]. Or, il est connu que les molécules des polymères synthétiques peuvent subir des réorientations et ainsi conduire à des modifications de l'énergie de surface [18-20], particulièrement suite à des traitements par plasma. Pour le cas du bois, sa composition chimique complexe fait qu'il s'agit d'un matériau présentant à la fois des propriétés très hydrophiles et très hydrophobes. Ainsi, une réorientation moléculaire en surface suite au traitement pourrait très bien expliquer les variations de mouillabilité observées. Le rapport cyclique, l'énergie injectée, la durée du traitement sont des paramètres pouvant influencer les mécanismes de réorientation et donc les propriétés de la surface vis-à-vis de l'eau.

Finalement, certains auteurs [17], pour expliquer l'obtention d'une surface hydrophobe, évoquent également la fermeture de micropores de la paroi cellulaire (par des extractibles par exemple, ou encore à cause de la réorganisation des conformations des composants polymériques de la paroi cellulaire). Cette hypothèse est en accord avec certains résultats obtenus par Blantocas et al. [21,22] : des échantillons de bois sont exposés à un faisceau d'ions hydrogène générés par GDIS (Gas Discharge Ion Source) et la microscopie électronique à balayage révèle clairement la fermeture de certains micropores du bois suite au traitement. De plus, les auteurs ont également montré que l'irradiation par un faisceau d'ions rendait la surface hydrophobe pour de faibles énergies et hydrophile pour des énergies plus élevées. Quelques analyses par Microscopie Electronique à Balayage ont également été réalisées sur nos échantillons mais n'ont pas permis de mettre en évidence un tel phénomène. Toutefois, des analyses complémentaires, focalisées sur un point précis de l'échantillon avant et après traitement pourraient apporter des informations intéressantes.

### **II.5 Conclusion**

Cette étude nous a permis d'observer quelles étaient les modifications de surface engendrées par le traitement du bois en conditions de post-décharge. Des variations du comportement hydrophile/hydrophobe du bois ont été observées et l'analyse XPS a permis de détecter des modifications se produisant à l'échelle moléculaire à l'extrême surface du matériau. Quelques suppositions sur les mécanismes intervenant au cours du traitement ont ainsi pu être formulées.

D'un point de vue applicatif, l'amélioration de l'hydrophilie du bois d'une part peut être intéressante car il est possible que les interactions avec différents revêtements, finitions, ou plus particulièrement certains produits antifongiques soient améliorées. D'autre part, l'obtention d'une surface hydrophobe peut être également très intéressante pour certaines applications car comme il a déjà été remarqué, l'absorption d'eau et les variations d'humidité au sein du matériau constituent souvent un inconvénient majeur à son utilisation. Il peut être souligné qu'aucune étude de vieillissement n'a été ici présentée. Toutefois, de petits tests ont été réalisés et nous ont permis de constater que les surfaces devenues hydrophiles ou hydrophobes suite aux traitements le restaient pendant au minimum une semaine.

Toutefois, quelques campagnes d'essais<sup>14</sup> ont montré que les modifications de surface engendrées par un traitement par la post-décharge uniquement ne sont pas suffisantes pour conférer au bois des propriétés antifongiques et la présence de molécules biocides en surface semble nécessaire. Les parties suivantes sont donc destinées à exposer les possibilités envisagées pour améliorer la durabilité du bois, en couplant les traitements par plasma froid et l'utilisation de produits antifongiques.

### **III. ETUDE PREVENTIVE : TRAITEMENT PLASMA SUIVI D'UN TREMPAGE DANS UN PRODUIT ANTIFONGIQUE**

#### **III.1 Introduction**

Après avoir observé les modifications de surface sur le bois suite au traitement par la post-décharge, un des axes du programme ANR PlasmaPal consistait à évaluer si un traitement plasma, antérieur au trempage dans un produit antifongique pouvait conduire à une amélioration de l'effet préventif.

En effet, les traitements préventifs réalisés à l'heure actuelle par l'entreprise Beynel-Manustock consistent à tremper les planches de bois dans un bain de produit antifongique, le Sinesto B. Il a été suggéré qu'un traitement par la post-décharge pourrait apporter des modifications de surface conduisant à de nouvelles interactions entre le bois et le produit antifongique.

Une amélioration de l'efficacité du traitement par trempage peut éventuellement être observée si le traitement par la post-décharge permet une meilleure absorption et/ou rétention

---

<sup>14</sup> Campagnes d'essais réalisées par les partenaires du programme ANR PlasmaPal

du produit antifongique dans le bois. Différentes analyses ont donc été réalisées afin de répondre aux questions suivantes : après traitement, les interactions entre la surface du bois et le Sinesto B sont-elles modifiées ? L'absorption du Sinesto B dans le bois en est-elle améliorée ? Les principes actifs sont-ils mieux retenus dans le bois ? Les échantillons sont-ils mieux protégés contre l'attaque par les champignons ?

Après avoir présenté le principe du traitement par trempage, nous observerons le comportement du bois vis-à-vis du Sinesto B et tâcherons de répondre aux questions précédemment énoncées.

### III.2 Traitement du bois par trempage dans un produit antifongique

#### III-2-1 Produit antifongique utilisé

Le produit utilisé par l'entreprise Beynel-Manustock pour protéger le bois contre le bleuissement est le Sinesto B fabriqué par la société *Dr. Wolman GmbH*. Le tableau 3-5 présente les données apportées par la fiche technique sur les composés présents, en phase aqueuse, dans ce produit.

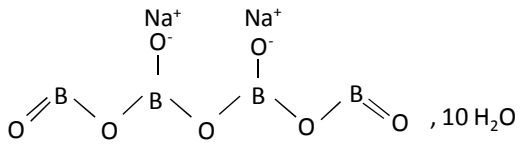
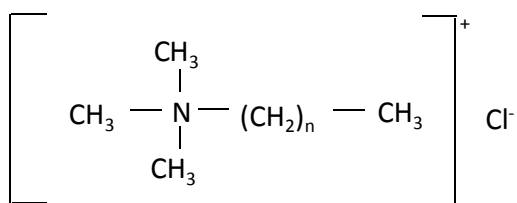
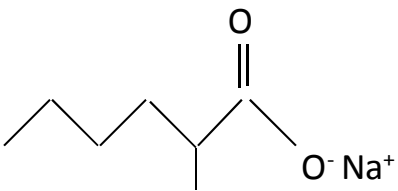
Composé	formule chimique	proportion
Tétraborate de sodium (borax)	 $\text{O}=\text{B}-\text{O}-\overset{\text{Na}^+}{\underset{\text{O}^-}{\text{B}}}-\text{O}-\overset{\text{Na}^+}{\underset{\text{O}^-}{\text{B}}}-\text{O}-\text{B}=\text{O}, 10 \text{H}_2\text{O}$	5,2 % m/m
Chlorure de triméthylcocoammonium	 $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	14% m/m
Ethyl-2-éthanoate de sodium	 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \text{Na}^+)\text{CH}_3$	26% m/m

Tableau 3-5 : composition du Sinesto B (données fabricant)

Les principes actifs de ce produit (efficaces contre le développement des champignons) sont le borax et le chlorure de triméthylcocoammonium, ce composé appartenant à la famille des ammoniums quaternaires (appelés QAC, *Quaternary Ammonium Compounds*). L'éthyl-2-éthanoate de sodium servirait à améliorer la pénétration du produit au sein du bois.

Il est important de souligner ici que les données présentées dans le tableau 3-5 sont les seules dont on dispose sur la fiche technique du produit. Toutefois, des analyses chimiques du produit ont été réalisées<sup>15</sup>. Elles nous ont permis de déterminer la longueur de la chaîne alkyle du triméthylcocoammonium qui est constituée de 10 atomes de carbone. Par ailleurs, nous avons également constaté la présence d'hydroxyde de sodium dans la solution, bien que ce composant ne soit pas signalé sur la fiche technique. On peut alors imaginer que le produit contient d'autres éléments, peut-être en faibles proportions, dont nous ne connaissons pas la nature.

### ***III-2-2 Protocole de traitement***

Au sein de la société Beynel-Manustock, les planches de bois destinées à la fabrication des palettes sont, juste après le sciage, assemblées en un cube de 1m<sup>3</sup> qui est plongé dans un bain de Sinesto B. Pour ce type de traitement, il est préconisé (par le fabricant) d'utiliser le Sinesto B avec une concentration de 6% m/m (dans l'eau) et la durée de trempage doit être au minimum égale à une minute. Par ailleurs, suite au trempage, les éléments traités doivent être placés sous abris pendant une durée minimale de quatre heures avant d'être exposés aux conditions climatiques extérieures. Cette période dite « de séchage » permet, selon les fabricants, une meilleure répartition du produit dans le volume du matériau ainsi qu'une meilleure « fixation » de celui-ci dans le bois.

### ***III-2-3 Efficacité du traitement***

Les principes actifs du Sinesto B sont solubles dans l'eau et sont donc sensibles au lessivage par les eaux de pluie. Ainsi, le traitement anti-bleu n'agit que temporairement contre le développement des champignons : il a été constaté par les industriels que l'efficacité

---

<sup>15</sup> Ces analyses ont été réalisées dans le but de trouver des moyens de caractérisation permettant d'évaluer l'absorption et la rétention de ce produit dans le bois. Elles ont consisté en des titrations acides-bases et des dosages potentiométriques des chlorures par précipitation avec le nitrate d'argent et ont été réalisées à l'IPREM – LCABIE avec l'aide de A. Castetbon.



pouvait être observée sur une période de trois mois en moyenne, fluctuant avec les saisons et les conditions climatiques. Pour l'instant, ce traitement permet donc d'assurer un état acceptable du bois pendant le cycle de fabrication des palettes. Toutefois, le traitement n'est pas efficace pour la durée de service des palettes, qui peut durer jusqu'à cinq ans.

### **III.3 Traitement du bois par exposition à la post-décharge suivie d'un trempage dans le Sinesto B**

#### *III-3-1 Modifications de l'interaction bois-Sinesto B : mesures de mouillabilité*

##### *III-3-1-1 Protocole*

Afin de savoir si le traitement par la post-décharge pouvait conduire à des modifications d'interactions entre le Sinesto B et le bois, des mesures de mouillabilité avec ce produit ont été réalisées. Le dispositif utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe II-3-3-1. Toutefois, il n'a pas été possible d'observer la cinétique d'étalement et d'absorption de la goutte comme avec l'eau car les gouttes sont absorbées trop rapidement dans l'échantillon. Ainsi, les angles de contact formés dès le dépôt de la goutte (instant  $t=0$ ) ont été relevés. Afin d'évaluer les modifications engendrées par le traitement, un coefficient de mouillabilité  $C_m$  a été établi suivant la formule suivante :

$$C_m = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i} \quad (3.4)$$

Les valeurs de  $\theta_i$  et  $\theta_f$  correspondent respectivement aux angles de contact obtenus sur un échantillon non traité et un échantillon traité (état initial et état final). Le coefficient de mouillabilité permet donc d'obtenir une information sur la variation relative de l'angle de contact formé par les gouttes de Sinesto B sur la surface du bois et donc sur son affinité avec la surface avant et après traitement.

Les traitements ont été réalisés en mode statique et nous avons étudié l'influence du rapport cyclique et de l'énergie injectée au cours du traitement sur la variation du critère de mouillabilité. De la même façon que pour les mesures de mouillabilité réalisées avec l'eau, des gouttes de Sinesto B ont été déposées au centre et sur les bords de l'échantillon (cf. figure 3-9).

## III-3-1-2 Résultats

La figure 3-21 présente la variation du coefficient de mouillabilité en fonction du rapport cyclique pour une énergie injectée au cours du traitement égale à 54 kJ, sur les bords et au centre de l'échantillon.

On peut remarquer que, suite au traitement, le coefficient de mouillabilité augmente de façon importante au centre de l'échantillon, ce qui signifie que la mouillabilité du Sinesto B sur le bois est améliorée. La variation du rapport cyclique, pour une énergie donnée, ne semble pas influencer sur la valeur de ce coefficient de mouillabilité.

Il est intéressant de remarquer que sur les bords de l'échantillon, la mouillabilité varie de façon moins importante qu'au centre, l'effet du traitement étant probablement moindre.

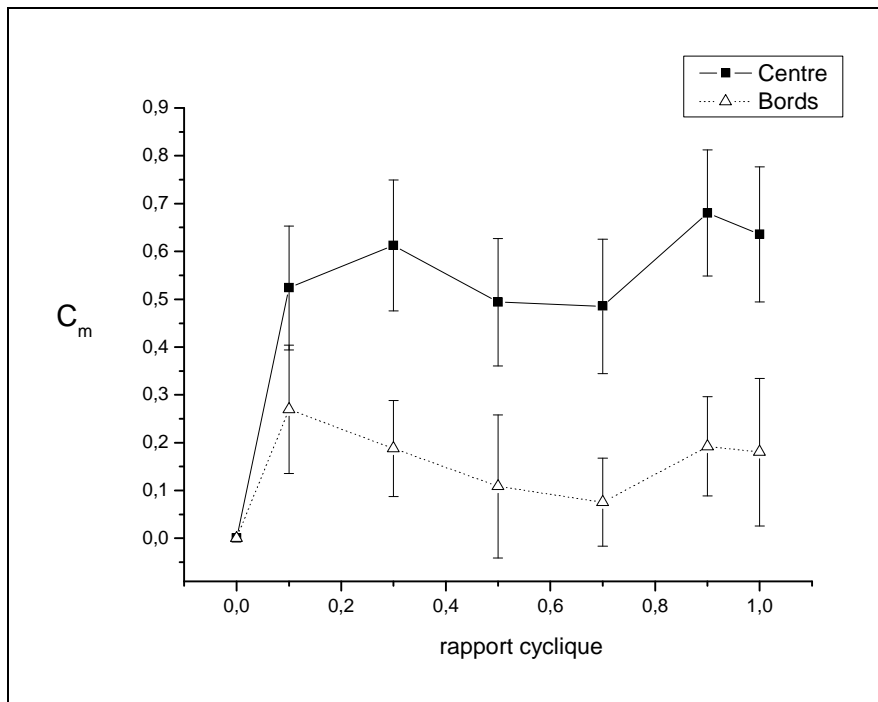


Figure 3-21 : évolution du coefficient de mouillabilité, sur les bords et au centre de l'échantillon, en fonction du rapport cyclique (réacteur S60,  $N_2$ ,  $P=900W$ ,  $Q=40slm$ ,  $E=54 kJ$ )

Comme nous l'avons déjà remarqué, les gouttes de Sinesto B déposées en surface des échantillons ont un comportement totalement différent de celui des gouttes d'eau. Pourtant, le Sinesto B est constitué en grande partie d'eau. Le caractère hydrophobe qui avait été observé au cours de l'étude préliminaire n'est en aucun cas observé avec le Sinesto B. Cette observation est certainement due au fait que le produit contient un grand nombre d'agents de

pénétration ou mouillants (dont on ne connaît pas forcément la nature, mais parmi lesquels on peut signaler l'éthyl-2-hexanoate de sodium par exemple).

La figure 3-22 permet d'observer les variations du coefficient de mouillabilité, au centre de l'échantillon, en fonction du rapport cyclique pour différentes valeurs d'énergie injectée.

Il peut être constaté à nouveau que la variation du rapport cyclique n'entraîne pas de modification significative du coefficient de mouillabilité. Il semblerait donc que la température mise en jeu au cours du traitement ne soit pas un facteur très influent sur le critère observé. Par ailleurs, la mouillabilité du Sinesto B sur le bois augmente avec l'énergie injectée.

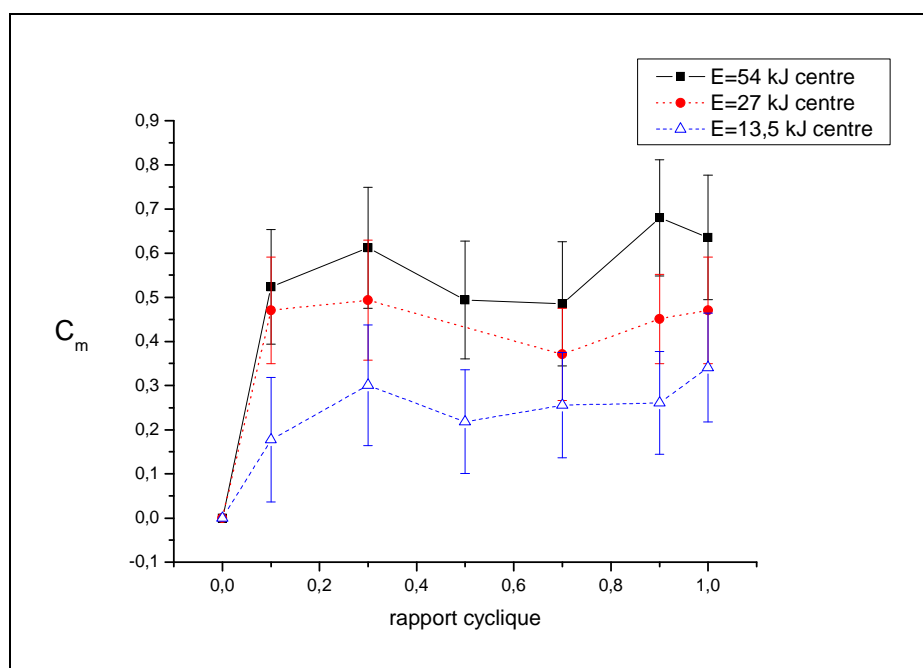


Figure 3-22 : évolution du coefficient de mouillabilité en fonction du rapport cyclique, au milieu de l'échantillon, pour des énergies injectées de 13.5, 27 et 54 kJ (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, Q=40slm)

Ces résultats permettent donc de mettre en évidence une amélioration de la mouillabilité du Sinesto B sur le bois suite au traitement par la post-décharge. Le paragraphe suivant a pour objectif de déterminer si l'absorption et la rétention du produit sont améliorées suite au traitement.

### ***III-3-2 Modification de l'absorption et de la rétention du sinesto B dans le bois : mesures de masse et dosages chimiques***

#### *III-3-2-1 Protocole*

Les analyses réalisées pour mettre en évidence d'éventuelles modifications de l'absorption et de la rétention du produit au sein de l'échantillon suite au traitement par la post-décharge consistent en des mesures de masse et des dosages chimiques. La figure 3-23 schématise les différentes étapes du protocole mis en place pour cette partie de l'étude et nous allons détailler dans ce qui suit chacune des étapes.

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de parallélépipèdes de dimensions 45 x 25 x 20 mm. Il s'agit d'échantillons de bois sec, leur humidité est donc comprise entre 8 et 12%. Avant traitement, les échantillons sont pesés et la masse  $m_0$  est ainsi définie.

Les échantillons sont ensuite exposés à la post-décharge (réacteur S60). Pour cette étude, le mode « en rotation » a été utilisé, de façon à traiter quatre des 6 faces de l'échantillon. Pour tous les traitements, un rapport cyclique de 100% a été utilisé et nous avons fait varier l'énergie injectée au cours du traitement. Pour chaque valeur d'énergie injectée, l'expérience a été répétée 3 fois.

Suite au traitement, les échantillons sont à nouveau pesés de façon à définir la perte de masse, en pourcentage, entraînée par le traitement.

Après refroidissement de l'échantillon (10 minutes), ce dernier est trempé pendant une minute dans une solution de Sinesto B (dilué dans l'eau à 6%) puis égoutté pendant une minute. Il est ensuite à nouveau pesé et la masse de produit absorbée par l'échantillon peut ainsi être déterminée. Afin de comparer les variations d'absorption en fonction du traitement, un coefficient d'absorption est déterminé suivant la formule :

$$C_{abs} = \frac{M_{tr}^{abs} - M_0^{abs}}{M_0^{abs}} \times 100 \quad (3.4)$$

où  $M_{tr}^{abs}$  et  $M_0^{abs}$  correspondent respectivement aux masses de Sinesto B absorbées par un échantillon traité et un échantillon non traité.

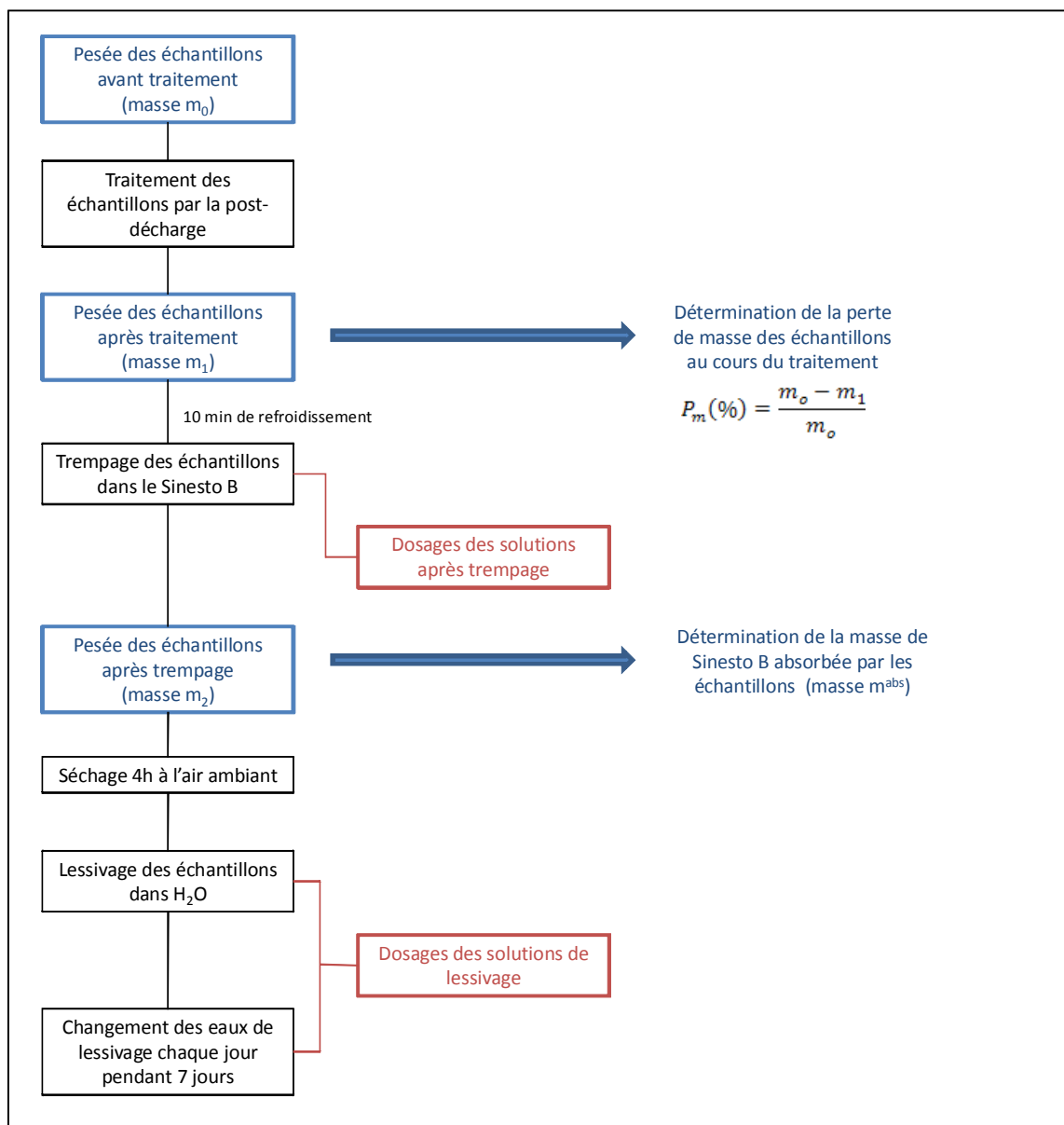


Figure 3-23 : représentation schématique du protocole utilisé pour quantifier l'absorption et la rétention du Sinesto B dans les échantillons de bois

Parallèlement aux mesures de masses, des dosages des solutions de Sinesto B ont été réalisés et permettent de déterminer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution<sup>16</sup>. Pour les bases de la solution (soude, borax et éthyl-2-hexanoate de sodium), des dosages acide-base ont été réalisés par ajout d'acide chlorhydrique et à l'aide d'un titrateur (TitraLab TIM960 de la société Radiometer Analytical). La concentration en chlorure de triméthylcocoammonium a été déterminée par dosages des ions chlorures (dosage potentiométrique par ajout de nitrate d'argent).

<sup>16</sup> Dosages réalisés à l'IPREM-LCABIE avec l'aide de Mr Alain Castetbon

D'une part, des dosages des solutions de Sinesto B ont été réalisés avant et après trempage de l'échantillon, afin de déterminer si le produit est absorbé de façon homogène par l'échantillon, ou si certaines espèces sont éventuellement absorbées de façon préférentielle, ce qui conduirait à une diminution de leur concentration dans la solution de trempage.

D'autre part, suite aux trempages, les échantillons ont été laissés 4 heures à sécher à l'air ambiant comme préconisé par les fabricants. Suite à cela, un lessivage des échantillons a été réalisé, dans de l'eau. Chaque jour, pendant 7 jours, l'eau de lessivage a été changée et les quantités des différentes espèces lessivées ont été déterminées. Ainsi, il est possible de définir la cinétique de lessivage du Sinesto B et de savoir si le produit est retenu dans le bois.

Pour l'ensemble de ces analyses, chaque traitement a été réalisé sur trois échantillons différents, de façon à vérifier la reproductibilité de ces résultats.

### III-3-2-2 Résultats

#### a- Mesures de masse

La figure 3-24 présente les pertes de masses des échantillons déterminées en fonction de l'énergie injectée au cours du traitement.

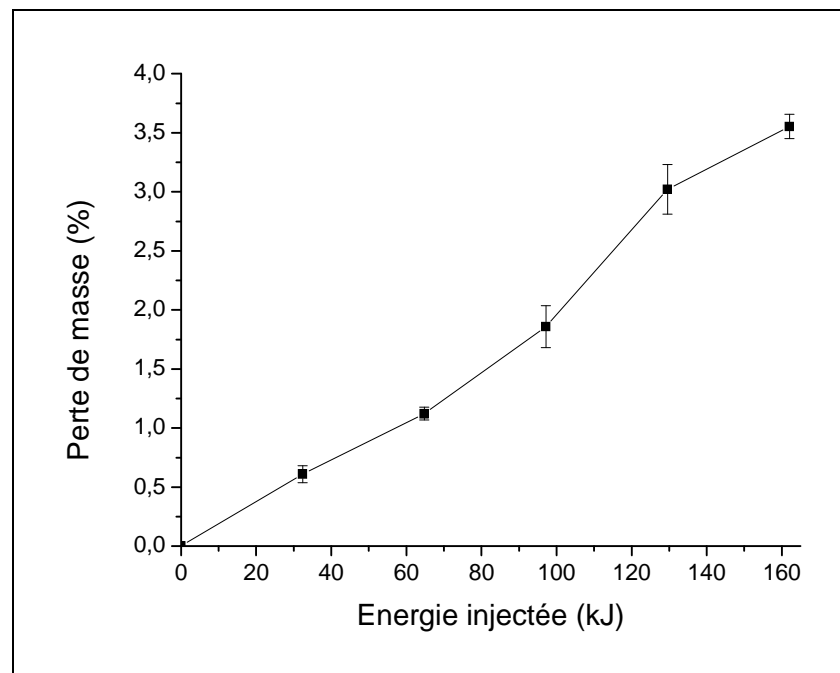


Figure 3-24 : perte de masse des échantillons suite au traitement en fonction de l'énergie injectée (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40slm, mode « en rotation »)

On peut constater que la perte de masse augmente de façon linéaire avec l'énergie injectée. Cette perte de masse est probablement due à une perte d'humidité liée au flux gazeux et à la température mise en jeu. La perte de masse pourrait également être la conséquence de la dégradation d'acides gras évoquée au paragraphe II-4-4.

Sur la figure 3-25, l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie injectée est représentée.

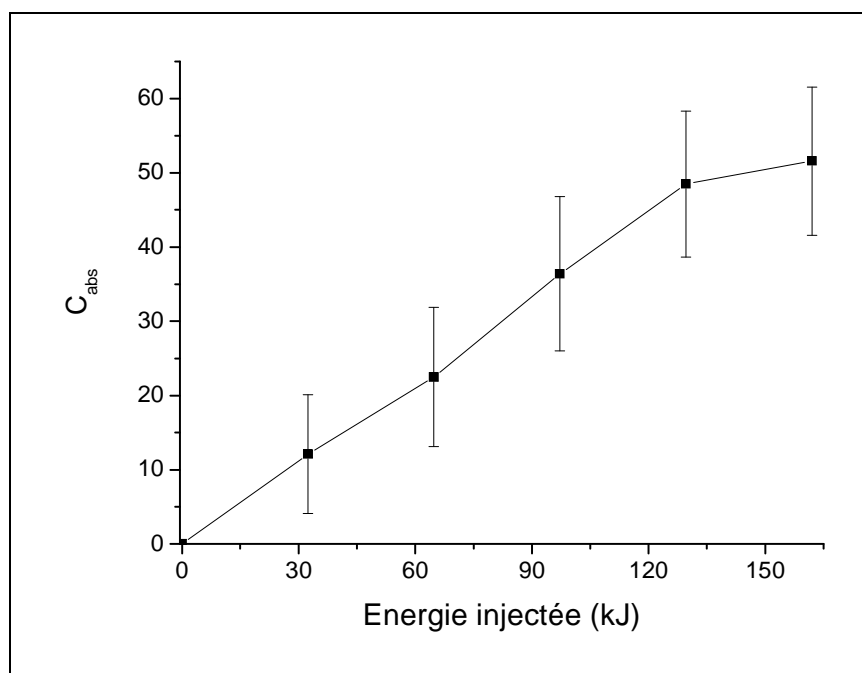


Figure 3-25 : évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie injectée (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40slm, mode « en rotation »)

On remarque que le coefficient d'absorption augmente également de façon linéaire avec l'énergie injectée. L'amélioration de l'absorption du Sinesto B dans le bois est probablement due à une amélioration de l'interaction entre le produit et la surface du bois, démontrée par les mesures de mouillabilité présentées au paragraphe III-3-1.

#### *b- Dosages chimiques*

Le tableau 3-6 présente une partie des résultats obtenus par dosage des solutions de Sinesto B avant et après trempage d'échantillons traités et non traités.

Solutions dosées	Dosages acide-base			dosage des chlorures
	Hydroxyde de sodium	Borax	Ethyl-2-hexanoate de sodium	Chlorure de Triméthylcoco ammonium
Avant trempage	$0,0138 \pm 5.10^{-4}$	$0,0177 \pm 3.10^{-4}$	$0,0901 \pm 1.10^{-3}$	$0,0635 \pm 7.10^{-4}$
Après trempage d'un échantillon non traité	$0,0136 \pm 2.10^{-4}$	$0,0176 \pm 5.10^{-4}$	$0,0894 \pm 2.10^{-3}$	$0,0633 \pm 6.10^{-4}$
Après trempage d'un échantillon traité (E= 32,4 kJ)	$0,0135 \pm 4.10^{-4}$	$0,0182 \pm 6.10^{-4}$	$0,0904 \pm 1.10^{-3}$	$0,0636 \pm 6.10^{-4}$
Après trempage d'un échantillon traité (E= 162 kJ)	$0,0141 \pm 5.10^{-4}$	$0,0171 \pm 5.10^{-4}$	$0,0899 \pm 3.10^{-3}$	$0,0629 \pm 4.10^{-4}$

**Tableau 3-6 : concentrations (en mol/L) des différents composés dans une solution de Sinesto B avant et après trempage d'échantillons traités (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40slm, mode « en rotation ») ou non traités**

On peut constater que les concentrations de tous les composés après trempage restent égales aux concentrations avant trempage, et ce quelque soit l'échantillon trempé. On peut alors en conclure que la solution de Sinesto B est absorbée de façon homogène dans l'échantillon, qu'il soit traité ou non traité.

A partir de ce résultat, il est possible de déterminer les quantités (en moles) de chaque composé chimique absorbé et le dosage des solutions de lessivage permet alors de définir les quantités de produit « fixé » dans le bois.

Les figures 3-26 et 3-27 présentent les courbes de lessivage du chlorure de triméthylcocoammonium (par dosage des chlorures) et du borax pour un échantillon traité (E=162 kJ) et un échantillon non traité.



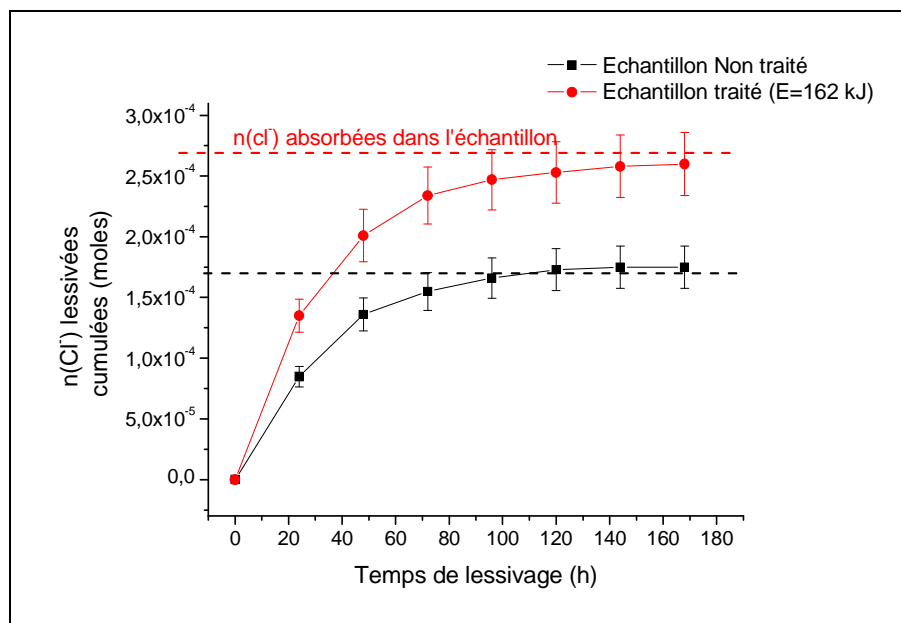


Figure 3-26 : courbe de lessivage du chlorure de triméthylcocoammonium pour un échantillon non traité et un échantillon traité à une énergie de 162 kJ (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40slm, mode « en rotation »)

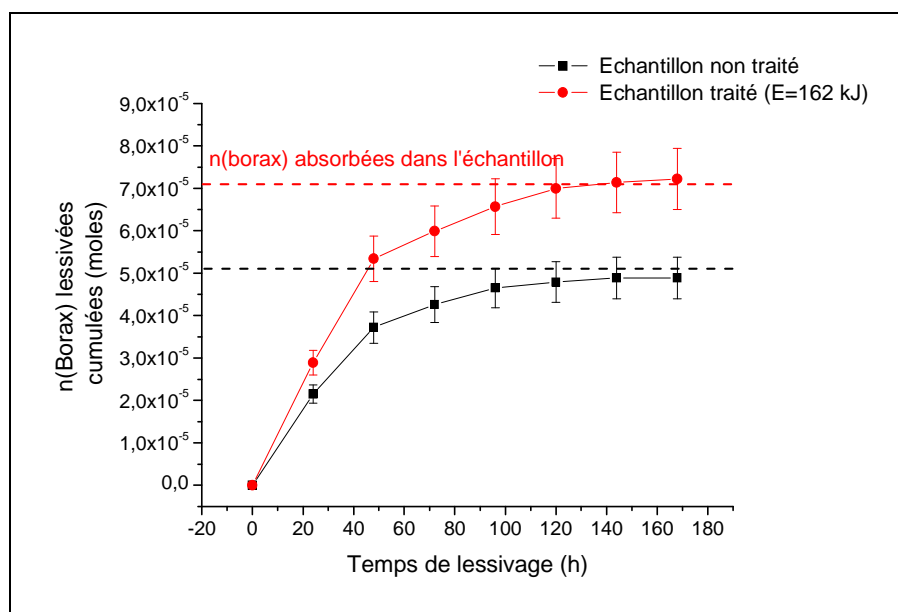


Figure 3-27 : courbe de lessivage du borax pour un échantillon non traité et un échantillon traité à une énergie de 162 kJ (réacteur S60, N<sub>2</sub>, P=900W, r<sub>c</sub>=1, Q=40slm, mode « en rotation »)

On peut remarquer que les courbes de lessivage du triméthylcocoammonium et du borax ont la même allure. La majorité du lessivage a lieu au cours des premières 48h. Après environ 120h, il semble que la quasi-totalité des composés qui avaient été absorbés soient totalement lessivés. Par ailleurs, même si les échantillons traités absorbent plus de produits, le lessivage de celui-ci est tout aussi rapide.

Ces résultats montrent donc que le Sinesto B n'est pas fixé dans le bois et qu'après 5 jours de trempage dans l'eau, la totalité du produit qui avait été absorbée est déjà lessivée.

### ***III-3-3 Modification de l'efficacité antifongique : tests de mise en culture des échantillons traités***

#### *III-3-3-1 Protocole*

Les résultats présentés dans les parties précédentes ont permis de démontrer que le traitement du bois par la post-décharge permettait d'améliorer les affinités entre le Sinesto B et le bois. Suite au trempage des échantillons dans le produit antifongique, ceux-ci contiennent donc des quantités de produit plus importantes si l'échantillon a subi en amont un traitement par la post-décharge. Toutefois, il semblerait que même si le produit est absorbé en plus grande quantité, il est toujours autant susceptible au lessivage et n'est pas mieux retenu dans le bois. Une campagne d'essais permettant de voir si le traitement plasma antérieur au trempage dans le Sinesto B entraînait une amélioration de la durabilité du bois vis-à-vis d'attaques fongiques a tout de même été entreprise<sup>17</sup>.

Afin de déterminer les facteurs influents et leurs interactions, et de balayer au maximum la plage de paramètres expérimentaux accessibles, un plan d'expérience a été mis au point<sup>18</sup> et est présenté en annexe 4 (p.255).

Les traitements ont été réalisés avec le réacteur S60, en configuration « rideau » et en défilé grâce à l'utilisation du tapis roulant. Nous avons utilisé un plan fractionnaire à 5 facteurs comprenant donc 16+1 expériences. Les facteurs étudiés sont :

- le rapport cyclique  $r_c$
- l'énergie injectée  $E$
- le débit de gaz  $Q$
- la composition du gaz (%  $N_2/O_2$ )
- la fréquence de hachage  $f_c$

---

<sup>17</sup> Campagne d'essais réalisés en collaboration avec l'Institut du Pin - USBB à Bordeaux, partenaires du programme ANR PlasmaPal.

<sup>18</sup> Mise en place du plan d'expérience en collaboration avec Mme G. Lespes, IPREM-LCABIE.

La puissance injectée ( $P=900W$ ) ainsi que la distance entre la sortie du réacteur et l'échantillon ( $d=1cm$ ) sont restées constantes pour toute l'étude.

Les échantillons sont issus de planches fraîchement découpées (bois vert :  $H=80\%$ ) et mesurent  $22 \times 50 \times 100$  mm. Pour chaque expérience, 5 échantillons ont été traités et pour la totalité des expériences, deux lots de bois ont été utilisés.

Suite au traitement, les échantillons sont trempés une minute dans une solution de Sinesto B diluée à 6% puis égouttés pendant une minute. Après la phase de séchage, les échantillons sont placés dans des récipients remplis d'eau puis envoyés à l'Institut du Pin à Bordeaux (Partenaire du programme ANR PlasmaPal). Après réception des échantillons à Bordeaux, l'eau de lessivage a été changée chaque jour pendant dix jours.

Après cette étape de lessivage, les échantillons ont été placés à proximité d'échantillons contaminés par des champignons dans des enceintes thermostatées pour la mise en culture. Chaque semaine, la contamination des échantillons est évaluée de façon qualitative par un examen visuel selon la cotation suivante :

- 0 : Pas de développement de champignon visible à l'œil nu
- 1 : Développement très faible (colonies dispersées)
- 2 : Développement faible couvrant moins de 25% de la surface
- 3 : Développement moyen couvrant 25 à 50% de la surface
- 4 : Développement abondant couvrant plus de 50% de la surface

La valeur moyenne de la cotation déterminée pour une expérience, à un temps donné, constitue la réponse du plan d'expérience.

Les témoins sont des échantillons non traités par la post-décharge mais trempés dans le Sinesto B et lessivés de la même façon que pour les autres échantillons.

### *III-3-3-2 Résultats*

Les résultats apportés par ce plan d'expérience ont été peu convaincants. En effet, un manque de reproductibilité, pour cinq échantillons d'une même expérience a été observé et l'exploitation du plan d'expérience, selon une approche classique n'a pas pu être réalisée. Les disparités observées sont dues en grande partie à l'hétérogénéité du matériau ainsi qu'au

protocole de mise en culture des échantillons. En effet, les échantillons ont simplement été placés à proximité d'échantillons contaminés (par différentes souches dont la nature n'est pas maîtrisée). Afin de contrôler au mieux la méthode de contamination, il aurait été préférable d'utiliser un bouillon de culture de champignon de concentration connue et identique pour toutes les séries de traitement.

La moyenne des cotations effectuées sur les cinq échantillons d'une même expérience a toutefois été calculée et observée en fonction du temps pour les différentes expériences (cf. figure 3-28).

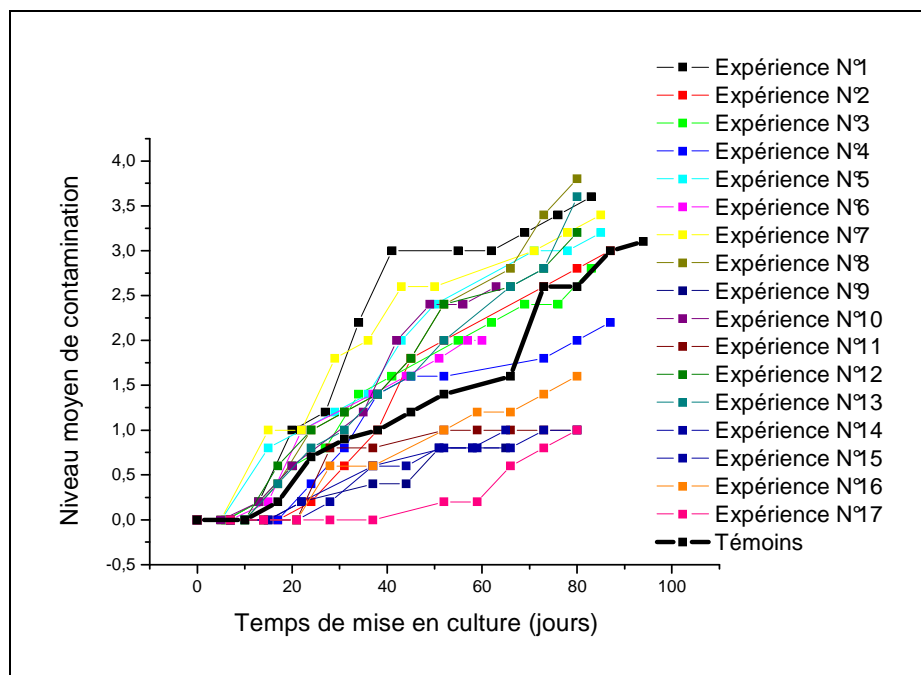


Figure 3-28 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture

Il peut être constaté que certaines séries d'échantillons sont, en moyenne, plus contaminées que les témoins, d'autres moins. On peut alors penser qu'éventuellement, certains traitements auraient permis de retarder la contamination et donc d'améliorer les propriétés antifongiques du bois.

Afin de voir si les différences de contamination, vis-à-vis des témoins pouvait être dues à l'un des paramètres en particulier, les niveaux moyens de contamination en fonction du temps pour les différentes expériences ont été retracés en faisant la distinction entre les

niveaux (+1) et (-1) de chacun des facteurs. Les résultats obtenus sont présentés en annexe 4 (p.255) et ne permettent pas de conclure sur l'influence d'un paramètre plutôt qu'un autre. En revanche, nous avons retracé les courbes de la figure 3-28 en distinguant les expériences réalisées avec les 2 lots de bois distincts (lot N°1 et lot N°2). Les résultats sont présentés sur la figure 3-29.

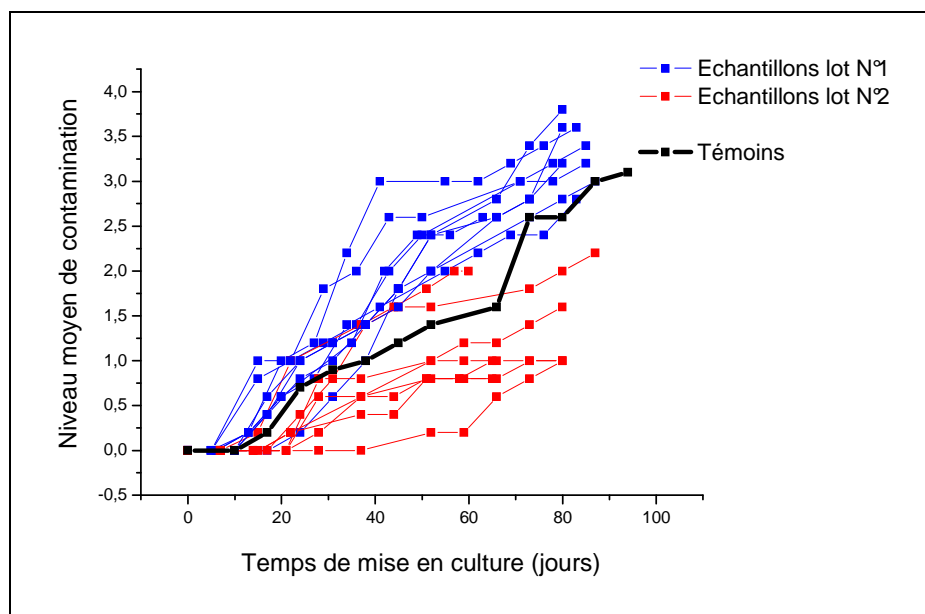


Figure 3-29 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les lots de bois N°1 et N°2

La figure 3-29 montre clairement que les différences de contamination moyenne observées sont dues au lot de bois utilisé pour les traitements et non aux paramètres de traitement plasma utilisés pour chaque expérience.

Le plan d'expérience n'a donc pas permis de déterminer l'influence des facteurs et de leurs interactions sur l'efficacité du traitement. Il semblerait que ce type de traitement ne soit pas approprié pour protéger efficacement le bois. Par ailleurs, l'étude a permis de confirmer que des tests de mise en culture pour quantifier l'efficacité antifongique d'un traitement doivent être réalisés de façon très contrôlée et que le bois lui-même (son origine, la période à laquelle il a été coupé, ou encore ses conditions de stockage, son histoire,...) constitue un des paramètres les plus influents sur sa propre contamination par les champignons.

### **III.4 Conclusion**

Cette partie a permis de démontrer que le traitement par la post-décharge d'échantillons de pin maritime pouvait conduire à une amélioration des affinités entre le bois et le Sinesto B, produit antifongique utilisé dans l'industrie. Ainsi, le traitement par plasma en amont du trempage donne la possibilité d'augmenter les quantités de produits absorbés dans l'échantillon. Cependant, le produit antifongique n'est pas fixé dans le bois et est donc facilement lessivé par l'eau. Par conséquent, l'efficacité antifongique n'est pas améliorée.

Il semble donc que pour accroître la durée d'efficacité antifongique d'un traitement, une fixation des molécules chimiques fongicides soit nécessaire. Cette approche constitue l'objectif de la partie qui suit.

## **IV. ETUDE PREVENTIVE : FIXATION DE MOLECULES ANTIFONGIQUES SUR LA CELLULOSE ET SUR LE BOIS**

### **IV.1 Introduction**

Les parties précédentes nous ont permis de montrer que le traitement du bois par la post-décharge conduisait à des modifications de surface permettant d'améliorer l'absorption d'un produit antifongique industriel (le Sinesto B) dans le bois. Toutefois, même si ce produit est absorbé, dans aucun des cas étudiés sa rétention dans le matériau n'a pu être mise en évidence. Le produit semble être rapidement lessivé dans l'eau, et le bois n'est alors pas efficacement protégé.

Afin de garantir une protection contre les champignons efficace sur le long terme, il semblerait que la solution réside en une fixation par liaison covalente d'une molécule possédant des propriétés antifongiques sur le bois. La molécule de la famille des ammoniums quaternaires contenue dans le Sinesto B (principe actif majeur) est une molécule saturée : toutes les liaisons sont satisfaites et il n'y a donc pas de site disponible pour un éventuel greffage sur le bois.

Nous avons donc envisagé le greffage d'autres molécules contenant également des ammoniums quaternaires mais aussi un site disponible pour le greffage (groupement époxyde). L'objectif de cette partie est donc de déterminer d'une part si le greffage de ces molécules sur le bois est possible et d'autre part si un traitement par la post-décharge peut permettre d'améliorer la cinétique de la réaction de greffage. Certains des résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une communication orale dans un congrès [1].

## IV.2 Données bibliographiques

### *IV-2-1 Mécanisme d'action des sels d'ammoniums quaternaires sur les champignons*

Les sels d'ammoniums quaternaires sont couramment désignés dans la littérature par l'abréviation Anglo-Saxonne QAC (Quaternary Ammonium Compounds). Il s'agit de composés constitués d'un atome d'azote lié à 4 groupements alkyles ( $N^+R_4$ ) et d'un contre-ion. Les QAC utilisés pour la préservation du bois contiennent en général une chaîne alkyle grasse comportant au moins 8 atomes de carbone, les 3 autres groupements alkyle étant variables (groupements méthyle, éthyle,...). Le contre-ion est généralement un chlorure  $Cl^-$  ou un bromure  $Br^-$ .

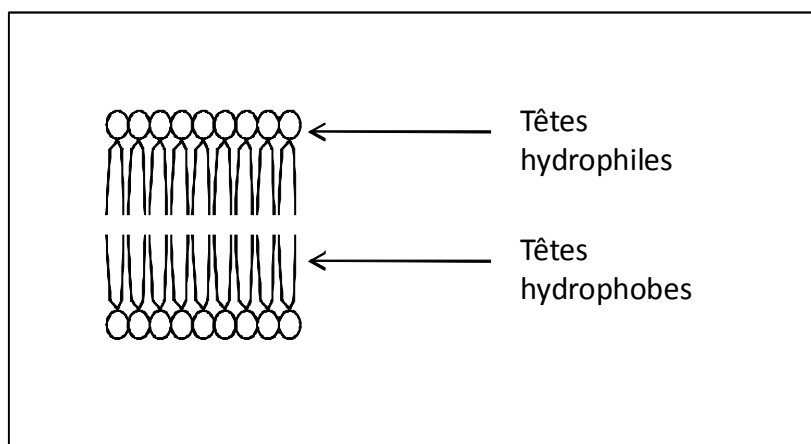
Ces composés sont de très bons candidats au remplacement des produits très polluants utilisés pour la préservation du bois comme le pentachlorophénol et les CCA (cuivre, chrome, arsenic), car ils sont peu toxiques et présentent un large spectre biocide, en particulier lorsque la chaîne alkyle contient entre 8 et 14 atomes de carbone. Les recherches sur le pouvoir fongicide des QAC et leurs interactions avec les composants lignocellulosiques du bois se sont donc amplifiées au cours des dernières décennies [24-28].

Toutefois, malgré l'abondance des différents composés testés, la majorité des connaissances dans ce domaine ne repose principalement que sur des résultats empiriques, et la compréhension des mécanismes régissant l'efficacité d'un produit par rapport à un autre est encore peu maîtrisée [26].

Selon certains auteurs, les QAC seraient adsorbés sur le bois et se « fixeraient » par des mécanismes d'échange de cations. Toutefois, les études réalisées montrent que les produits ont en général une faible résistance au lessivage et ne peuvent être utilisés que pour des applications hors contact du sol [25,28].

Le mécanisme d'action des QAC est peu décrit dans la littérature. Toutefois, certains éléments peuvent permettre de comprendre comment ces composés peuvent tuer le champignon. Les QAC causeraient la mort de la cellule microbienne par une destruction de l'intégrité de la membrane [24,29]. En effet, ces composés contiennent un groupement cationique ( $N^+$ ) ainsi qu'une longue chaîne carbonée hydrophobe. Il s'agit donc de molécules à caractère tensioactif. Le groupement cationique serait capable de former une liaison avec certains sites anioniques présents en surface de la paroi cellulaire [30]. Ensuite, le caractère tensioactif permettrait à la molécule de diffuser au travers de la paroi cellulaire et d'interagir avec les composants de la membrane cytoplasmique [31]. En effet, dans les cellules

fongiques, le noyau est entouré par une membrane cytoplasmique qui assure l'intégrité spatiale de la cellule. Il s'agit d'un milieu aqueux contenant des phospholipides, molécules amphiphiles possédant une tête hydrophile et deux têtes hydrophobes. Leur structure leur permet de s'assembler en bi-couche au sein de la membrane cytoplasmique comme schématisé sur la figure 3-30.



**Figure 3-30 : schématisation de l'organisation en « bi-couche » des phospholipides de la membrane cytoplasmique des champignons**

Ainsi, les QAC, possédant également une tête hydrophile et une tête hydrophobe pourraient s'insérer entre ces phospholipides, et ainsi conduire à une désorganisation et un effondrement de la structure cellulaire des champignons provoquant leur mort [29,31].

La compréhension de ce mécanisme d'action permet donc d'expliquer la nécessité de la présence d'une longue chaîne alkyle dans la molécule pour qu'elle possède des propriétés biocides.

#### ***IV-2-2 Greffage sur le bois***

Nous avons vu au chapitre 1 que la modification chimique, par formation de liaisons covalentes entre les composants de la paroi cellulaire du bois et un réactif chimique, pouvait être envisagée pour sa préservation.

Rowell [32] consacre dans son livre un chapitre entier au greffage de molécules chimiques sur le bois. Il y présente les réactifs les plus souvent utilisés ainsi que les propriétés recherchées. Dans la majorité des cas, le greffage consiste à remplacer les sites hydrophiles (groupements hydroxyles) par des molécules hydrophobes afin de limiter la reprise en



humidité du bois et ainsi éviter les variations dimensionnelles du matériau et sa contamination par les agents contaminants nécessitant de l'humidité pour se développer. En revanche, même si les modifications présentées peuvent dans certains cas être considérées comme des traitements de préservation (prévenant la contamination par les microorganismes), aucune référence à un greffage de molécules aux propriétés fongicides n'est faite. Nous n'avons par ailleurs trouvé aucune publication faisant état d'un tel procédé pour améliorer la durabilité d'un traitement préventif.

En outre, Rowell rappelle dans cet ouvrage les principaux éléments à prendre en considération lorsque l'on envisage une réaction de greffage sur le bois, et que nous allons ici énoncer.

Les mécanismes de greffage les plus étudiés reposent sur la substitution des groupements hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses. Quelques sites insaturés de la structure de la lignine peuvent également être utilisés pour former une liaison covalente avec un réactif chimique mais ce cas est peu courant et ne fait pas l'objet de ce qui est présenté dans ce qui suit.

Tout d'abord, il est important de rappeler, même si cela peut sembler évident, que la molécule que l'on cherche à greffer doit contenir un groupe fonctionnel capable de réagir avec le groupement hydroxyle. L'accessibilité des molécules chimiques à greffer vers les groupements hydroxyle est également d'une importance majeure. Pour accroître cette accessibilité, la molécule doit être capable de faire « gonfler » la structure du bois. Si elle ne répond pas à ce critère, alors un autre composant peut être ajouté pour aider à la pénétration de la molécule dans la structure du matériau.

Les réactions de greffage en milieu alcalin sont ainsi très fréquentes : les composés basiques permettent de faire gonfler les composants de la paroi cellulaire et sont par ailleurs, en général, de très bons catalyseurs pour les réactions envisagées.

Rowell souligne également l'importance des conditions expérimentales nécessaires à la réaction. En effet, si le temps de réaction est long, alors la température ne doit pas être trop élevée de façon à éviter la dégradation des fibres lignocellulosiques. Ainsi, il est conseillé de ne pas dépasser des températures de l'ordre de 120°C, sauf si le temps de réaction nécessaire est extrêmement court [33].

Par ailleurs, il est signalé que la nature de la liaison chimique covalente formée est un critère important à prendre en considération. Pour que le greffage soit permanent, cette liaison

doit présenter une forte stabilité, pour résister aux éléments externes, particulièrement si le matériau est utilisé en extérieur. Les principales liaisons pouvant être formées sont de type éthers, acétals ou esters. La liaison éther est la plus souhaitable car elle présente une meilleure stabilité que les liaisons glycosidiques formées entre les différents sucres constituant la paroi cellulaire. Ainsi, ce type de greffage garantira une bonne fixation de la molécule pour la durée de vie de l'ouvrage.

#### *IV-2-3 Greffage sur la cellulose*

Comme nous venons de le voir, les principales réactions de greffage sur le bois se font par substitution des groupements hydroxyles de la paroi cellulaire, qui sont présents sur la cellulose et les hémicelluloses. Afin d'étudier l'influence de l'exposition à la post-décharge sur la réaction de greffage envisagée, nous avons choisi de travailler en premier abord sur de la cellulose, afin de travailler avec un matériau « modèle » et homogène, et ainsi faciliter la caractérisation.

Nous décrivons donc ici quelques éléments relatifs à la réactivité de la cellulose et l'accessibilité des groupements hydroxyles qui dépend fortement de sa cristallinité. En effet, plus les chaînes de cellulose sont ordonnées, plus les groupements hydroxyles ont de chance d'être impliqués dans des liaisons hydrogène, ce qui entraîne donc une décroissance du nombre de sites accessibles. Ainsi, on considère que dans la cellulose cristalline, seuls les groupements hydroxyle présents en surface sont accessibles. En revanche, si les chaînes de celluloses sont peu ordonnées (cellulose amorphe), alors les liaisons hydrogène sont moins nombreuses et les groupements hydroxyles sont donc majoritairement disponibles pour le greffage [32,34].

Certaines études ont permis de classer la réactivité et disponibilité des différents groupements hydroxyles de la cellulose, dénommés OH(2), OH(3) et OH(6) en fonction de la position du carbone auquel ils sont liés (cf figure 3-31).

Ainsi, les groupements OH(2) présentent une disponibilité quasi-totale car ils sont impliqués dans peu de liaisons hydrogène. En revanche, les groupements OH(3), sont très peu réactifs et leur accessibilité s'approche de 0 dans le cas d'une cellulose très cristalline. Les OH(6), quant à eux, présentent une réactivité intermédiaire [34, 35].

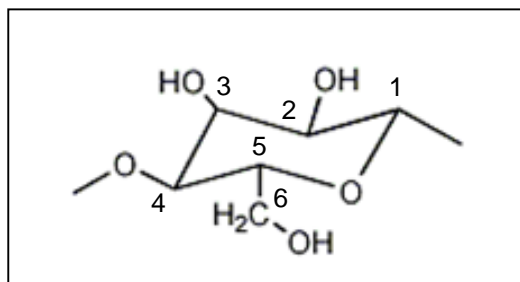


Figure 3-31 : numérotation des carbones de l'unité de glucose

Par ailleurs, l'accessibilité des groupements hydroxyles dépend également du milieu dans lequel la cellulose est dispersée. En effet, si le milieu dispersif permet de faire gonfler la cellulose, alors les sites disponibles pour le greffage seront plus facilement accessibles.

Le milieu le plus utilisé pour entraîner un gonflement de la cellulose est la soude (hydroxyde de sodium). Les molécules de soude pénètrent entre les chaînes de cellulose et entraînent une rupture des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires en interagissant chimiquement avec les groupements hydroxyles. Les chaînes de cellulose sont ainsi plus espacées les unes des autres la molécule à greffer peut donc accéder plus facilement aux sites réactifs [36, 37].

### IV.3 Détails expérimentaux

#### IV-3-1 Molécules à greffer

Comme nous l'avons déjà signalé, l'objectif de notre étude est de substituer les groupements hydroxyles de la cellulose et du bois par une molécule fongicide de la famille des ammoniums quaternaires. Nous allons ici décrire les molécules choisies pour réaliser le greffage et présenter l'étude de leur pouvoir fongicide.

##### IV-3-1-1 Le chlorure de glycidyltriméthylammonium (GTAC)

La première molécule choisie pour l'étude est le chlorure de glycidyl triméthylammonium (GTAC) dont la formule chimique est représentée sur la figure 3-32. Cette molécule a été choisie en premier lieu car il s'agit d'une part d'un composé de la famille des ammoniums quaternaires qui contient un groupement époxyde, pouvant réagir avec les groupements hydroxyle du bois et de la cellulose [33,38]. D'autre part, plusieurs références font objet de son greffage sur la cellulose [39,40] ou sur des polymères naturels tels que le chitosane ou l'amidon [41-46]. Par ailleurs, le GTAC est disponible dans le commerce et il est donc possible de s'en procurer facilement.

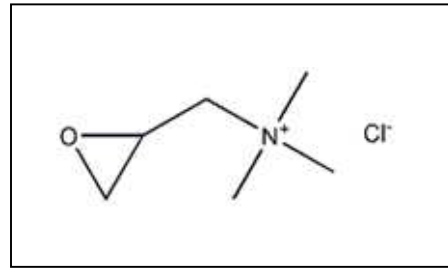


Figure 3-32 : Formule chimique du GTAC

Dans toutes les références énoncées précédemment, la réaction de greffage du GTAC est réalisée par substitution des groupements hydroxyles des chaînes de polymère, en présence de soude. Comme nous l'avons déjà précisé, le rôle de la soude est de faire gonfler la cellulose pour faciliter l'accès de la molécule au groupement hydroxyles. Elle sert également à activer la réaction, en favorisant l'ouverture de l'époxyde et en éliminant un proton du groupement hydroxyle visé pour former un ion alcoolate [41,45]. A partir de ces éléments bibliographiques, le mécanisme de greffage du GTAC sur la cellulose est représenté sur la figure 3-33.

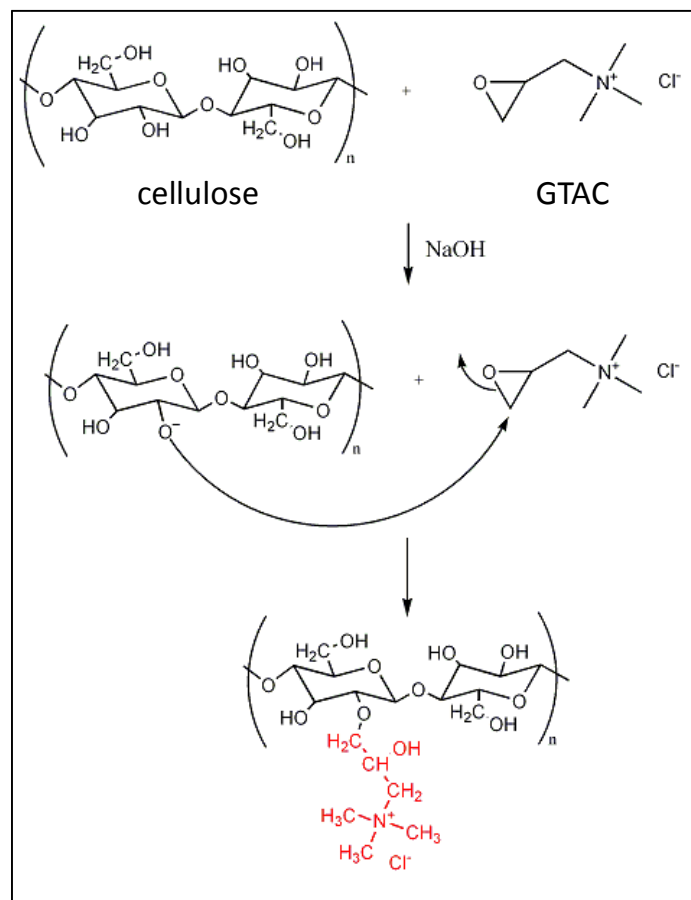


Figure 3-33 : mécanisme de greffage du GTAC sur la cellulose

*IV-3-1-2 Le chlorure de glycidyl diméthyl dodécyl ammonium (GDDAC)*

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les QAC utilisés comme produit de préservation contiennent tous une chaîne alkyle comprenant au minimum 8 atomes de carbone. Ce n'est pas le cas du GTAC et nous avons donc souhaité travailler également avec un QAC comprenant à la fois un groupement époxyde pour permettre la réaction de greffage et une longue chaîne carbonée pour améliorer les propriétés fongicides de la molécule. Comme aucune molécule disponible dans le commerce ne possédait les caractéristiques recherchées, nous avons entrepris de synthétiser nous-mêmes cette molécule<sup>19</sup>.

Selon la littérature, pour que la molécule présente le plus large spectre biocide, elle doit contenir une chaîne alkyle comprenant entre 8 et 14 carbones. Nous avons donc opté pour la synthèse du chlorure de glycidyl diméthyl dodécyl ammonium (GDDAC), contenant une chaîne alkyle de 12 carbones.

Pour réaliser la synthèse de cette molécule, nous nous sommes appuyés sur des travaux relatant la synthèse du GTAC à partir d'une réaction de substitution nucléophile de l'épichlorhydrine sur une amine tertiaire, la triméthylamine [47,48]. Pour obtenir le GDDAC nous avons donc choisi de faire réagir l'épichlorhydrine avec la diméthyl dodécylamine, comme schématisé sur la figure 3-34.

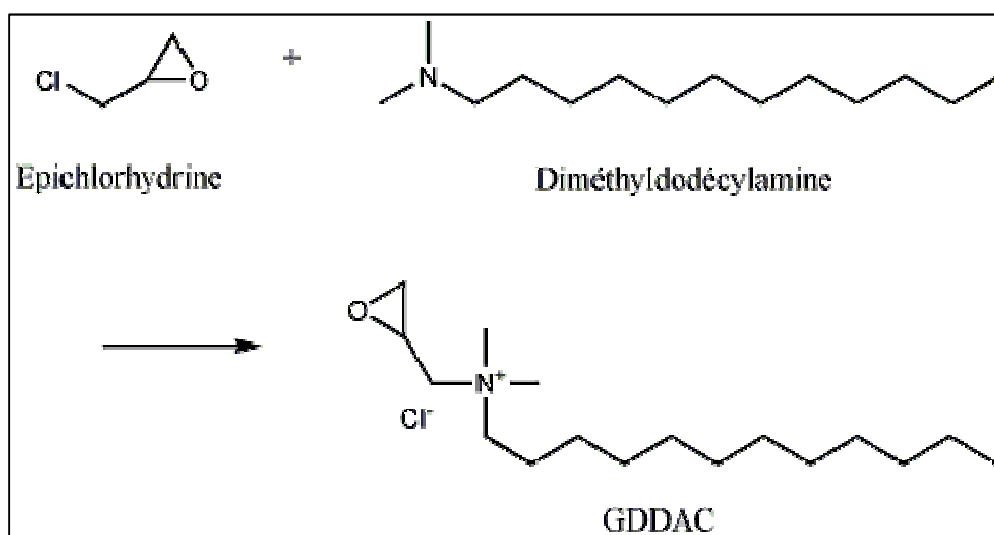


Figure 3-34 : Réaction envisagée pour la synthèse du GDDAC

<sup>19</sup> Travaux réalisés en collaboration avec J. Desbrières (IPREM – EPCP) et avec l'aide de M. Holeman et A. Castetbon (IPREM – LCABIE)

De nombreux essais de synthèse ont été réalisés et nous ont permis d'obtenir un composé solide, blanc, soluble dans l'eau et tensioactif, comme attendu. Toutefois, les analyses par RMN, présentées en annexe 5 (p.261), nous ont permis de constater que la molécule obtenue ne correspondait pas à celle escomptée. En effet, dans tous les cas, la molécule formée était au final du chlorure de (3-hydroxy-1-propényl) dimethyldodécylammonium (HDDAC) car le groupement époxyde du GDDAC s'ouvre et donne lieu à la formation d'un alcène comme schématisé sur la figure 3-35.

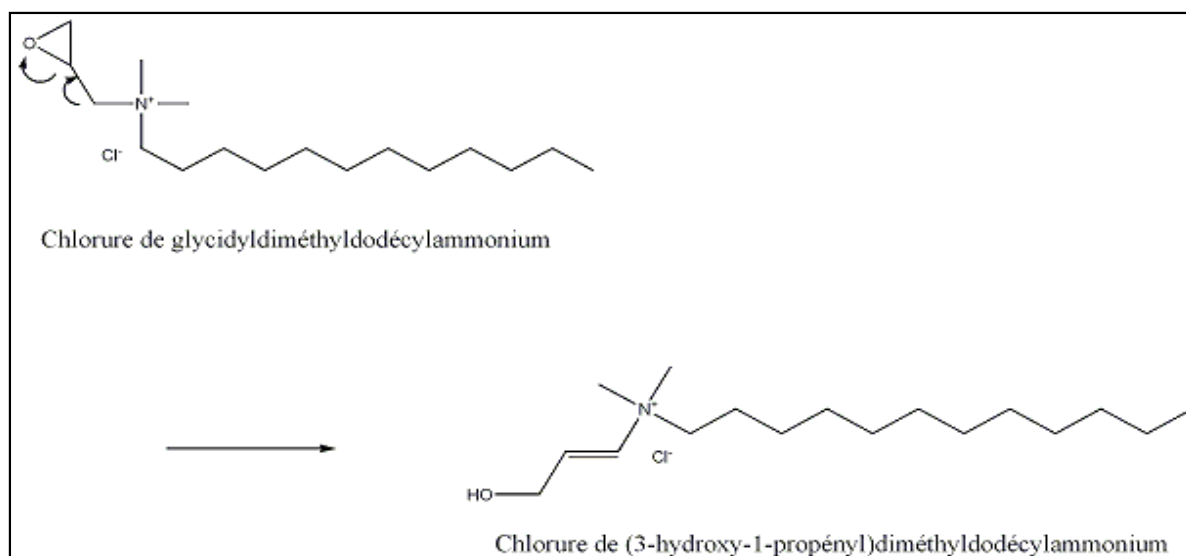


Figure 3-35 : réaction d'ouverture du groupement époxyde du GDDAC conduisant à la formation du HDDAC

Ainsi, malgré tous les essais réalisés (dans différents solvants, à différentes températures, en introduisant les réactifs en différentes proportions), nous ne sommes pas parvenus à synthétiser le GDDAC par réaction entre l'épichlorhydrine et la diméthyl dodécylamine. Une autre voie d'obtention de la molécule a donc dû être envisagée. Pour cela, nous avons choisi d'essayer de réaliser une époxydation à partir d'une molécule commerciale vendue sous le nom de Quab 342 par la société *Quab Chemicals*. Le Quab 342 est du chlorure de (3-chloro-2-hydroxypropyl) diméthyl dodécyl ammonium et par ajout de soude, une époxydation du groupement chlorohydrine peut-être obtenue [41,42], comme schématisé sur la figure 3-36.

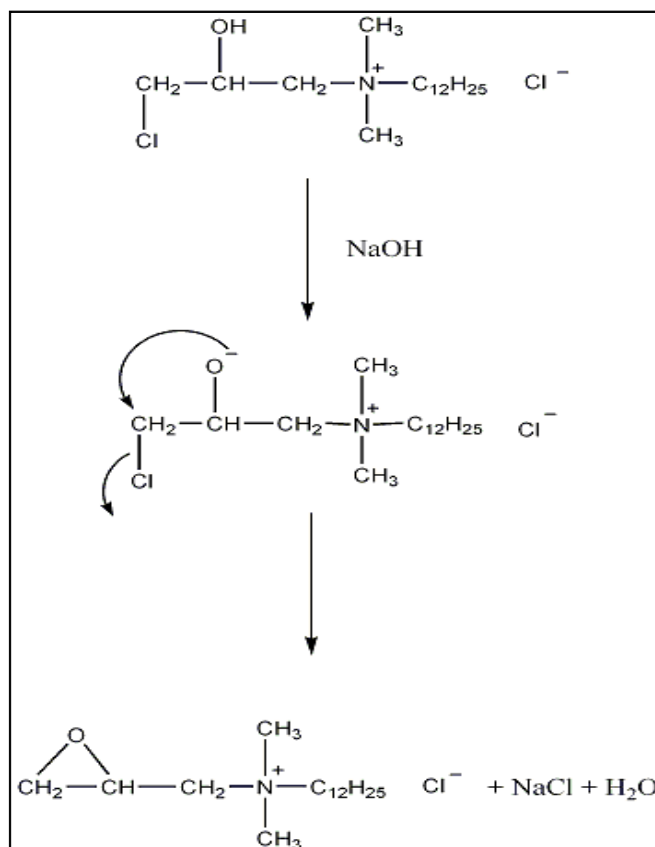


Figure 3-36 : réaction d'époxydation du quab342 par la soude

Les analyses RMN réalisées sur le produit obtenu<sup>20</sup> ont permis de confirmer qu'il s'agissait bien du GDDAC et sont présentées en annexe 5 (p.261).

#### IV-3-1-3 Etude du pouvoir fongicide du GTAC et du GDDAC

Afin de déterminer le pouvoir fongicide des QAC utilisés, des essais microbiologiques ont été réalisés. Deux méthodes ont été utilisées<sup>21</sup> :

- Antibiogrammes : une culture de champignons (*Aureobasidium pullulans*) en suspension estensemencée sur milieu gélosé dans une boîte de Pétri. Des disques d'antibiotiques sont imbibés de la solution dont on souhaite déterminer le pouvoir fongicide puis placés sur le milieu gélosé et l'ensemble est incubé pendant 5 jours à 24°C. Suite à la période d'incubation, les microorganismes se développent et un halo d'inhibition peut en général être observé autour du disque imbibé. Le diamètre de ce halo d'inhibition permet de quantifier le pouvoir fongicide de la solution.




<sup>20</sup> Analyses réalisées par A. Khoukh, (IPREM - EPCP)

<sup>21</sup> Essais réalisés par C. Leclaire, LRMH, Champs-Sur-Marne

- Mise en culture d'échantillons de bois : des morceaux de bois sont trempés une minute dans la solution à étudier. Après égouttage et séchage, ils sontensemencés par une culture de champignon (*Aureobasidium pullulans*) en suspension, la quantité de spores déposées sur un échantillon étant maîtrisée. Ils sont ensuite placés dans une cave, où la température et l'humidité relative sont stables, pour la mise en culture.




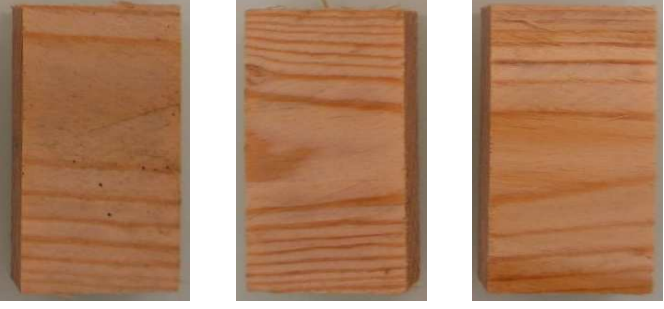
*Remarque : les échantillons ici ne sont pas lessivés avant mise en culture. L'objectif n'est pas de tester une fixation du produit mais uniquement son pouvoir fongicide.*

Différentes concentrations de solutions de GTAC et GDDAC ont été testées et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le Sinesto B qui sert de produit de référence. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans les tableaux 3-7 et 3-8.

GTAC					
Concentration (mol/L)	0,2	0,1	0,05	0,025	0,01
GDDAC					
Concentration (mol/L)	0,2	0,1	0,05	0,025	0,01
Sinesto B					
Concentration (%)	12	6	3	1,5	0,75

**Tableau 3-7 : photos des antibiogrammes réalisés à partir du GTAC, du GDDAC et du Sinesto B à différentes concentrations (soucheensemencée : *Aureobasidium pullulans*)**



<p>Echantillons témoins</p>	
<p>Echantillons trempés dans une solution de GTAC (0,1 mol/L)</p>	
<p>Echantillons trempés dans une solution de GDDAC (0,1 mol/L)</p>	
<p>Echantillons trempés dans une solution de Sinesto B (12%)</p>	

**Tableau 3-7 : photos des échantillons de bois témoins et trempés dans les différentes solutions étudiées après ensemencement par une souche d'*Aureobasidium pullulans* et incubation à la cave pendant 22 jours**

On peut remarquer que le GTAC ne présente pas un bon pouvoir fongicide. En revanche, le GDDAC est très efficace, même pour de faibles concentrations. Ces résultats confirment la nécessité de la présence d'une longue chaîne alkyle dans la molécule.

*Remarque : même si l'on a constaté que le GTAC ne présentait qu'un très faible pouvoir fongicide, une grande partie des essais de greffage a été réalisée avec cette molécule. En effet, l'obtention du GDDAC n'a pas été aisée, et en attendant de parvenir à le synthétiser, les tests étaient réalisés avec le GTAC. L'idée était de définir l'influence des paramètres expérimentaux sur la réaction de greffage, dont le mécanisme est identique que l'on utilise le GTAC ou le GDDAC.*

#### **IV-3-2 Substrats étudiés**

Comme nous l'avons déjà souligné, les essais de greffage ont été réalisés, en premier lieu, sur de la poudre de cellulose commerciale (cellulose Avicel PH 101, *Sigma-Aldrich*), issue de linters de coton.

Par la suite, des essais ont été réalisés sur de la sciure de bois (issue de la découpe de planches de pin maritime à l'état vert de chez Beynel-Manustock et conservée au réfrigérateur).

*Remarque : il est important de préciser que la cellulose commerciale utilisée est microcristalline, et qu'elle ne présente donc pas les mêmes caractéristiques que la cellulose native contenue dans le bois, en particulier en ce qui concerne l'accessibilité des groupements hydroxyles.*

#### **IV-3-3 Protocoles expérimentaux**

##### *IV-3-3-1 Préparation des échantillons*

Les échantillons subissant un traitement sont des mélanges contenant :

- les substrats sur lesquels on souhaite greffer la molécule (cellulose ou sciure de bois)
- une solution de la molécule à greffer (GTAC ou GDDAC)
- une solution d'hydroxyde de sodium, nécessaire pour activer la réaction de greffage et accroître l'accessibilité des groupements hydroxyles

Les compositions des différents mélanges réalisés sont données dans le tableau 3-9.

Greffage du GTAC sur la cellulose	Greffage du GDDAC sur la cellulose	Greffage du GDDAC sur la sciure de bois
0,5 g de cellulose (H=7%) $n_{UAG}^*=2,9.10^{-3}$ mol	0,5 g de cellulose (H=7%) $n_{UAG}^*=2,9.10^{-3}$ mol	0,5 g de sciure de bois (H = 80-100%)
1,5 mL de GTAC (5,5 mol/L) $n_{GTAC}=8,25.10^{-3}$ mol	2 mL de GDDAC (1,05 mol/L) $n_{GDDAC}=2,1.10^{-3}$ mol	2 mL de GDDAC (1,05 mol/L) $n_{GDDAC}=2,1.10^{-3}$ mol
1 mL de NaOH (1 mol/L)	1 mL de NaOH (1 mol/L)	1 mL de NaOH (1 mol/L)

Tableau 3-9 : Composition des mélanges réalisés pour les traitements

(\* $n_{UAG}$  : nombre de moles d'unités anhydroglucose)

Les mélanges réalisés sont étalés dans le fond d'une boîte de Pétri en verre de 6 cm de diamètre qui sera exposée à la post-décharge.

#### IV-3-3-2 Traitements

Les traitements ont été réalisés avec le réacteur S60 et le réacteur LEGP-3 têtes en configuration « rideau de post-décharge ». La boîte de Pétri est placée sous le rideau de post-décharge (figure 3-37), la distance entre l'échantillon (surface du mélange) et la sortie du réacteur étant fixée à 1 cm. De façon à traiter toute la surface du mélange, le traitement est réalisé en défilé, à l'aide du tapis roulant et plusieurs passages de la boîte de Pétri, sous le rideau de post-décharge, peuvent être réalisés.

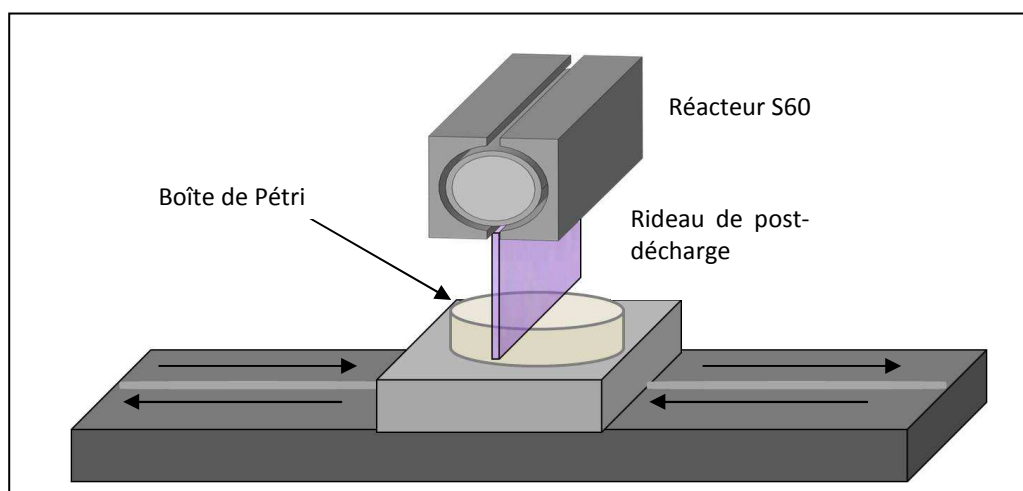


Figure 3-37 : représentation schématique du mode d'exposition de la boîte de pétri à la post-décharge (issue ici du réacteur S60)

La variation de plusieurs paramètres ayant été étudiée avec chacun des réacteurs, nous avons choisi, pour simplifier la lecture, de présenter les paramètres expérimentaux de traitement dans la partie qui suit, avec les résultats associés.

Nous tenons à rappeler ici que l'objectif de notre étude consiste d'une part à vérifier que le greffage de nos molécules sur la cellulose ou sur le bois est possible, mais nous souhaitons également évaluer, d'autre part, si l'exposition à la post-décharge peut jouer un rôle sur la cinétique de la réaction. Autrement dit, il nous semble important de vérifier que la mise en place d'un procédé de traitement « plasma » peut réellement être un atout pour l'application envisagée.

Or, comme nous l'avons déjà signalé, les températures mises en jeu dans la post-décharge varient en fonction des paramètres expérimentaux et ne sont pas négligeables. La température jouant un rôle essentiel dans la cinétique d'une réaction chimique, il nous a semblé important de pouvoir faire une distinction entre ce que nous appellerons l'effet température et l'effet des espèces actives sur la cinétique de réaction.

Ainsi, pour évaluer l'effet température, des traitements du mélange par simple chauffage ont également été réalisés et le paragraphe IV-4-1-1 présentera les résultats obtenus. Ensuite, pour chacun des traitements par exposition à la post-décharge, les taux de greffage obtenus seront comparés à ceux obtenus par simple chauffage du mélange.

#### *IV-3-3-3 Lessivage*

Suite au traitement, une étape de lessivage du substrat est nécessaire pour retirer tout le produit (GTAC ou GDDAC) qui n'a pas été greffé.

Pour la cellulose, le lessivage a été réalisé par centrifugations successives, en changeant l'eau de lessivage (par de l'eau distillée) entre chaque étape de centrifugation. Après huit rinçages, la solution de lessivage ne contient plus d'ions chlorures, et on peut donc conclure que la totalité du GTAC ou GDDAC qui ne s'est pas fixé sur la cellulose a bien été lessivée.

Pour la sciure de bois, la solution contenant le mélange est filtrée sur Büchner. La sciure est rincée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lessivage ne contiennent plus d'ions chlorure.

#### *IV-3-3-4 Détermination du taux de greffage*

Après lessivage, le nombre de moles d'ions chlorures fixés sur la cellulose ou la sciure de bois est déterminé par dosage potentiométrique au nitrate d'argent.

Ainsi, il est possible de définir les quantités de GTAC ou de GDDAC fixées sur les substrats. Pour la cellulose le taux de greffage est défini par calcul du degré de substitution (DS), correspondant au nombre de groupements hydroxyles substitués par unité anhydroglucose. Chaque unité comprenant 3 groupements hydroxyles disponibles, le degré de substitution est une grandeur comprise entre 0 et 3. Toutefois, le DS ne doit pas être trop élevé, car s'il dépasse une certaine valeur (entre 0,5 et 1), la cellulose peut devenir soluble dans l'eau.

Pour la sciure de bois, nous ne connaissons pas le nombre de groupements hydroxyles présents dans un échantillon. Nous avons donc défini le taux de greffage comme étant le nombre de moles de GDDAC greffé par gramme de sciure anhydre.

### **IV.4 Résultats de greffage**

*Remarque préliminaire : on utilise ici le terme de greffage bien que les moyens de caractérisation utilisés ne permettent pas de mettre en évidence la formation de la liaison éther entre la molécule à greffer et la chaîne cellulosique. Toutefois, le dosage des chlorures permet de déterminer les quantités de produit fixées, résistantes aux étapes successives de lessivage, ce qui est l'objectif recherché dans le cadre de l'application envisagée.*

*Par ailleurs, dans la littérature, il est admis que la réaction entre les groupements époxydes et la cellulose conduit bien à un greffage.*

#### **IV-4-1 Greffage du GTAC sur la cellulose**

##### *IV-4-1-1 Effet de la température*

Dans un premier temps, l'effet température a été évalué par chauffage du mélange à l'étuve. La figure 3-38 représente les degrés de substitution obtenus en fonction du temps et pour différentes températures (la température dans l'étuve est mesurée à l'aide d'un thermocouple).

Ces résultats permettent de confirmer qu'une augmentation de la température permet d'améliorer le greffage du GTAC sur la cellulose. On remarque par ailleurs qu'après 40 à 50 minutes, un plateau est atteint pour chacune des températures étudiées.

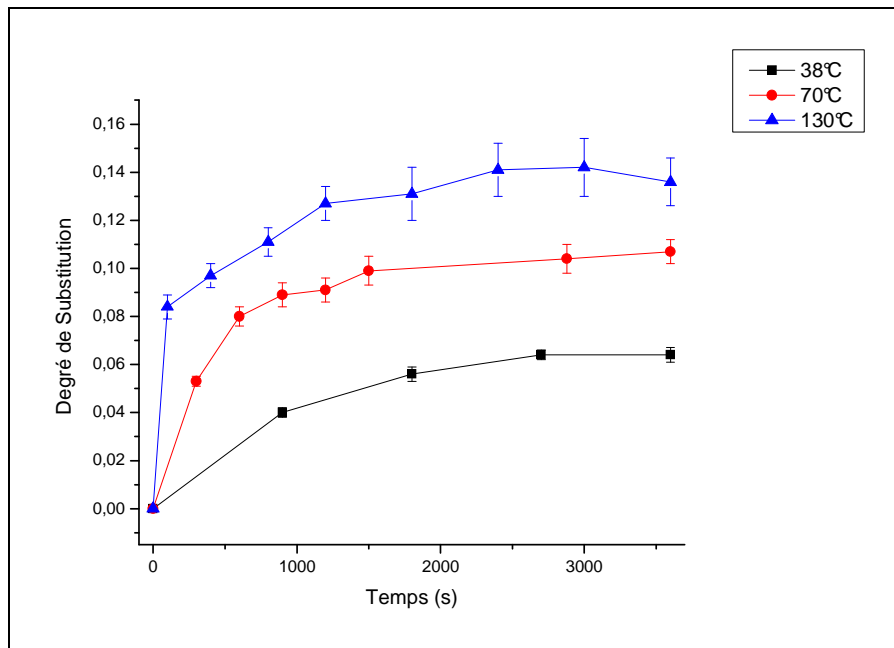


Figure 3-38 : degrés de substitution obtenus par chauffage du mélange à l'étuve en fonction du temps

On peut souligner ici que les valeurs de degrés de substitution obtenus sont relativement faibles par comparaison avec la quantité de GTAC introduite initialement ( $DS_{max} = \frac{n_{GTAC}}{n_{UAG}} = 3$ ). Toutefois, les ordres de grandeur des degrés de substitution sont comparables aux valeurs obtenues dans la littérature sous certaines conditions expérimentales [39, 41, 45].

Nous avons ensuite souhaité vérifier si l'effet température induit par un chauffage à l'étuve pouvait être comparable à l'effet température induit par une exposition à un rideau de gaz chaud, comme c'est le cas lors d'un traitement par post-décharge. Pour cela, le gaz a été chauffé en amont de son entrée dans le réacteur par l'intermédiaire d'un cordon chauffant placé autour du tuyau de gaz. Les mélanges ont été exposés au rideau de gaz chauffé, de la même façon qu'au cours d'un traitement par la post-décharge, c'est-à-dire en défilé.

Quatre passages de 5 minutes (la vitesse du tapis étant de 12 mm/min) ont été réalisés et les résultats de greffage obtenus ont été comparés aux résultats obtenus par chauffage à l'étuve pendant 20 minutes à différentes températures (figure 3-39).

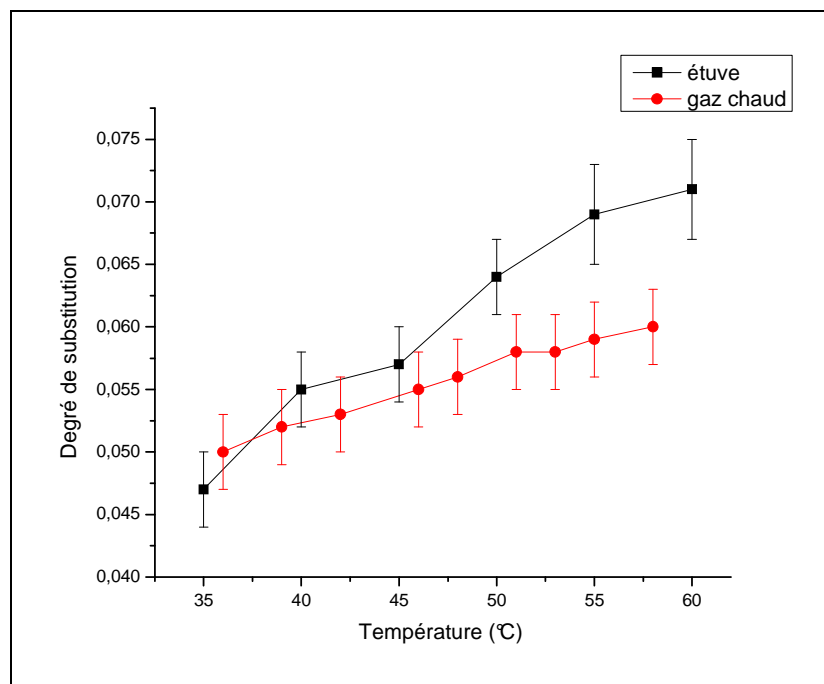


Figure 3-39 : comparaison des degrés de substitution obtenus par chauffage à l'étuve et par exposition, en défilé, au rideau de gaz chauffé ( $Q = 60 \text{ slm}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ )

Il peut être constaté que pour des températures inférieures à 45-48°C, le chauffage, qu'il soit réalisé à l'étuve ou par exposition au rideau de gaz conduit à l'obtention de résultats comparables. En revanche, pour des températures supérieures, le traitement à l'étuve permet d'obtenir des degrés de substitution plus importants.

On peut donc déduire ici que l'effet température n'est pas totalement comparable si le mélange est exposé au gaz chauffé à une certaine température ou s'il est placé à l'étuve à la même température. Ces différences sont certainement dues au fait que lorsque le mélange est placé à l'étuve, il est maintenu à température dans sa globalité pendant toute la durée du traitement. En revanche, si le mélange est exposé au rideau de gaz chauffé, en défilé, chaque point du mélange ne « voit » le gaz chaud que par intermittences.

Ainsi, afin de déterminer l'effet température induit au cours d'un traitement par la post-décharge, l'idéal serait de réaliser, en parallèle du traitement, une exposition de la boîte de Pétri au gaz chauffé, dans les mêmes conditions de débit, de température, et de défilement (vitesse du tapis et nombre de passages). Cependant, cette comparaison n'a pas été possible dans tous les cas car le système de chauffage du gaz par cordon chauffant ne nous permet de chauffer le gaz que jusqu'à des températures maximales de 58°C (pour un débit de 60slm) alors que les températures mises en jeu au cours des traitements peuvent atteindre 130°C.

#### IV-4-1-2 Traitements avec le réacteur S60

Pour les traitements réalisés avec le réacteur S60, nous avons fait varier le rapport cyclique et le temps de traitement (énergie injectée). Les traitements ont tous été réalisés dans l'azote, introduit dans le réacteur à un débit de 60 slm, et la puissance injectée est restée constante, à 900W.

Trois valeurs de rapport cyclique ont été étudiées : 0.1, 0.3 et 0.8. Pour chaque valeur de  $r_c$ , la vitesse du tapis a été ajustée, de façon à conserver une même énergie injectée pour un passage de l'échantillon sous la post-décharge.

Le tableau 3-10 présente les vitesses de tapis déterminées pour chaque rapport cyclique utilisé, ainsi que le temps de traitement et l'énergie injectée correspondants, pour un passage de l'échantillon. Les valeurs de température mesurée dans la post-décharge, pour chacun des rapports cycliques y sont également indiquées.

<b>Rapport cyclique</b>	<b>0.1</b>	<b>0.3</b>	<b>0.8</b>
Vitesse tapis (mm/min)	4	12	32
Temps pour 1 passage	15 min	5 min	1 min 52
Energie injectée (kJ)	81	81	81
Température (°C)	38	70	130

**Tableau 3-10 : vitesse de tapis, temps de traitement, énergie injectée et température mesurée dans la post-décharge pour chaque rapport cyclique utilisé**

La figure 3-40 présente les degrés de substitution obtenus, en fonction du temps de traitement, pour un rapport cyclique de 0,1. Comme nous l'avons signalé plus haut, les résultats sont comparés à ceux obtenus par exposition du mélange uniquement au gaz chauffé.



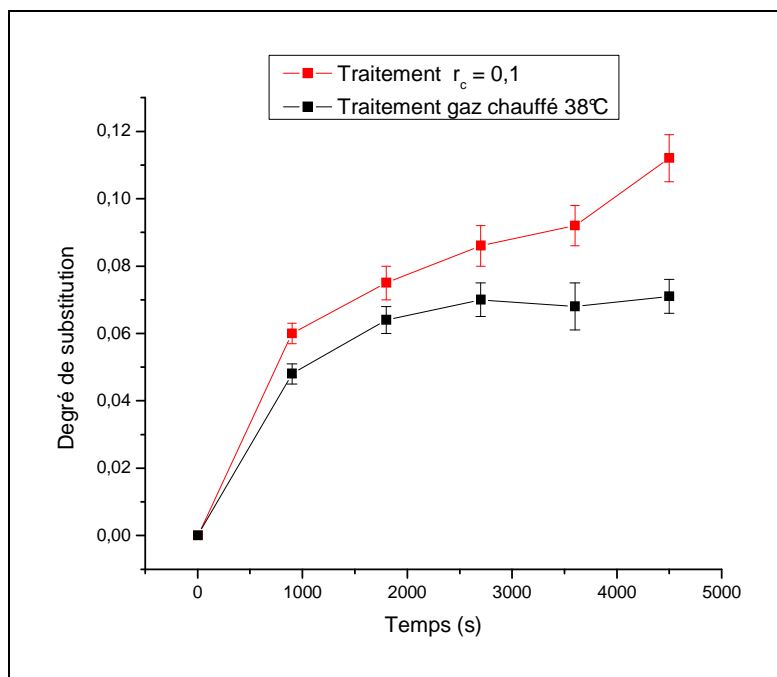


Figure 3-40 : degré de substitution en fonction du temps pour un traitement à  $r_c=0,1$  (réacteur S60,  $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $P=900\text{W}$ ,  $T=38^\circ\text{C}$ ) et comparaison avec un traitement par le gaz chauffé ( $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $T=38^\circ\text{C}$ )

On remarque ici que le traitement par la post-décharge conduit à une augmentation du degré de substitution par rapport au traitement par simple chauffage. Plus le temps de traitement augmente, plus la différence entre les deux types de traitements est remarquable. Il semble donc ici que certaines espèces actives de la post-décharge aient un effet sur la réaction de greffage du GTAC sur la cellulose.

Les résultats obtenus pour un rapport cyclique de 0,7 sont présentés sur la figure 3-41. Il est important de souligner ici que la température mesurée dans la post-décharge étant égale à  $70^\circ\text{C}$ , l'effet température ne peut être appréhendé que par un chauffage à l'étuve pour les raisons évoquées plus haut. Le degré de substitution obtenu par ce type de chauffage est donc certainement légèrement surestimé par rapport à celui que l'on aurait obtenu lors d'un chauffage par le gaz porté à la même température (cf. figure 3-39).

On remarque que pour ces traitements, les espèces actives semblent également avoir une influence sur la réaction de greffage, mais de façon légèrement moins importante que pour les traitements à un rapport cyclique de 0,1.

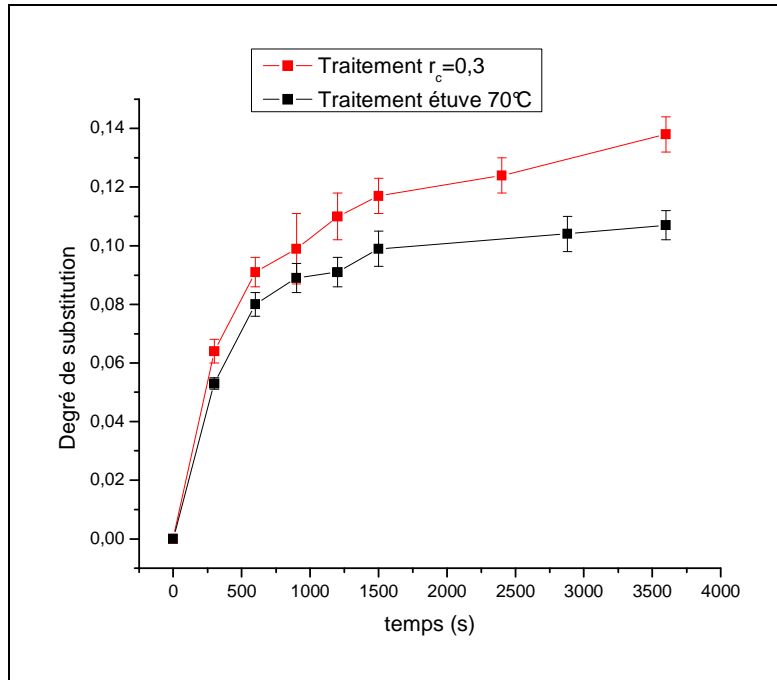


Figure 3-41 : degré de substitution en fonction du temps pour un traitement à  $r_c=0,3$  (réacteur S60,  $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $P=900\text{W}$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ ) et comparaison avec un traitement à l'étuve ( $T=70^\circ\text{C}$ )

Les degrés de substitution obtenus pour différents temps de traitement à un rapport cyclique de 0.8 sont présentés sur la figure 3-42. Dans ce cas, la comparaison entre l'effet température et l'effet de la post-décharge ne peut également se faire que par rapport à un chauffage à l'étuve.

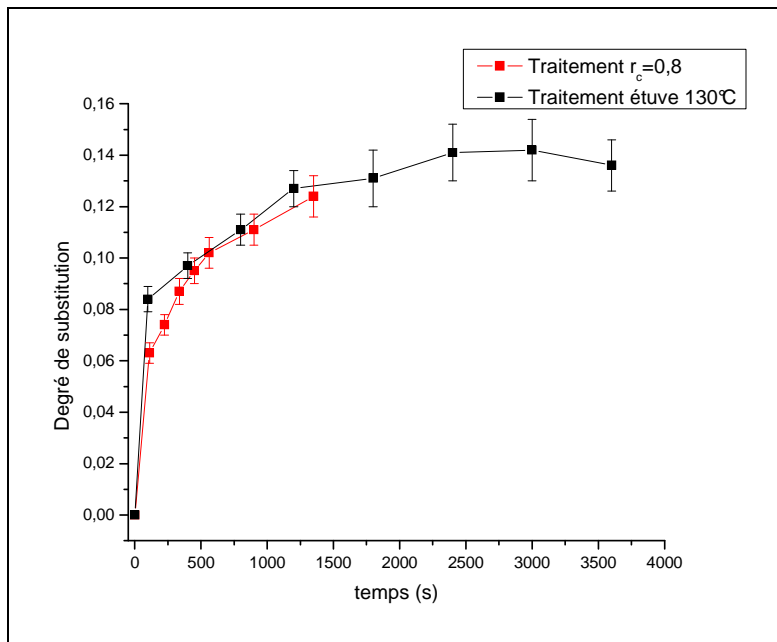


Figure 3-42 : degré de substitution en fonction du temps pour un traitement à  $r_c=0,8$  (réacteur S60,  $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $P=900\text{W}$ ,  $T=130^\circ\text{C}$ ) et comparaison avec un traitement à l'étuve ( $T=130^\circ\text{C}$ )

Aucune différence entre les deux types de traitement ne peut être ici observée. Il est possible que l'effet de la température soit ici prédominant par rapport à un effet des espèces actives. Toutefois, deux remarques peuvent être soulevées. Tout d'abord, il est fort possible que le DS obtenu par chauffage à 130°C à l'étuve soit nettement surestimé par rapport à l'effet température « ressenti » par l'échantillon au cours du traitement par une post-décharge à la même température de 130°C. Par ailleurs, si les traitements avaient été réalisés sur des temps plus longs, il aurait été éventuellement possible d'obtenir des valeurs de DS supérieures à celles du plateau atteint par traitement à l'étuve, comme pour les traitements aux rapports cycliques plus faibles. Toutefois, après 20 minutes de traitement, le mélange semble déjà être légèrement calciné, brûlé. Il ne nous a donc pas semblé justifié de réaliser des traitements sur des temps plus longs.

### *IV-4-1-3 Traitements avec le réacteur LEGP-3 têtes*

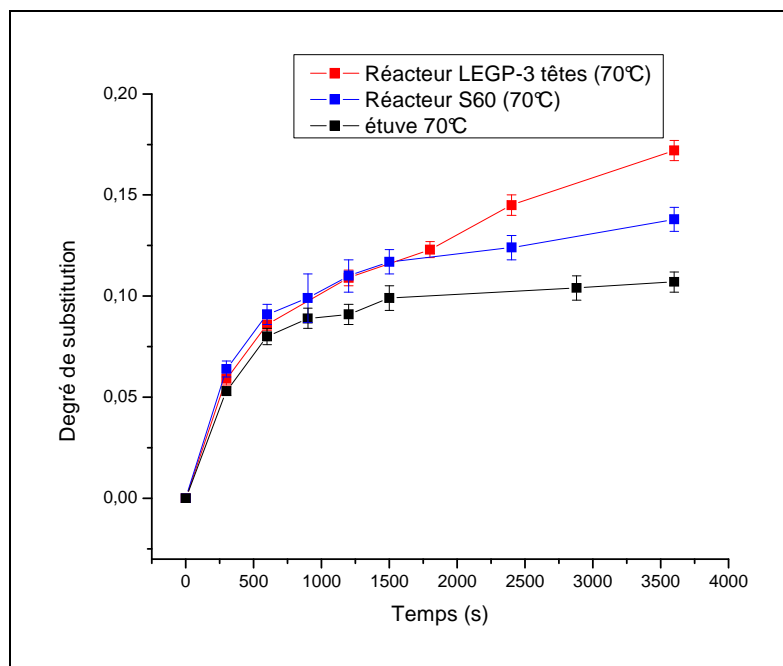
Dans un premier temps nous avons choisi de réaliser des traitements avec le réacteur LEGP-3 têtes en ajustant les paramètres de façon obtenir une température de la post-décharge égale à 70°C afin de comparer les résultats avec ceux obtenus avec le réacteur S60 dans les mêmes conditions de température (pour un rapport cyclique de 0,3).

Les conditions électriques et fluidiques définies sont donc les suivantes :

- $Q = 60$  slm
- Gaz :  $N_2$
- $f = 50$  kHz
- $P = 64.5$  W
- $T = 70^\circ C$

Les conditions de défilement de l'échantillon, sont identiques à celles utilisées pour les traitements à  $r_c=0.3$  avec le réacteur S60. La vitesse du tapis est donc de 12 mm/min et la durée d'un passage de la boîte de Pétri sous la post-décharge est égale à 5 min.

Les résultats obtenus pour différents temps de traitements sont présentés sur la figure 3-43.



**Figure 3-43 : degré de substitution en fonction du temps pour des traitements réalisés avec les réacteurs S60 ( $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $r_c=0.3$ ,  $P=900\text{W}$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ ), LEGP-3 têtes ( $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $f=50\text{KHz}$ ,  $P=64,5\text{W}$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ ) et à l'étuve ( $T=70^\circ\text{C}$ )**

On peut constater ici qu'au cours de la première phase du traitement, les degrés de substitution obtenus avec les deux réacteurs, pour des conditions de températures similaires, sont comparables. En revanche, lorsque le temps de traitement est supérieur à environ 1500 secondes (25 minutes), les traitements réalisés avec le réacteur LEGP-3 têtes permettent d'améliorer davantage le taux de greffage, par comparaison avec l'effet température. Ainsi, pour un temps de traitement égal à 1 heure, le degré de substitution passe d'une valeur de 0,107 pour un chauffage à l'étuve à une valeur de 0,172 pour une exposition à la post-décharge issue du réacteur LEGP-3 têtes. Il semble donc que les espèces actives jouent ici un rôle important dans la cinétique de la réaction de greffage.

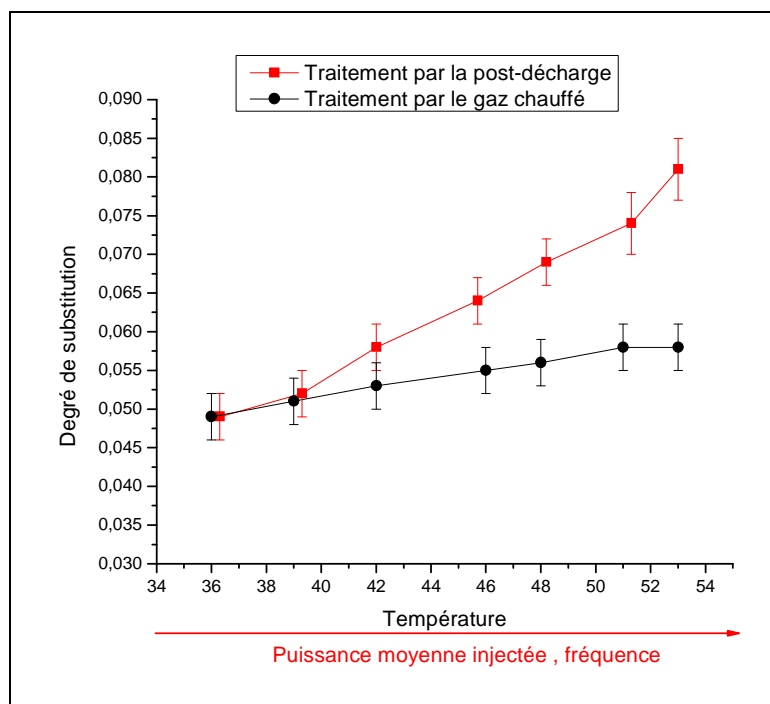
Il semblerait que les espèces réactives générées avec le réacteur LEGP-3 têtes présentent ici une réactivité plus importante, pour cette réaction de greffage, que celles issues du réacteur S60. Cette différence n'étant constatée qu'après 25 minutes de traitement, il est possible que l'inertie thermique du réacteur ait ici une influence sur la formation des espèces actives, comme nous l'avons déjà remarqué au chapitre 2 (cf paragraphe IV-4-3, p.95).

Dans un second temps, nous avons choisi d'étudier l'influence de la variation de la fréquence du signal. En gardant une tension appliquée et une durée de créneau constantes ( $\tau_{ON} = 1,1\mu s$ ), la variation de la fréquence conduit à la variation de la puissance moyenne injectée et de la température (mesurée avec un thermocouple), comme le montre le tableau 3-11.

fréquence (kHz)	P (W)	T (°C)
50	54,5	53
45	48,4	51,3
40	42,2	48,2
35	37,45	45,7
30	31,05	42
25	25,5	39,3
20	20,1	36,3

**Tableau 3-11 : puissance injectée et température de la post-décharge en fonction de la fréquence du signal (réacteur LEGP-3 têtes,  $N_2$ ,  $Q=60slm$ , tension appliquée et durée du créneau constantes)**

Des traitements d'une durée totale de 20 minutes ont été réalisés (4 passages de 5 minutes) et la figure 3-44 présente les résultats obtenus.



**Figure 3-44 : degré de substitution en fonction de la température du gaz pour des traitements par la post-décharge avec le réacteur LEGP-3 têtes ( $N_2$ ,  $Q=60slm$ ) et par le gaz chauffé ( $N_2$ ,  $Q=60slm$ )**

On peut constater que le degré de substitution obtenu augmente avec la puissance et la fréquence, donc avec la température, ce qui est en accord avec les résultats précédemment observés. Toutefois, pour des températures faibles, aucune différence ne peut être observée entre un traitement par la post-décharge ou par le gaz chauffé. En revanche, plus la valeur de la puissance augmente, plus l'effet des espèces actives par rapport à celui de la température est remarquable.

Nous avons ensuite étudié l'influence du mélange gazeux sur le greffage. Des mélanges azote/oxygène ont donc été réalisés, le pourcentage d'oxygène variant de 0 à 20%. En travaillant à une fréquence de 50 kHz, la tension maximale appliquée a été ajustée, en fonction du pourcentage d'oxygène, de façon à conserver constantes la puissance injectée et la température de la post-décharge (tableau 3-12). On peut signaler que la puissance moyenne injectée et le débit de gaz étant constants, la température mesurée dans la post-décharge est également constante et égale à 48°C.

% O <sub>2</sub>	U max (kV)	P (W)
0	4,56	42
0,16	4,52	42
1	4,48	42
2	4,61	42
5	4,99	42
10	5,16	42
15	5,2	42
20	5,2	42

Tableau 3-10 : tension maximale appliquée en fonction du pourcentage d'oxygène<sup>22</sup>

Des traitements de 20 minutes (4 passages de 5 minutes) ont été réalisés et les résultats sont présentés sur la figure 3-45.

<sup>22</sup> Les résultats du tableau 3-12 sont présentés plus loin sous forme de graphique, sur la figure 3-46

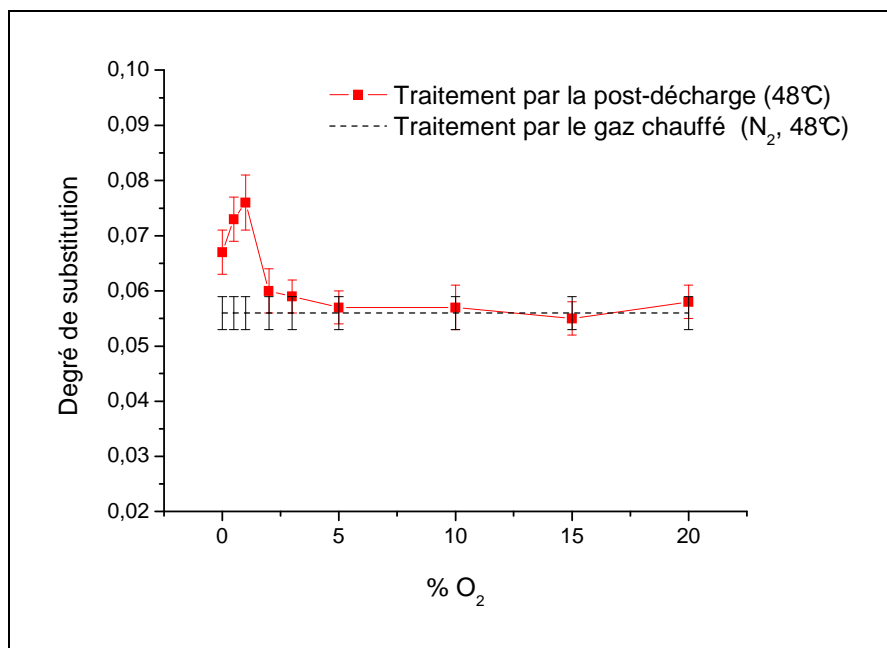
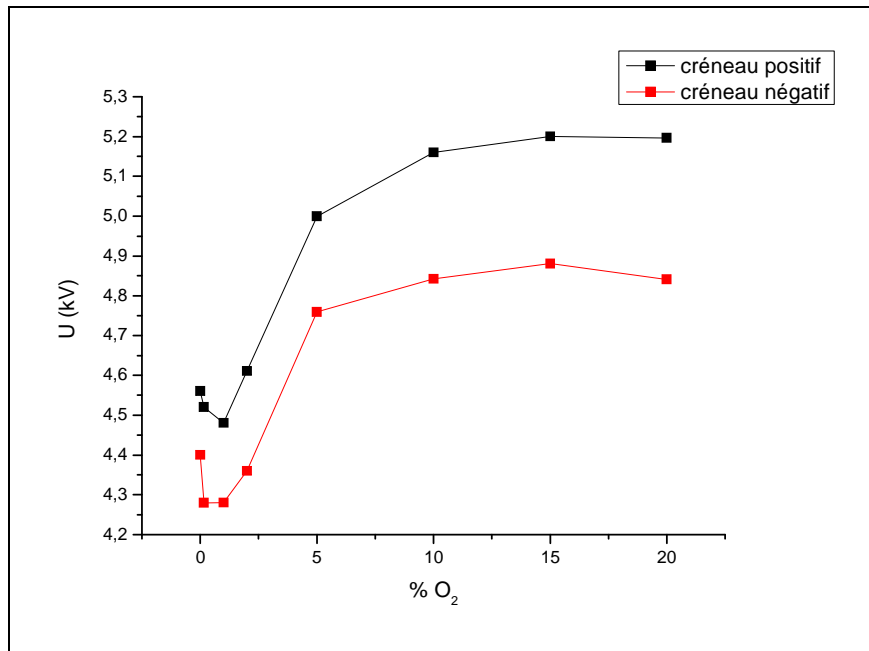


Figure 3-45 : degré de substitution en fonction du pourcentage d'oxygène pour des traitements par la post-décharge (réacteur LEGP-3 têtes, P=42W, T=48°C, t=20 min) et par le gaz chauffé (N<sub>2</sub>, Q=60slm)

Les résultats de la figure 3-45 permettent de mettre en évidence une valeur de degré de substitution maximale, obtenue pour un mélange gazeux contenant une faible quantité d'oxygène, aux environs de 1%. Pour des pourcentages d'oxygène supérieurs à 2 %, en revanche, il n'existe plus de différences entre le traitement par la post-décharge et l'effet température, ce qui signifierait qu'il n'y a plus d'impact des espèces actives de la post-décharge dans ces conditions.

Afin de comprendre au mieux ce qui se passe dans la décharge et dans la post-décharge lors de l'ajout d'oxygène, et notamment pour les faibles pourcentages permettant d'améliorer le degré de substitution, nous avons étudié certaines caractéristiques électriques et optiques de la décharge.

La figure 3-46 reprend en partie les données du tableau 3-12. Elle présente les valeurs de la tension maximale qui a dû être appliquée au réacteur pour maintenir la puissance constante, en fonction du pourcentage d'oxygène.



**Figure 3-46 : tension maximale appliquée pour maintenir une puissance moyenne injectée constante ( $Q=60\text{slm}$ ,  $P=42\text{W}$ ,  $f=50\text{kHz}$ ,  $T=48^\circ\text{C}$ ) en fonction du pourcentage d'oxygène pour les créniaux positifs et négatifs**

On peut constater que lorsque l'oxygène est introduit en faible pourcentage dans le mélange gazeux ( $0 < \%O_2 < 5$ ), la tension à appliquer pour conserver la puissance constante est plus faible que lorsque l'on ajoute l'oxygène en plus forte proportion<sup>23</sup>. On remarque par ailleurs une valeur minimale de la tension à appliquer pour un mélange gazeux contenant environ 1% d'oxygène.

On peut donc dire que lorsque le pourcentage d'oxygène est inférieur à 5%, le courant, dans la décharge est plus important (la puissance étant constante), ce qui traduit une activité plus importante des électrons et peut donc avoir une influence sur les mécanismes de formation des espèces.

Un diagnostic optique de la décharge générée, pour différents pourcentages d'oxygène ajoutés dans l'azote, a été réalisé par spectroscopie d'émission<sup>24</sup>. Les intensités lumineuses des principaux systèmes d'émissions (décrit au chapitre 2, paragraphe IV-2, p.83), en fonction du pourcentage d'oxygène, sont présentées sur la figure 3-47.

<sup>23</sup> On rappelle ici que les réacteurs fonctionnant en circuit ouvert, des traces d'oxygène sont présentes dans la décharge même lorsque l'on travaille dans l'azote pur.

<sup>24</sup> Travaux réalisés par A. Choudalaki, stagiaire, LEGP.



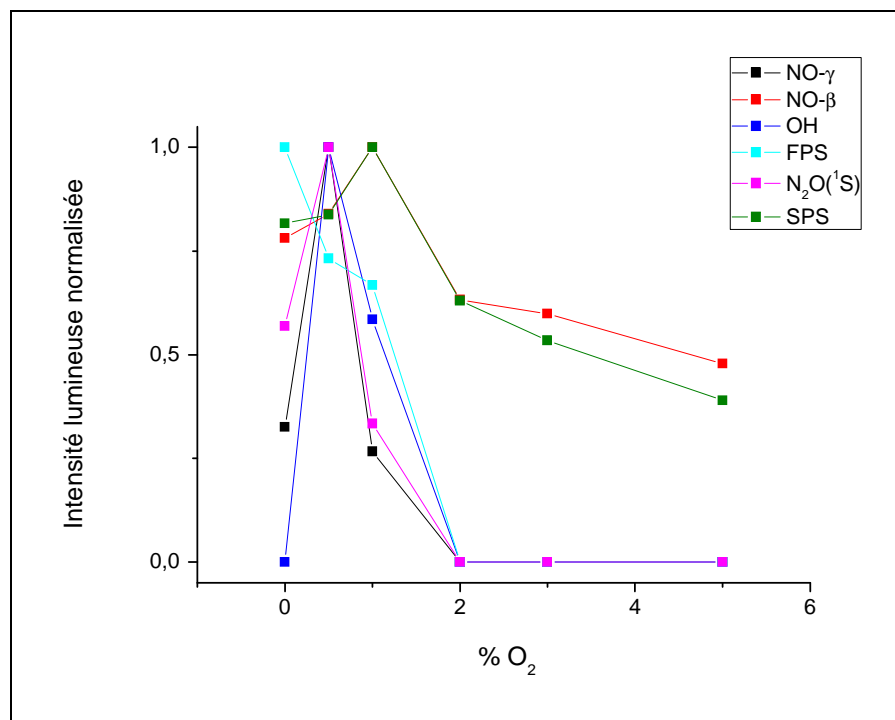


Figure 3-47 : intensité lumineuse normalisée des principaux systèmes d'émission dans la décharge (réacteur LEGP-3 têtes, Q=60slm, P=42W, f=50kHz, T=48°C) en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté dans l'azote

On remarque ici un maximum de production de certaines espèces pour les faibles pourcentages d'oxygène. Il est possible que ce maximum observé soit à l'origine de l'amélioration du greffage constaté au cours du traitement.

La figure 3-47 permet également de constater que lorsque le pourcentage d'oxygène introduit dans le mélange est supérieure à 2%, la majorité des émissions diminue considérablement et devient même nulle pour certaines espèces ou systèmes (N<sub>2</sub>O(<sup>1</sup>S), NO- $\gamma$ , OH). Cette diminution de production des espèces semble correspondre à l'inefficacité du traitement par la post-décharge sur la réaction de greffage observée à partir de ce pourcentage d'oxygène.

#### IV-4-2 Greffage du GDDAC sur la cellulose

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'obtention de la molécule de GDDAC n'a pas été aisée. Les essais de greffage réalisés avec cette molécule sont donc pour l'instant malheureusement peu nombreux.

Les principaux essais réalisés ont consisté en des traitements à l'étuve à 70 et 100°C pendant différents temps. Par ailleurs, quelques traitements ont été réalisés par exposition à la

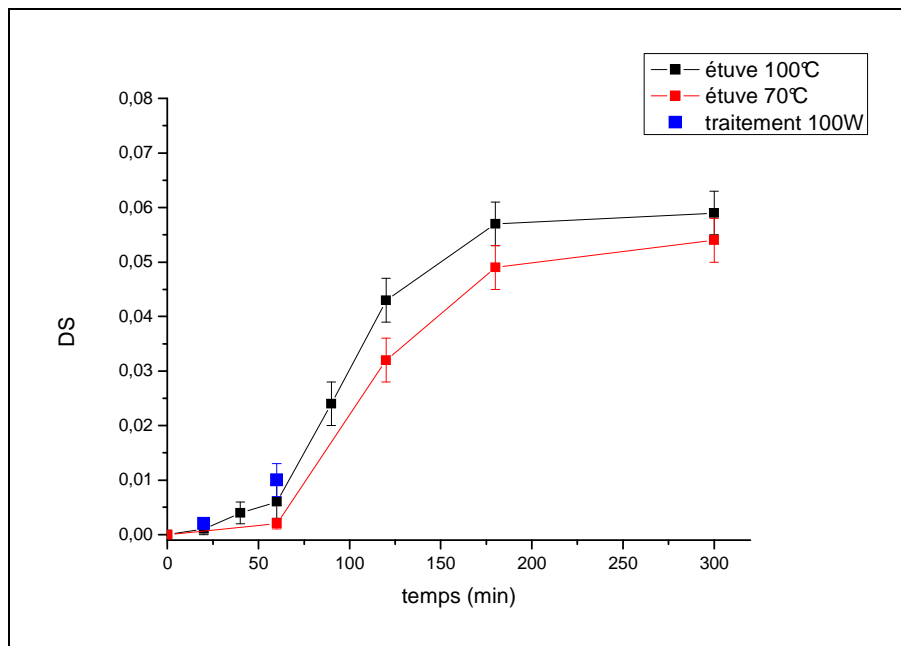
post-décharge issue du réacteur LEGP-3 têtes, les conditions expérimentales étant les suivantes :

- $Q = 60 \text{ slm}$
- Gaz :  $N_2$
- $f = 100 \text{ kHz}$
- $P = 100 \text{ W}$
- $T = 100^\circ\text{C}$

L'ensemble des résultats de greffage du GDDAC sur la cellulose est présenté sur la figure 3-48.

*Remarque 1 : des essais on également été réalisé dans des conditions de fréquence, puissance et températures plus faibles (50 kHz, 42W, 48°C) mais le dosage de la cellulose après lessivage n'a pas permis de détecter la présence de GDDAC greffé.*

*Remarque 2 : seuls 2 points correspondant à un traitement par la post-décharge sont représentés sur la figure 3-48 car des problèmes techniques (panne de l'alimentation) nous ont empêché de réaliser des traitements plus longs.*



**Figure 3-48 : degré de substitution en fonction du temps pour des traitements à l'étuve à 70 et 100°C et par la post-décharge issue du réacteur LEGP-3 têtes ( $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $f=100\text{kHz}$ ,  $P=100\text{W}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ )**

Tout d'abord, on peut constater que la cinétique de greffage du GDDAC sur la cellulose est bien plus lente que celle du greffage du GTAC. Si l'on compare par exemple les traitements réalisés à l'étuve à 70°C dans les deux cas, on remarque une très nette différence. En effet, un degré de substitution de l'ordre de 0,1 après 1 h de traitement était obtenu pour le GTAC (cf. figure 3-38), tandis qu'avec le GDDAC on obtient après 1h un degré de substitution inférieur à 0,005. Le DS maximal atteint, après environ 3h n'est que de 0,05. L'encombrement stérique de la molécule de GDDAC par comparaison avec celui du GTAC est probablement la cause de ces différences observées.

Par ailleurs, les traitements réalisés par la post-décharge issue du réacteur LEGP-3 têtes (P=100W, T=100°C), ne permettent pas d'améliorer de façon significative le degré de substitution en comparaison avec celui obtenu par traitement à l'étuve.

#### IV-4-3 Greffage du GDDAC sur la sciure de bois

Dans un premier temps la cinétique de greffage du GDDAC sur la sciure de bois a été comparée à celle du GDDAC sur la cellulose, au cours d'un traitement à l'étuve à 100°C. Les résultats sont présentés sur la figure 3-49.

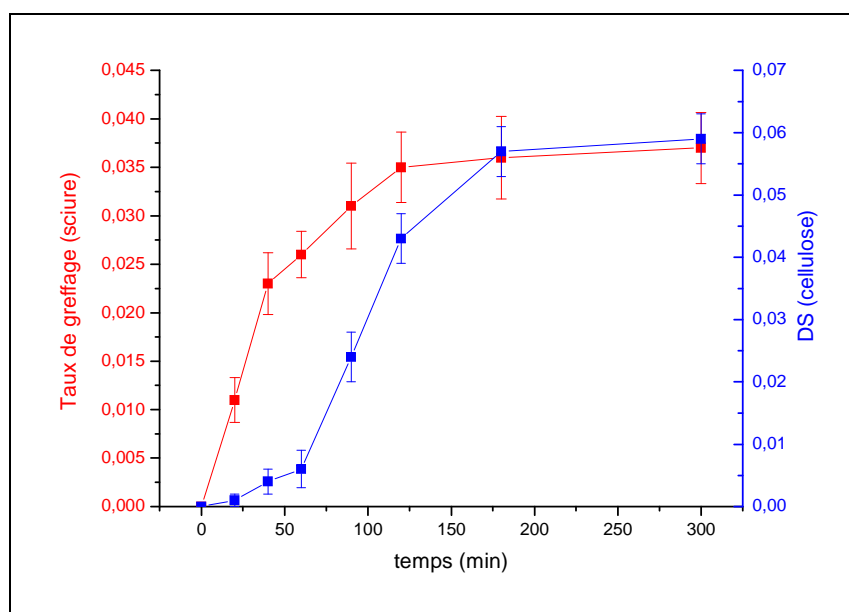
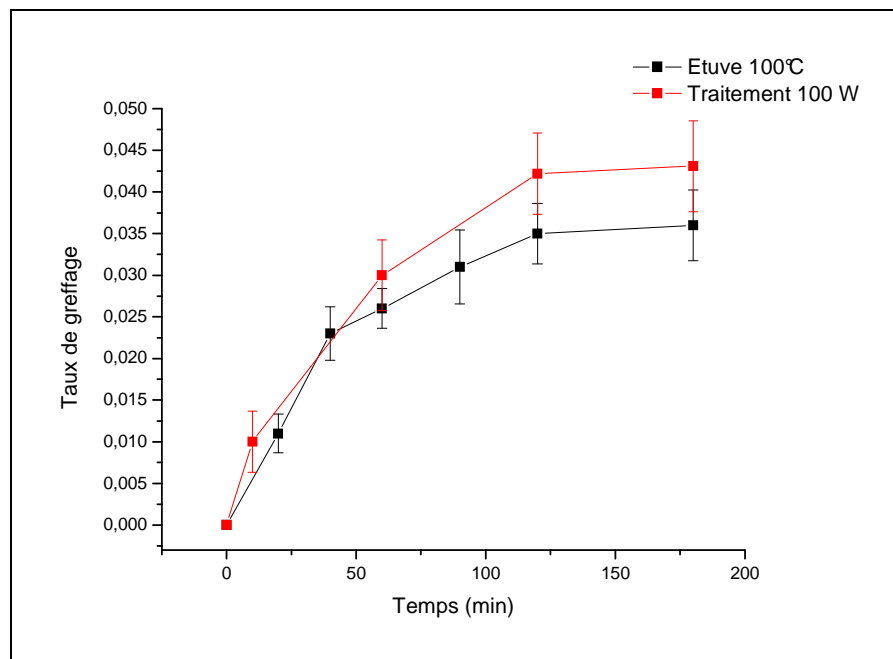


Figure 3-49 : taux de greffage du GDDAC sur la cellulose et la sciure de bois en fonction du temps au cours d'un traitement à l'étuve à 100°C

On peut remarquer que la cinétique de greffage du GDDAC est plus rapide sur la sciure de bois que sur la cellulose. Il est possible que les groupements hydroxyles présents sur la sciure soient plus accessibles pour la molécule de GDDAC que sur la cellulose. En effet, la

cellulose utilisée est microcristalline. Dans le bois en revanche, certaines zones sont amorphes et les chaînes de cellulose sont alors plus désorganisées donc plus espacées les unes des autres. Par ailleurs, les groupements hydroxyles, dans le bois, sont également disponibles sur les hémicelluloses. Ces polymères sont très ramifiés, ce qui accroît donc l'accessibilité des groupements hydroxyles. Cette observation est intéressante d'un point de vue applicatif car c'est bien sur le bois que l'on souhaite que le greffage soit le plus important.

Par la suite, nous avons comparé l'effet d'un traitement par la post-décharge à l'effet de la température d'un traitement à l'étuve. Les traitements ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour l'étude du greffage du GDDAC sur la cellulose (réacteur LEGP-3 têtes,  $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $f=100\text{kHz}$ ,  $P=100\text{W}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ ) et sont présentés sur la figure 3-50.



**Figure 3-50 : taux de greffage du GDDAC sur la sciure de bois en fonction du temps pour des traitements à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  et par la post-décharge issue du réacteur LEGP-3 têtes ( $N_2$ ,  $Q=60\text{slm}$ ,  $f=100\text{kHz}$ ,  $P=100\text{W}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ )**

Malgré les incertitudes, on peut observer ici une tendance qui semble montrer que le traitement par la post-décharge permet d'améliorer le taux de greffage du GDDAC sur la cellulose par rapport à un traitement par simple chauffage. Pour les traitements de 120 et 180 minutes, le taux de greffage augmente de l'ordre de 20%.

#### IV.5 Le greffage du GDDAC permet-il de protéger le bois contre les attaques fongiques ?

Nous avons vu que le greffage du GDDAC sur le bois était possible, mais que les taux de greffage obtenus sont relativement faibles. Toutefois, les essais microbiologiques ont permis de montrer que le GDDAC présentait de très bonnes propriétés antifongiques. Il est donc possible qu'un greffage, même très faible, soit suffisant pour protéger le bois contre les attaques fongiques.

Afin de déterminer à partir de quel taux de greffage le bois présente une bonne protection contre les champignons, de nouveaux essais microbiologiques ont été réalisés<sup>25</sup>.

Pour cela, 5 lots de sciure sur lesquels le GDDAC a été greffé en différentes proportions ont été préparés. Le greffage a été réalisé par traitement à l'étuve à 100°C pendant différents temps. Chaque lot contient trois échantillons de sciure présentant un taux de greffage comparable. Le tableau 3-13 présente le temps de traitement à l'étuve et le taux de greffage obtenu pour chacun des lots de sciure.

Lot N°	temps de traitement à l'étuve à 100°C (minutes)	Taux de greffage (mol de GDDAC/g de sciure anhydre)
1	20	0,0113
2	40	0,0231
3	60	0,0258
4	90	0,0306
5	120	0,0354

Tableau 3-13 Temps de traitement et taux de greffage des différents lots de sciure

Après lessivage, les sciures ont étéensemencées par une suspension de spores d'*Aureobasidium pullulans* puis placées en incubation. Les sciures témoins sont des sciures n'ayant pas été greffées par le GDDAC mais qui ont été placées à l'étuve pendant 2h à 100°C et ont été lessivées suivant le même protocole que les autres sciures.

<sup>25</sup> Essais réalisés par C. Leclaire, LRMH, Champs-Sur-Marne

Le tableau 3-14 regroupe les photos des différents lots de sciure au moment de l'ensemencement (t=0) et après 7 jours d'incubation.


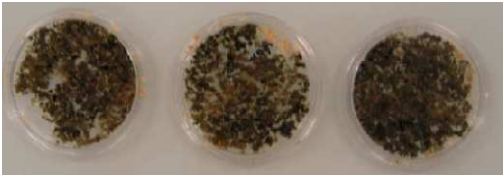
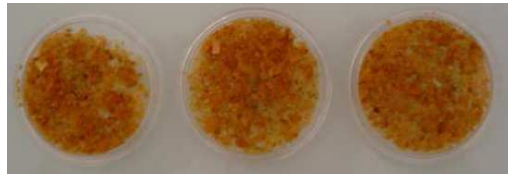
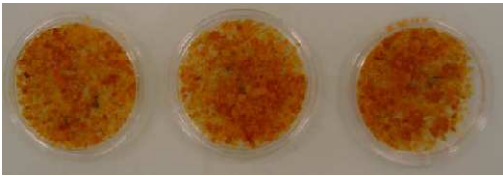

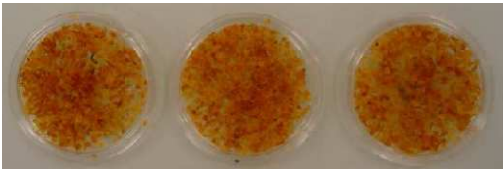






Lot N°	t=0	t=7 jours
Témoins		
1		
2		
3		
4		
5		

Tableau 3-14 : Photos des différents lots de sciure à t=0 et après 7 jours d'incubation

Il peut être constaté qu'après 7 jours d'incubation, les sciures témoins sont totalement contaminées par la souche de champignons. En revanche, toutes les sciures sur lesquelles le GDDAC est greffé présentent une très bonne résistance à la contamination<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> Les éléments en noir que l'on distingue par endroits sont des annotations réalisées au marqueur au dos de des boîtes de Pétri et non des colonies de champignons.

Ces résultats sont très encourageants car ils permettent de démontrer qu'un taux de greffage, même en proportion très faible, du GDDAC sur le bois confère au bois d'excellentes propriétés antifongiques.

#### IV.6 Conclusion

L'objectif initial global de cette partie de l'étude était de réaliser le greffage d'une molécule contenant un ammonium quaternaire sur le bois. Pour que la formation d'une liaison covalente entre le bois et la molécule soit possible, il était nécessaire qu'elle présente un site réactif disponible pour la réaction. Les recherches bibliographiques nous ont permis de constater que le greffage de molécules sur le bois et la cellulose pouvait être réalisé par l'intermédiaire d'un groupement époxyde, par exemple. Par ailleurs, nous avons également trouvé des travaux relatant le greffage de QAC sous forme époxyde sur la cellulose la molécule utilisée étant le chlorure de glycidyltriméthylammonium (GTAC).

Des essais de greffage de cette molécule sur la cellulose ont donc été initiés, avec pour objectif d'évaluer si un traitement par exposition à la post-décharge pouvait permettre d'accroître la cinétique de la réaction de greffage.

Nous avons pu mettre en évidence que les traitements permettaient d'améliorer, dans certaines conditions, le degré de substitution de la cellulose par comparaison avec des traitements réalisés uniquement par chauffage. Il semble donc que les espèces actives présentes dans la post-décharge puissent interagir avec le mélange pour favoriser la réaction.

En parallèle de ces essais, nous avons constaté que la molécule utilisée ne présentait pas de bonnes propriétés fongicides. Les recherches bibliographiques effectuées nous ont permis d'assimiler le mécanisme d'action des QAC sur les cellules des champignons et donc de comprendre pourquoi la présence d'une longue chaîne alkyle dans la molécule était nécessaire pour qu'elle agisse efficacement contre les microorganismes. Nous avons donc entrepris de synthétiser une molécule présentant les mêmes caractéristiques que le GTAC (groupement cationique  $N^+$ , groupement époxyde) ainsi qu'une chaîne alkyle longue de 12 carbones.

La molécule obtenue, le chlorure de glycidyl diméthyl dodécyl ammonium (GDDAC) s'est avérée présenter d'excellentes propriétés fongicides. Bien que son mécanisme de greffage sur la cellulose soit similaire à celui du GTAC, les traitements réalisés (par chauffage ou par exposition à la post-décharge) n'ont pas permis d'obtenir des taux de greffage comparables à ceux du GTAC sur la cellulose. Il semblerait que la présence de la longue

chaîne rende plus difficile l'accessibilité du GDDAC vers les groupements hydroxyles, sites de substitution.

Toutefois, nous avons pu constater que la cinétique de greffage du GDDAC sur la sciure de bois était bien plus importante que sur la cellulose. Les différences observées ont été attribuées à l'organisation des chaînes cellulosiques, différentes dans les deux substrats étudiés. En effet, dans la cellulose commerciale utilisée, les zones amorphes sont éliminées au cours de sa mise en forme. Ainsi, la cellulose est purement cristalline et les groupements hydroxyles sont donc plus difficilement accessibles. Dans la sciure de bois, en revanche, la cellulose présente des zones amorphes et des groupements hydroxyles sont également disponibles pour le greffage sur les chaînes d'hémicelluloses, pouvant être ramifiées et donc plus espacées les unes des autres.

Ainsi, après avoir constaté que le GDDAC pouvait être greffé sur la sciure de bois, nous avons souhaité évaluer les quantités qu'il était nécessaire de greffer pour conférer au bois des propriétés antifongiques. Les résultats obtenus ont permis de montrer que même pour les taux de greffage les plus faibles, la sciure de bois résistait extrêmement bien aux attaques par la souche *Aureobasidium pullulans*, principale responsable du phénomène de bleuissement du pin maritime.

Les résultats apportés par cette partie de l'étude sont donc encourageants, d'un point de vue applicatif, mais l'utilité du traitement par la post-décharge n'a pas encore pu être démontrée pour le cas du greffage du GDDAC sur le bois. Toutefois, l'effet des différents paramètres de la décharge n'a pas été étudié. En particulier, les essais de greffage de cette molécule ont tous été réalisés dans l'azote pur et l'ajout d'un faible pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux semble constituer une voie encourageante, permettant d'accroître la formation de certaines espèces réactives.



## **V. CONCLUSION SUR L'EFFET PREVENTIF APORTE PAR UN TRAITEMENT PAR LA POST-DECHARGE**

L'objectif de ce chapitre, intitulé «traitements préventifs», était d'évaluer les potentialités d'un « traitement plasma » sur le pin maritime pour prévenir sa contamination par les champignons de bleuissement.

Dans une première partie, consistant en une étude préliminaire, l'effet direct de la post-décharge sur le matériau bois a été étudié. Nous avons montré que l'exposition de bois sec et de bois vert à la post-décharge entraînait des modifications du caractère hydrophile et hydrophobe de la surface. Les analyses par XPS ont permis de mettre en évidence des modifications chimiques de surface, à l'échelle moléculaire, notamment l'augmentation des proportions en groupements carbonyles et carboxyles après traitement.

Ces modifications de mouillabilité du bois vis-à-vis de l'eau constituent des résultats intéressants d'un point de vue applicatif, car les propriétés du bois dépendent en grande partie de son humidité et de sa capacité ou non à absorber l'eau. Toutefois, les modifications engendrées par l'exposition à la post-décharge ne sont pas suffisantes pour conférer au bois des propriétés antifongiques car la présence de produits biocides en surface du matériau est nécessaire.

Ainsi, l'utilisation de la technologie plasma froid dans un processus de traitement de préservation du bois devra se faire par couplage avec l'utilisation de produits chimiques fongicides.

La première voie envisagée a consisté à évaluer si un traitement du pin par la post-décharge, préalable à son trempage dans un produit chimique de préservation, pouvait permettre d'accroître la durée d'efficacité du traitement préventif. Pour cela, nous avons travaillé avec le produit de préservation utilisé chez Beynel-Manustock, le Sinesto B. Nous avons choisi de définir, dans un premier temps, si le traitement pouvait entraîner des modifications de surface permettant d'améliorer l'interaction entre le bois et le produit, pour conduire à une meilleure absorption et/ou rétention de celui-ci dans le matériau.

Les résultats présentés ont permis de démontrer que le traitement entraîne une augmentation de la mouillabilité du Sinesto B sur le pin maritime, ce qui permet d'améliorer les capacités d'absorption du produit dans le bois. Toutefois, les principes actifs restent très

facilement lessivables et ne sont pas mieux retenus dans le bois suite au traitement. Ainsi, les essais de mise en culture des échantillons n'ont pas permis de mettre en évidence un accroissement de la durée d'efficacité du traitement suite à une exposition à la post-décharge.

Suite à ces essais, il nous a semblé que pour que le traitement soit réellement efficace sur le long terme, il était nécessaire de réussir à fixer les molécules fongicides sur le bois en créant une liaison chimique covalente entre celles-ci et les composants de la paroi cellulaire du bois.

Nous avons donc travaillé avec des molécules de la famille des ammoniums quaternaires, de plus en plus utilisées pour les traitements de préservation du bois, contenant un groupement époxyde réactif. Ce dernier peut, sous certaines conditions, s'ouvrir et permettre la formation d'une liaison éther entre la molécule et les composants celluloses du bois, par substitution des groupements hydroxyles.

Les molécules qui ont été utilisées sont le GTAC et le GDDAC. La première est une molécule commerciale ne contenant pas de longue chaîne alkyle. Elle ne présente donc pas de bonnes propriétés fongicides. Toutefois, nous avons montré que son greffage sur la cellulose était possible et que le traitement par exposition à la post-décharge pouvait permettre d'augmenter les taux de greffage par comparaison avec un traitement par simple chauffage.

La seconde molécule, le GDDAC contient une longue chaîne alkyle, constituée de 12 atomes de carbone. Cette molécule n'étant pas disponible dans le commerce, sa synthèse a été réalisée au laboratoire. Les tests microbiologiques réalisés ont permis de montrer que la molécule obtenue possédait de très bonnes propriétés fongicides.

Au cours des essais de greffage du GDDAC sur la cellulose et sur le bois, nous avons constaté que l'accessibilité de la molécule vers les groupements hydroxyles, sites de substitution, était réduite et que les taux de greffage obtenus étaient donc bien plus faibles qu'avec une molécule de plus petite taille, le GTAC. Toutefois, les tests de mise en culture de champignons de bleuissement, sur de la sciure de bois, ont permis de constater que des taux de greffage même très faibles suffisaient à la protéger efficacement contre le développement de champignons de type *Aureobasidium pullulans*. Par ailleurs, les traitements par exposition à la post-décharge ont montré que les espèces actives permettaient d'améliorer la réaction de greffage de l'ordre de 20% pour des temps de traitement de 2 h. Toutefois, les essais effectués sont pour l'instant peu nombreux, et de nombreux paramètres expérimentaux sont encore à tester. Les effets apportés par l'ajout d'oxygène, en faibles proportions, par exemple, sont encore à étudier.

D'un point de vue du transfert de la technologie plasma vers l'industrie, pour l'application envisagée, on peut considérer que les résultats sont pour l'instant non suffisants, mais toutefois encourageants.

En effet, les temps de traitements sont encore trop longs pour répondre aux cadences industrielles et envisager le traitement en défilé de planches de pin maritime pour la fabrication de palettes. Par ailleurs, nous avons remarqué que les espèces actives pouvaient, dans certaines conditions, améliorer la réaction de greffage du GTAC sur la cellulose et du GDDAC sur la sciure de bois mais nous ne sommes pour l'instant pas en mesure de définir si l'utilisation d'un procédé plasma serait justifiée, étant donné que la réaction de greffage peut également avoir lieu par simple chauffage.

Toutefois, il peut être signalé ici que les essais ont été réalisés sur des mélanges du substrat et de la molécule à greffer. Le dosage des ions chlorures nous a permis de déterminer les quantités de molécules greffées, mais ce, pour tout le volume du mélange, bien que seule son extrême surface était accessible aux espèces actives au cours du traitement. Ainsi, puisque les espèces actives semblent bien avoir un effet sur la réaction, il est possible que le degré de substitution de la cellulose présente en extrême surface du mélange soit bien plus important que le degré de substitution moyen, déterminé pour l'ensemble du mélange.

Dans le cas d'un traitement de planches de bois, l'objectif serait de réaliser le greffage de molécules antifongiques en surface du matériau. Ainsi, comme nous avons constaté que des quantités très faibles de GDDAC suffisaient pour conférer au bois de bonnes propriétés antifongiques, on peut envisager d'introduire la solution de produit, en faibles quantités et sous forme pulvérisée directement dans la post-décharge. Si cette solution permet de greffer les molécules chimiques, même en faibles proportions, en surface du bois, alors elle serait industriellement très avantageuse car elle entraînerait une simplification du process, en supprimant l'étape de trempage, et permettrait de réduire considérablement les volumes de produits de préservation utilisés à l'heure actuelle.

**VI. REFERENCES**

- [1] E. Lecoq, F. Clément, E. Panousis, J.F. Loiseau, B. Held, A. Castetbon, et C. Guimon, "Pinus Pinaster surface treatment realized in spatial and temporal afterglow DBD conditions", *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 42, 2008, pp. 47–53.
- [2] E. Lecoq, J.F. Loiseau, F. Clément, E. Panousis, et B. Held, "Wettability study of green wood treated in spatial and temporal afterglow DBD conditions", Poster, HTPP'10 conference, Patras (GRECE), 2008.
- [3] L. Podgorski, B. Chevet, L. Onic, et A. Merlin, "Modification of wood wettability by plasma and corona treatments", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 20, 2000, pp. 103-111.
- [4] P. Rehn et W. Viöl, "Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification", *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 61, 2003, pp. 145-150.
- [5] P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, et W. Viol, "Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure", *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, 2003, pp. 515-518.
- [6] W.L. Esteves Magalhaes et M. Ferreira de Souza, "Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence", *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, Juin. 2002, pp. 11-15.
- [7] A. Denes, M. Tshabalala, R. Rowell, F. Denes, et R. Young, "Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics", *Holzforschung*, vol. 53, 1999, pp. 318-326.
- [8] R. Prat, J. Rubinstein, et V. Vonarx, Dossier : "Le bois de pin", Site web <http://www.snv.jussieu.fr/vie/dossiers/pin/index.htm>.
- [9] D. Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Physical Review B*, vol. 5, 1972, pp. 4709-4714.
- [10] J.H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, 1976, pp. 129-137.
- [11] P. Gérardin, M. Petric, M. Petrissans, J. Lambert, et J. Ehrhardt, "Evolution of wood surface free energy after heat treatment", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, 2007, pp. 653-657.
- [12] M. Jaić, R. Živanovic, T. Stevanović-Janežić, et A. Dekanski, "Comparison of surface properties of beech- and oakwood as determined by ESCA method", *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 54, 1996, pp. 37-41.
- [13] Q. Shen, P. Mikkola, et J. Rosenholm, "Quantitative characterization of the subsurface acid-base properties of wood by XPS and Fowkes theory", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 145, 1998, pp. 235-241.
- [14] S. Mouras, P. Girard, P. Rousset, P. Permadia, D. Dirol, et G. Labat, "Physical properties of non durable woods with a low temperature pyrolysis treatment", *Annals of Forest Science*, vol.59, 2002, pp. 317-326.

- [15] D. Kamdem, A. Pizzi, et A. Jermannaud, “Durability of heat-treated wood”, *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 60, 2002, pp. 1-6.
- [16] M. Hakkou, M. Pétrissans, A. Zoulalian, et P. Gérardin, “Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, 2005, pp. 1-5.
- [17] A. Christiansen, “How Overdrying Wood Reduces Its Bonding to Phenol-Formaldehyde Adhesives: A Critical Review of the Literature. Part I. Physical Responses”, *Wood and Fiber Science*, vol. 22, Oct. 1990, pp. 441-459.
- [18] F. Clément, B. Held, N. Soulem, et H. Martinez, “A study on the aging process of polystyrene thin films treated under DC pulsed discharges conditions in oxygen and argon-oxygen mixtures”, *EPJ Applied Physics*, vol. 21, 2003, pp. 59-66.
- [19] H. Yasuda, A.K. Sharma, et T. Yasuda, “Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, 1981, pp. 1285-1291.
- [20] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, et E. Payen, “Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2007, pp. 7847-7854.
- [21] G.Q. Blantocas et H.J.R.A.M. Wada, “Surface Modification of Narra Wood (*Pterocarpus indicus*) by Ion Shower Treatment”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, 2006, pp. 8498-8501.
- [22] H.J. Ramos, J.L.C. Monasterial, et G.Q. Blantocas, “Effect of low energy ion beam irradiation on wettability of narra (*Pterocarpus indicus*) wood chips”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 242, Jan. 2006, pp. 41-44.
- [23] E. Lecoq, F. Clément, J. Desbrières, A. Castetbon, J. Loiseau, et B. Held, “Improvement of chemical grafting on cellulose powder by DBD afterglows generated in pulsed electrical conditions”, *Communication Orale, CIP'09 conference, Marseille, 2009*.
- [24] I. Hazziza-Laskar, N. Nurdin, G. Helary, et G. Sauvet, “Biocidal polymers active by contact. I: synthesis of polybutadiene with pendant quaternary ammonium groups”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, 1993, pp. 651-662.
- [25] W. Hwang, S.N. Kartal, et Y. Imamura, “Evaluation of new quaternary ammonium compound, didecyldimethylammonium tetrafluoroborate (DBF) in comparison with DDAC: Leachability and termite resistance tests”, *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 64, Avr. 2006, pp. 111-116.
- [26] Lehong Jin et Alan F. Preston, “The Interaction of Wood Preservatives with Lignocellulosic Substrates. I. Quaternary Ammonium Compounds”, *Holzforschung*, vol. 45, 1991, pp. 455-459.
- [27] B. Loubinoux, H. Malek, J. Joly, et G. Kilbertus, “Interaction of quaternary ammonium salts with wood: Influence of cation and anion structure on fixation and leaching”, *For. Prod. J.*, vol. 42, 1992, pp. 55-58.
- [28] B. Loubinoux et H. Malek, “Interaction of quaternary ammonium salts with wood”, *Holzforschung*, vol. 46, 1992, pp. 537-539.

- [29] F. Bousta, "Amélioration de la rétention par le bois des sels d'ammonium quaternaire et conséquences sur la résistance à l'attaque des champignons : Etude du comportement, face aux basidiomycètes, du bois greffé par des motifs acyles à longue chaîne carbonée", Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 1998.
- [30] T. Abel, J.L. Cohen, J. Escalera, R. Engel, M. Filshtinskaya, R. Fincher, A. Melkonian, et K. Melkonian, "Preparation and Investigation of Antibacterial Protein-based Surfaces", *J. Text. Apparel Technol. Manage*, vol. 3, 2003, pp. 1–8.
- [31] A.D. Russell, W.B. Hugo, et G.A.J. Ayliffe, *Principles and practice of disinfection, preservation, and sterilization*, Wiley-Blackwell, 1999.
- [32] R.M. Rowell, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005.
- [33] R.M. Rowell et W.D. Ellis, *Reaction of epoxides with wood*, Madison: Forest Products Laboratory, 1984.
- [34] S. Berlioz, "Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble), 2007.
- [35] S.P. Rowland et E.J. Roberts, "The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, vol. 10, 1972.
- [36] H.A. Krässig, *Cellulose: structure, accessibility, and reactivity*, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher, 1993.
- [37] C. Roy, "Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude", Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines (Paris), 2002.
- [38] J.B. McKelvey, B.G. Webre, et E. Klein, "Reaction of epoxides with cotton cellulose in the presence of sodium hydroxide", *Textile Research Journal*, vol. 29, 1959, p. 918.
- [39] R. Ralainirina, M. Rinaudo, R. De Baynast, et J. Desbrieres, "Process for obtaining cationic cellulose microfibrils or their soluble derivatives as well as celluloses obtained by this process", *European Patent EP0859011*, 1998.
- [40] R. Stober, D. Bischoff, et M. Huss, "Method of preparing cellulose ethers containing tertiary or quaternary nitrogen", *US Patent 4,940,785*.
- [41] M.E. Carr et M.O. Bagby, "Preparation of cationic starch ether: a reaction efficiency study", rapport US department of agriculture, 1981.
- [42] A. Tara, "Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive," Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2005.
- [43] A. Larsson et M. Rasmusson, "Electrokinetic characterisation of cationic amylopectin starch; screening by salt and screening by nanosized silica particles", *Carbohydrate Research*, vol. 304, 1997, pp. 315–323.
- [44] S.H. Lim et S.M. Hudson, "Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group", *Carbohydrate research*, vol. 339, 2004, pp. 313–319.
- [45] S. Pal, D. Mal, et R. Singh, "Cationic starch: an effective flocculating agent", *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, Mar. 2005, pp. 417-423.

- [46] J.C. Rankin et B.S. Phillips, "Low pH preparation of cationic starches and flours", U.S. Patent 4,127,563, 1978.
- [47] D.M. Burness, "Anomalous Reaction of Epichlorohydrin with Trimethylamine", The Journal of Organic Chemistry, vol. 29, Juillet. 1964, pp. 1862-1864.
- [48] J.D. McClure, "Glycidyltrimethylammonium chloride and related compounds", The Journal of Organic Chemistry, vol. 35, Juin. 1970, pp. 2059-2061.

# Chapitre 4 : traitements curatifs





## I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent concernait les traitements préventifs du pin maritime, l'objectif étant de traiter le bois le plus tôt possible avant sa mise en œuvre pour éviter toute contamination par les champignons. Cette partie de l'étude concernait principalement la problématique de l'entreprise Beynel-Manustock, qui a pour objectif de garantir une longue durée d'efficacité du traitement et d'accroître la durée de mise en service des palettes.

Si le bois n'a pas été correctement traité avant sa mise en œuvre, il peut être rapidement contaminé par des champignons de bleuissement. Dans ce cas, un traitement curatif est alors nécessaire. A l'heure actuelle, peu de traitements de ce type sont disponibles pour les industriels. La coloration engendrée par les filaments des champignons de bleuissement est en général irréversible. Certaines méthodes permettent d'obtenir un blanchiment des zones contaminées (traitement à l'ozone, au peroxyde d'hydrogène,...). Toutefois, le blanchiment de surface obtenu ne garantit pas l'inactivation du champignon et il est donc possible, que même après traitement, il se redéveloppe en surface [1-3].

Dans cette partie, la possibilité d'utiliser les post-décharges générées à la pression atmosphérique dans le cadre d'actions curatives sera étudiée. La plus grande part de ce travail a été réalisée en étroite collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques (LRMH) de Champs sur Marne qui est très concerné par cette problématique. En effet, le LRMH est un laboratoire dédié à la recherche sur la conservation des monuments historiques qui comprend l'étude des phénomènes d'altérations des différents matériaux et dont l'attaque par les microorganismes fait bien sûr partie. Chacun peut comprendre que les traitements réalisés sur de telles œuvres ne peuvent être trop énergétiques ou intrusifs, sous peine de dégrader le matériau en lui-même. C'est pourquoi un traitement par post-décharge semble présenter un grand intérêt pour ce type d'application. En effet, la possibilité de travailler en dehors de la zone de décharge permet d'une part de réaliser des traitements « doux », n'entraînant pas de détérioration du matériau, et d'autre part d'envisager la réalisation de traitements très localisés, éventuellement sur site.

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux portant sur le traitement de microorganismes par plasma froid ont été publiés. En effet, des décharges et post-décharges aussi diverses que variées, ont montré de très grandes potentialités pour des procédés de stérilisation et décontamination [4-16]. Les travaux concernent en grande partie l'étude de

« l'effet plasma » sur les bactéries telles que *E. coli* ou *B. subtilis* par exemple mais peu de publications sur le traitement de microorganismes eucaryotes tels que les champignons et moisissures ont pu être trouvées [17, 18].

L'objectif principal sera donc dans cette partie d'étudier l'action de la post-décharge sur les champignons responsables du phénomène de bleuissement du bois. Pour cela, nous avons souhaité orienter notre travail sur l'étude de l'interaction « plasma » / microorganisme. Ainsi, le substrat étudié n'est plus le matériau en lui-même mais le champignon. Nous ne traiterons donc pas de bois contaminé, mais réaliserons des traitements directement sur des spores de champignons, afin de voir si les espèces actives peuvent permettre d'inhiber leur croissance et d'empêcher leur germination et leur développement en filaments ramifiés.

Aucune étude de ce type n'ayant été réalisée au préalable au laboratoire, il nous a fallu dans un premier temps mettre en place un protocole expérimental rigoureux. Etant données les difficultés rencontrées et exposées tout au long de ce chapitre, ainsi que le désir d'obtenir les résultats les plus reproductibles et les plus fiables possibles, le protocole a évolué de façon constante tout au long des 3 années de la thèse. Ainsi, il n'est pas possible de décrire en une seule partie la totalité des détails expérimentaux car pour les divers résultats présentés par la suite, le protocole expérimental utilisé n'est pas toujours le même.

Afin de faciliter la lecture, nous avons donc choisi de décrire dans un premier temps le protocole expérimental général utilisé, puis de séparer ensuite la présentation des résultats en trois sous-parties, correspondant chacune à l'utilisation d'un support de traitement différent et donc à des protocoles expérimentaux distincts.

## **II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL GENERAL**

### **II.1 Isolement et identification des souches fongiques**

Des prélèvements de champignons de bleuissement et moisissures ont été réalisés en surface d'échantillons de bois contaminé (pin maritime provenant de chez Beynel-Manustock) et déposés sur milieu gélosé synthétique (Malt Agar) dans des boîtes de Pétri. Après 10 jours d'incubation à 24°C des sous-cultures de colonies uniques ont été réalisées sur des milieux gélosés frais de façon à isoler et purifier chacune des souches fongiques présentes et ainsi les identifier.

Les principales espèces identifiées sont des moisissures (*Penicillium sp.*, *Gliocladium sp.* et *Trichoderma sp.*) et des champignons du bleuissement (*Ceratocystis sp.* et *Aureobasidium pullulans*). Dans ce qui suit, une grande majorité des essais a été réalisée avec la souche *Aureobasidium pullulans*.

Les cultures sont renouvelées tous les mois, par repiquage central sur un milieu neuf.

## II.2 Préparation des échantillons

Comme nous l'avons déjà souligné, l'objectif est ici d'étudier l'impact de la post-décharge sur le micro-organisme en lui-même et non sur le matériau. Ainsi, afin de contrôler au mieux les conditions initiales inhérentes au champignon des cultures en suspension liquide (ou inoculum fongique) de la souche étudiée ont été préparés.

Pour cela, 20mL d'eau distillée stérile sont déposés sur la souche développée sur milieu gélosé. A l'aide d'un râteau stérile, le mycélium et les spores sont mis en suspension, en grattant la périphérie de la colonie. Les moisissures présentant une croissance radiale, les cellules en périphérie sont les cellules les plus jeunes et les plus actives. Le grattage s'effectue donc sur environ 1cm du diamètre externe de la colonie. La suspension cellulaire obtenue est versée dans un flacon stérile et on obtient ainsi un inoculum, contenant des spores et des filaments du mycélium de la souche en question.

Afin d'être exposé ensuite à la post-décharge, l'inoculum a été déposé sur différents supports : lames de microscope, filtres en cellulose ou échantillons de bois. Le protocole étant légèrement différent dans chacun des cas, plus de détails seront donnés dans la partie correspondant à chaque support utilisé.

## II.3 Traitements

Les traitements ont été réalisés avec le réacteur S60 et le réacteur LEGP-1 tête, en configuration tube et, dans la majorité des cas, en défilé grâce à l'utilisation du tapis roulant (cf. chapitre 2). Le temps de traitement sera donc conditionné par la longueur de l'échantillon à traiter et par la vitesse de défilement du tapis.

Les différents paramètres expérimentaux utilisés seront détaillés par la suite, pour chaque type de support utilisé.

## II.4 Caractérisation après traitement

### II-4-1 Remise en culture / dénombrement sur gélose

Le dénombrement des microorganismes viables sur milieu gélosé est une méthode communément utilisée en microbiologie. Il s'agit du moyen de caractérisation qui a été le plus utilisé au cours de cette étude car il permet d'obtenir des informations quantitatives et représentatives de l'efficacité du traitement.

Le principe consiste à ensemencer des cellules dans des conditions idéales pour leur développement et d'observer la formation de colonies. En effet, au cours de l'incubation des boîtes de Pétri pendant 4 à 5 jours à 24°C, les spores viables germent et donnent naissance à des hyphes ramifiés formant le mycélium et constituant des colonies. Le nombre de colonies développées correspond au nombre de cellules fongiques viables déposées sur milieu gélosé. Toutefois, il faut remarquer que les amas ou les agglomérats de spores ne donnent naissance qu'à une colonie. C'est pourquoi les résultats ne doivent pas être exprimés en nombre de cellules mais en Unités Formant Colonies (UFC) [19].

La figure 4-1 présente par exemple la photo d'une boîte de Pétri sur laquelle des colonies d'*Aureobasidium pullulans* sont formées.

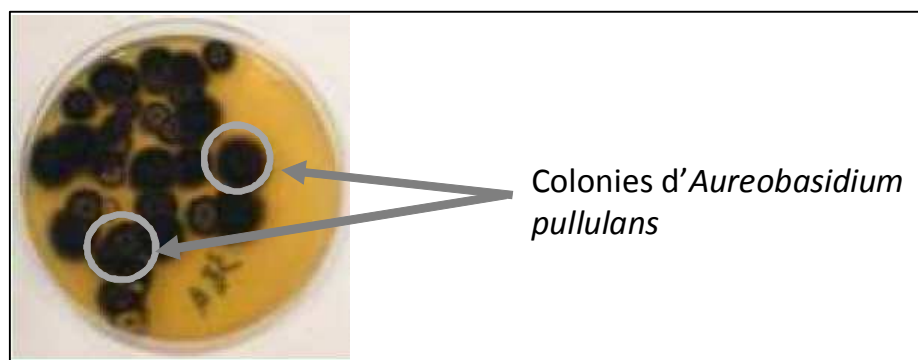


Figure 4-1 : photo de colonies d'*Aureobasidium pullulans* formées sur milieu gélosé après incubation

Les résultats obtenus par remise en culture des cellules sur milieu gélosé suite aux traitements nous permettront de définir ce que l'on appellera le « nombre de survivants » exprimés en UFC.

Encore une fois, le protocole utilisé pour la remise en culture est variable suivant le support sur lequel a été déposé l'inoculum fongique et sera donc détaillé par la suite pour chacun des cas.

### ***II-4-2 Mesures d'ATP***

L'Adénosine Tri-Phosphate (ATP) est une molécule indispensable aux transferts d'énergie, présente dans toutes les cellules vivantes. Ainsi, la quantité d'ATP présente dans un milieu est représentative de l'activité biologique de celui-ci.

Le dosage de cette molécule repose sur le principe de bioluminescence. En effet, l'ATP intervient dans l'étape d'activation du complexe luciférine/luciférase dont l'oxydation est à l'origine d'une émission lumineuse. Ainsi, la mesure de lumière émise lorsque le complexe luciférine/luciférase est ajouté au milieu peut être mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre, et l'intensité lumineuse est directement proportionnelle à la quantité initiale d'ATP.

Les mesures sont effectuées avec l'appareil HY-LiTE<sup>®</sup> 2. Un prélèvement de la suspension cellulaire à analyser est réalisé à l'aide d'un échantillonneur et mis en contact avec la solution enzymatique permettant de déclencher la réaction biochimique qui est instantanée. L'échantillonneur est alors placé dans l'appareil de mesure qui affiche l'intensité lumineuse en Unité de Lumière Relative (ULR). Les valeurs mesurées par l'appareil sont comprises entre 0 et 99000 ULR.

### ***II-4-3 Microscopie à Fluorescence***

La technique de microscopie à fluorescence est basée sur l'utilisation de fluorochromes permettant la distinction des cellules ou de leurs constituants. Ceux-ci permettent d'observer la viabilité des cellules selon plusieurs critères : intégralité de la membrane cytoplasmique ou cellulaire, transcription de l'ADN, synthèse d'énergie nécessaire au métabolisme, biosynthèse de protéines, d'acides nucléiques ou autres composants.

A l'opposé des méthodes de microbiologie classique, basées sur la reproduction et l'obtention de colonies, qui nécessitent une période de croissance des micro-organismes comprise entre 2 à 5 jours, elle permet une observation directe des cellules et, dans certains cas un dénombrement immédiat des cellules mortes et vivantes.

Cette technique, précise et rapide, nécessite un équipement particulier. En plus de l'observation optique classique par transmission, le microscope est équipé d'une lampe à arc permettant de générer une intensité d'excitation lumineuse suffisante pour produire une émission des fluorochromes absorbés par les cellules. De plus, des jeux de filtres sont nécessaires pour sélectionner les radiations spécifiques des sondes utilisées.

Les deux fluorochromes utilisés lors des marquages ont été sélectionnés selon leur spécificité et leur comptabilité avec le jeu de filtres présents sur le microscope. Il s'agit de la Fluorescéine DiAcétate (FDA) et de l'Iodure de Propidium (IP). La FDA est incorporée dans les cellules puis dégradée par les enzymes (estérases), présentes uniquement dans les cellules viables. Sa dégradation conduit à la formation de fluorescéine, molécule qui fluoresce en vert (dans nos conditions d'observation). L'IP est un marqueur intercalant de l'ADN. La membrane des cellules viables étant perméable à cette molécule, cette dernière ne peut pénétrer que les cellules dont la membrane est lésée. Ainsi, la fluorescence de ce marqueur (en rouge) traduit la présence de cellules mortes.

Les échantillons ont été analysés avec le microscope LEICA DMRM, équipé d'une lampe à mercure, à l'aide d'un objectif x20 (grossissement total x200). La double coloration permet de marquer les cellules simultanément avec les deux marqueurs afin d'obtenir lors d'une seule observation les cellules vivantes, en vert et les cellules mortes, en rouge comme on peut le voir sur la figure 4-2.

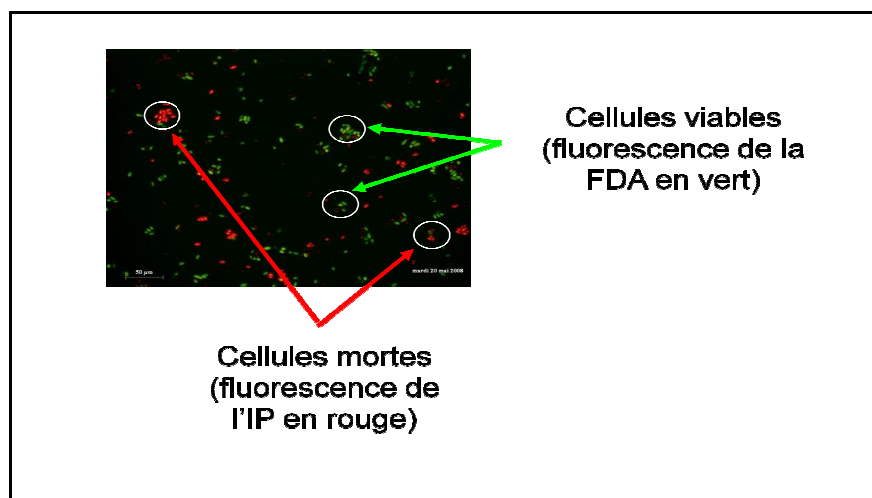


Figure 4-2 : image caractéristique obtenue par microscopie à fluorescence permettant de distinguer les cellules viables et les cellules mortes (souche *Aureobasidium pullulans*)

Dans le cadre de cette étude, l'analyse par microscopie à fluorescence n'a été utilisée que pour des analyses qualitatives. Peu de résultats issus des observations seront présentés ici. On peut toutefois signaler que les observations réalisées étaient en accord avec les résultats obtenus par remise en culture et dénombrement sur gélose.

#### ***II-4-4 Observation des échantillons au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE)***

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultants de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. En effet, lorsqu'un électron du faisceau atteint la surface de l'échantillon, il interagit avec les électrons des atomes rencontrés et il en résulte une émission de différentes particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, électrons Auger). C'est la détection des électrons secondaires qui permet l'analyse de la morphologie de la surface.

Dans un MEB conventionnel, un vide secondaire doit être atteint dans la chambre d'analyse et une métallisation de l'échantillon s'avère souvent incontournable pour éviter les problèmes de charge en surface. Le principe de détection des électrons est un peu différent dans un MEB Environnemental. Un gradient dégressif du vide dans la colonne permet d'atteindre des pressions de plusieurs torrs dans la chambre (jusqu'à 15 torrs). Les molécules de gaz dans la chambre d'observation sont percutées par les électrons et sont alors utilisées comme amplificateur du signal jusqu'au détecteur. Les molécules de gaz présentes dans la chambre neutralisent l'effet de charge de l'échantillon et sa métallisation n'est donc plus nécessaire. Par ailleurs, la possibilité de travailler sous vide primaire, et non secondaire, permet d'observer des échantillons hydratés, ce qui constitue un réel avantage pour l'observation des microorganismes.

L'analyse au MEBE peut être qualifiée de non destructive, toutefois, certains éléments peuvent parfois être sensibles au faisceau d'électrons et subir une légère dégradation.

L'appareillage utilisé est un microscope Electroscan E3, équipé d'une source tungstène. Nous avons travaillé avec un détecteur d'électrons secondaires permettant l'imagerie de la topographie de l'échantillon, sous une tension accélératrice de 25 KV. La chambre d'analyse est à température ambiante et la pression de vapeur est de 2,1 torrs.



### **III. DEPOT DE L'INOCULUM FONGIQUE SUR LAMES DE MICROSCOPE**

Les traitements des cultures en milieu liquides déposées sur lame de verre ont été réalisés au début de l'étude. Ainsi, les résultats présentés ici font en quelque sorte partie de la phase « étude de faisabilité et mise en place du protocole expérimental ».

#### **III.1 Détails expérimentaux**

##### ***III-1-1 Préparation des échantillons***

Un inoculum est préparé à partir d'une culture d'*Aureobasidium pullulans* d'âge variable suivant les séries d'expériences.

Les lames de microscope utilisées sont de dimension classique (26 × 76 mm) et dépolies sur 2 cm. 150µL de l'inoculum préparé sont déposés sur la zone polie (26 × 56mm) et la lame est laissée à l'air ambiant pour sécher pendant quelques heures avant d'être envoyée à la phase de traitement. Il doit être signalé que les échantillons sont préparés au laboratoire de microbiologie du LRMH à Champs sur Marne. Ils sont envoyés au LEGP à Pau par Chronopost afin d'être exposés à la post-décharge : il s'écoule donc un jour complet entre la phase de préparation des échantillons et la phase de traitement. Les témoins sont des échantillons préparés au même moment, à partir du même inoculum et transportés suivant les mêmes conditions que les échantillons traités.

En parallèle de la préparation des échantillons, des dilutions en cascade de l'inoculum sont réalisées et 100µL de chaque dilution sont prélevés et mis en culture sur milieu gélosé (3 réplicats par dilution). Il est donc possible de connaître la concentration de l'inoculum utilisé (en UFC/mL) pour la préparation des lames.

Ainsi, pour chacune des séries d'expériences réalisées, nous préciserons la concentration de la suspension cellulaire ainsi que l'âge de la culture à partir de laquelle il a été préparé car il s'agit probablement de critères influant sur l'efficacité d'un traitement.

##### ***III-1-2 Traitements***

Pour cette première phase de l'étude, des traitements ont été réalisés avec le réacteur S60 et le réacteur LEGP-1 tête. Les paramètres étudiés sont exclusivement le temps de traitement et la composition du mélange gazeux N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Le tableau 4-1 présente les conditions

électriques et fluidiques utilisées pour chacun des réacteurs et pour l'ensemble des traitements.

Réacteur S60	Réacteur LEGP-1 tête
alimentation sinusoïdale hachée	alimentation de type pulsé
$r_c = 0,1$	$f = 120 \text{ kHz}$
$P = 900 \text{ W}$	$P = 40 \text{ W}$
$Q = 80 \text{ slm}$	$Q = 80 \text{ slm}$
$T^\circ$ mesurée dans la post-décharge = $36^\circ\text{C}$	$T^\circ$ mesurée dans la post-décharge = $36^\circ\text{C}$

**Tableau 4-1 : conditions électriques et fluidiques pour les traitements avec les réacteurs S60 et LEGP-1 tête**

Les conditions de traitement ont été ajustées, dans chacun des cas, de façon à obtenir une température dans la post-décharge inférieure à  $40^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, comme nous l'avons vu au chapitre 2, il est très difficile de comparer les grandeurs électriques caractéristiques des deux systèmes de traitement car les signaux délivrés sont différents. La seule grandeur comparable dans notre cas est la densité d'énergie injectée (en  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) au cours du traitement, définie au chapitre 2 (cf. p.76).

Le tableau 4-2 présente le temps de traitement et la densité d'énergie totale injectée pour chacune des configurations de traitement adoptée.

	Temps de traitement (min)	1	3	5	20
Densité d'énergie injectée ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	Réacteur S60	96	-	480	1920
	Réacteur LEGP-1 tête	-	1800	-	12000

**Tableau 4-2 : densités d'énergie injectée en fonction du temps de traitement pour les différents réacteurs utilisés**

### ***III-1-3 Caractérisation après traitement***

Suite au traitement, les échantillons ont principalement été analysés par microscopie à fluorescence et remise en culture sur gélose au LRMH (envoi par Chronopost et analyse effectuée un jour après le traitement). Ainsi, pour chaque paramètre étudié, quatre lames ont

été traitées, dont trois sont utilisées pour la remise en culture et une pour l'observation en microscopie à fluorescence.

Pour la caractérisation par remise en culture, les cellules présentes sur les lames sont prélevées par frottis à l'aide d'un écouvillon stérile. Elles sont ensuite ensemencées sur boîte de Pétri également par frottement de l'écouvillon sur le milieu gélosé. Les boîtes sont ensuite incubées 4 à 5 jours à 24°C et les colonies formées sont dénombrées. Le nombre de survivants, exprimé en UFC, correspond au nombre de germes viables prélevés sur la surface de la lame, soit pour une surface d'échantillonnage de 14,56 cm<sup>2</sup>.

Pour la caractérisation par microscopie à fluorescence, la solution de fluorochromes est déposée sur la lame juste avant observation.

### III.2 Résultats et commentaires

Les premiers résultats présentés (figure 4-3) sont obtenus suite à des traitements de 1 minute et 5 minutes réalisés avec le réacteur S60, pour lesquels le pourcentage d'oxygène, par rapport à l'azote, varie entre 0 et 20%. L'inoculum fongique utilisé a été préparé à partir d'une culture d'*Aureobasidium pullulans* de 10 jours et la concentration initiale de celui-ci est de 4.10<sup>6</sup> UFC/mL.

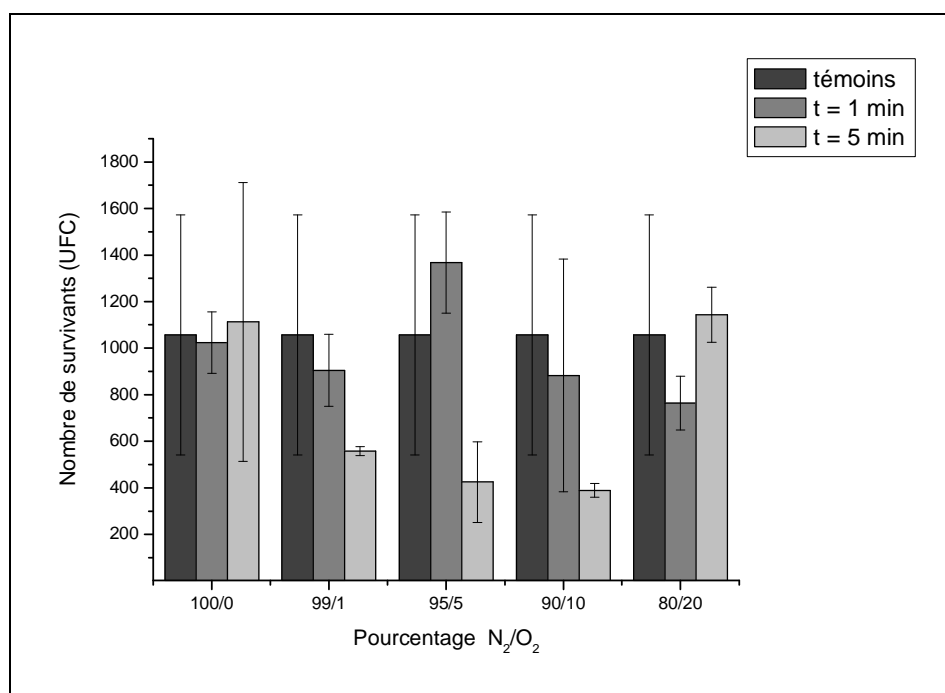


Figure 4-3 : nombre de survivants (en UFC, exprimés pour une surface d'échantillonnage de 14,56 cm<sup>2</sup>) sur les lames témoins et les échantillons traités avec le réacteur S60 (N<sub>2</sub>, Q = 80 slm, r<sub>c</sub>=0,1, P=900 W, T = 36°C) pour des temps de traitement de 1min et 5min dans différents mélanges gazeux

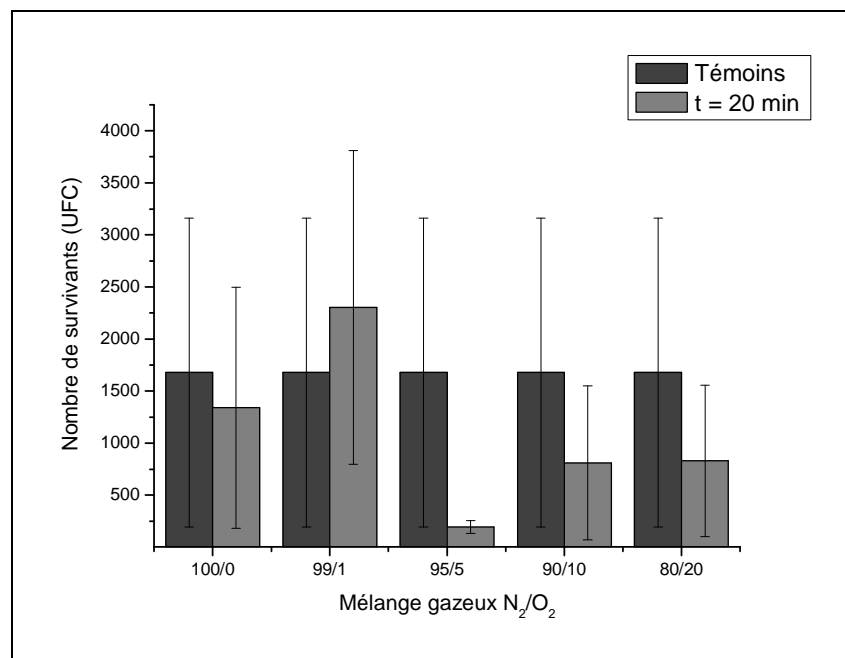
Tout d'abord, intéressons-nous aux résultats obtenus sur les témoins. Comme nous l'avons déjà signalé, les témoins sont des échantillons préparés avec la même suspension cellulaire et ayant été transportés dans les mêmes conditions que les échantillons traités. Pour cette expérience, l'inoculum initial présentait une concentration d'environ  $4.10^6$  UFC/mL. On peut donc estimer que le nombre de cellules déposées sur chaque lame (autrement dit contenues dans  $150\mu\text{L}$ ) équivaut après dénombrement à environ  $6.10^5$  UFC. Suite au transport des échantillons, et après récupération par frottement avec un écouvillon, on dénombre en moyenne  $1.10^3$  UFC (sur les lames témoins). Cette quantité est donc nettement inférieure (600 fois) à la quantité théorique déposée sur la lame. Il est donc possible que certaines cellules ne résistent pas au transport, d'où la nécessité dans chaque cas d'avoir des témoins préparés au même moment que les échantillons à traiter et de les transporter dans les mêmes conditions. Par ailleurs, lors du prélèvement réalisé par frottis, il est certain que l'on ne récupère pas la totalité des cellules présentes sur la lame.

Les barres d'incertitude correspondent aux écarts-types obtenus sur les 3 lames (que ce soit pour les témoins ou pour les échantillons traités). Dans tous les cas, on peut remarquer que ces incertitudes sont très élevées. En effet, pour les témoins par exemple, sur les 3 boîtes de Pétri correspondant à la remise en culture des souches présentes sur 3 lames, le nombre de colonies varie entre 500 et 1600. Nous avons attribué cette hétérogénéité à deux causes. Tout d'abord, le frottis ne permet certainement pas de récupérer la même quantité de cellules sur toutes les lames car même si des précautions ont été prises, il est quasiment impossible d'effectuer un mouvement parfaitement reproductible. Par ailleurs, le bouillon de culture contient à la fois des filaments et des spores de la souche fongique. Ainsi, l'inoculum n'est pas réellement homogène et il semblerait donc que le nombre de cellules déposé initialement sur chacune des lames ne soit donc pas totalement reproductible.

Malgré l'importance de ces incertitudes, quelques tendances peuvent toutefois être observées sur la figure 4-3. Tout d'abord, suite aux traitements de 1 minute, il semblerait qu'aucun effet ne soit observé. Le nombre de colonies formées après remise en culture est comparable à celui obtenu sur les témoins, et les observations par microscopie à fluorescence n'ont pas permis de mettre en évidence des différences entre les proportions de cellules viables et mortes. Lorsque la durée de traitement est plus importante (5 minutes), pour des pourcentages d'oxygène compris entre 1 et 10%, il semblerait que le nombre de survivants soit moins important que sur les témoins. Il est donc possible que le traitement par la post-

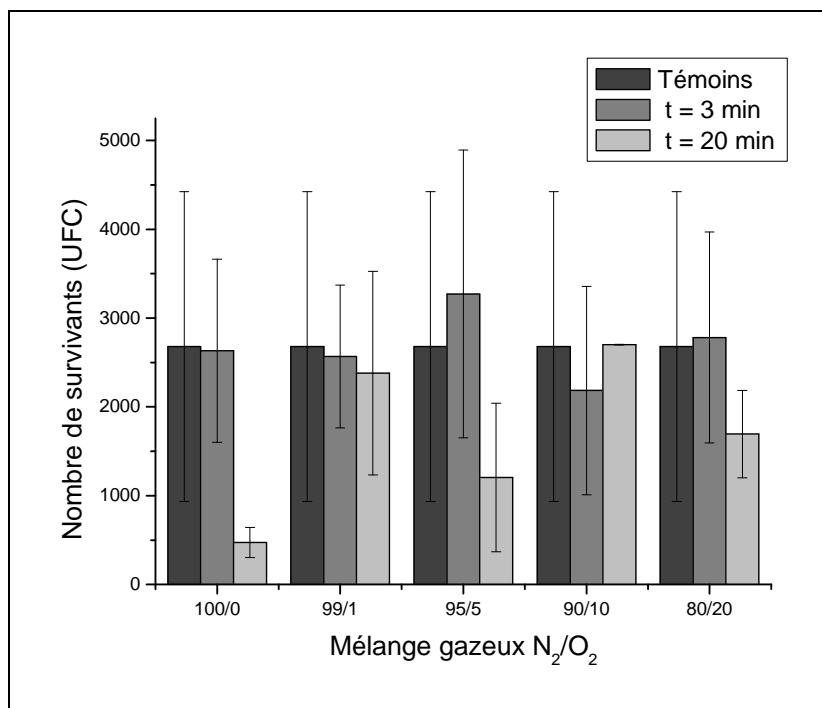
décharge, dans ces conditions, ait permis d'inhiber la croissance de certaines cellules d'*Aureobasidium pullulans*.

D'autres séries d'essais, pour lesquelles les densités d'énergie injectée sont plus importantes ont été réalisées. Les résultats présentés en figure 4-4 sont obtenus suite à des traitements de 20 min avec le réacteur S60 dans différents mélanges gazeux. La suspension cellulaire utilisée a été préparée à partir d'une culture d'*Aureobasidium pullulans* de 7 jours et la concentration initiale de celui-ci est de  $3.10^6$  UFC/mL. Ceux de la figure 4-5 sont obtenus suite à des traitements de 3 et 20 minutes avec le réacteur LEGP-1 tête, sur un inoculum de concentration égale à  $1.10^7$  UFC/mL réalisé à partir d'une culture de 11 jours.



**Figure 4-4 : nombre de survivants (UFC, exprimés pour une surface d'échantillonnage de 14,56 cm<sup>2</sup>) sur les lames témoins et les échantillons traités avec le réacteur S60 (N<sub>2</sub>, Q = 80 slm, rc=0,1, P = 900 W, T = 36°C) pour des temps de traitement de 20min dans différents mélanges gazeux**

Les résultats des figures 4-4 et 4-5 présentent encore des incertitudes très élevées et ne permettent donc pas de définir de façon certaine si des conditions de traitement optimales existent. Toutefois, on peut signaler que les traitements réalisés dans des mélanges N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 95/5 semblent conduire, dans la majorité des cas, à des résultats positifs.



**Figure 4-5 : nombre de survivants (UFC, exprimés pour une surface d'échantillonnage de 14,56 cm<sup>2</sup>) sur les lames témoins et les échantillons traités avec le réacteur LEGP-1 tête (N<sub>2</sub>, Q=80 slm, f=120 kHz, P=40 W, T=36°C) pour des temps de traitement de 3 et 20 min dans différents mélanges gazeux**

Malgré les incertitudes ne permettant pas de tirer des conclusions définitives quant à l'influence des différents paramètres expérimentaux, il semble que la post-décharge ait tout de même une influence sur les cellules du champignon, car le traitement conduit dans certains cas à une inhibition partielle de la croissance des spores. Afin d'essayer de comprendre comment certaines cellules pouvaient être endommagées par la post-décharge, des analyses au microscope électronique à balayage environnemental ont été réalisées. Dans un premier temps, nous avons observé les échantillons non traités (figure 4-6).

L'observation d'un échantillon non traité révèle que les spores sont regroupées par « paquets » sur la lame de microscope en verre. Il semblerait que ce rassemblement en paquet se produise au cours du séchage de l'échantillon après dépôt de l'inoculum sur la lame. Par ailleurs, il est également possible de distinguer la présence de filaments mycéliens sur la lame (photo b de la figure 4-6). Enfin, on peut remarquer que les spores sont très résistantes au faisceau d'électrons. En effet, même pour un grossissement x 15000, pour lequel le faisceau d'électrons est très intense, les spores résistent et conservent leur intégrité.

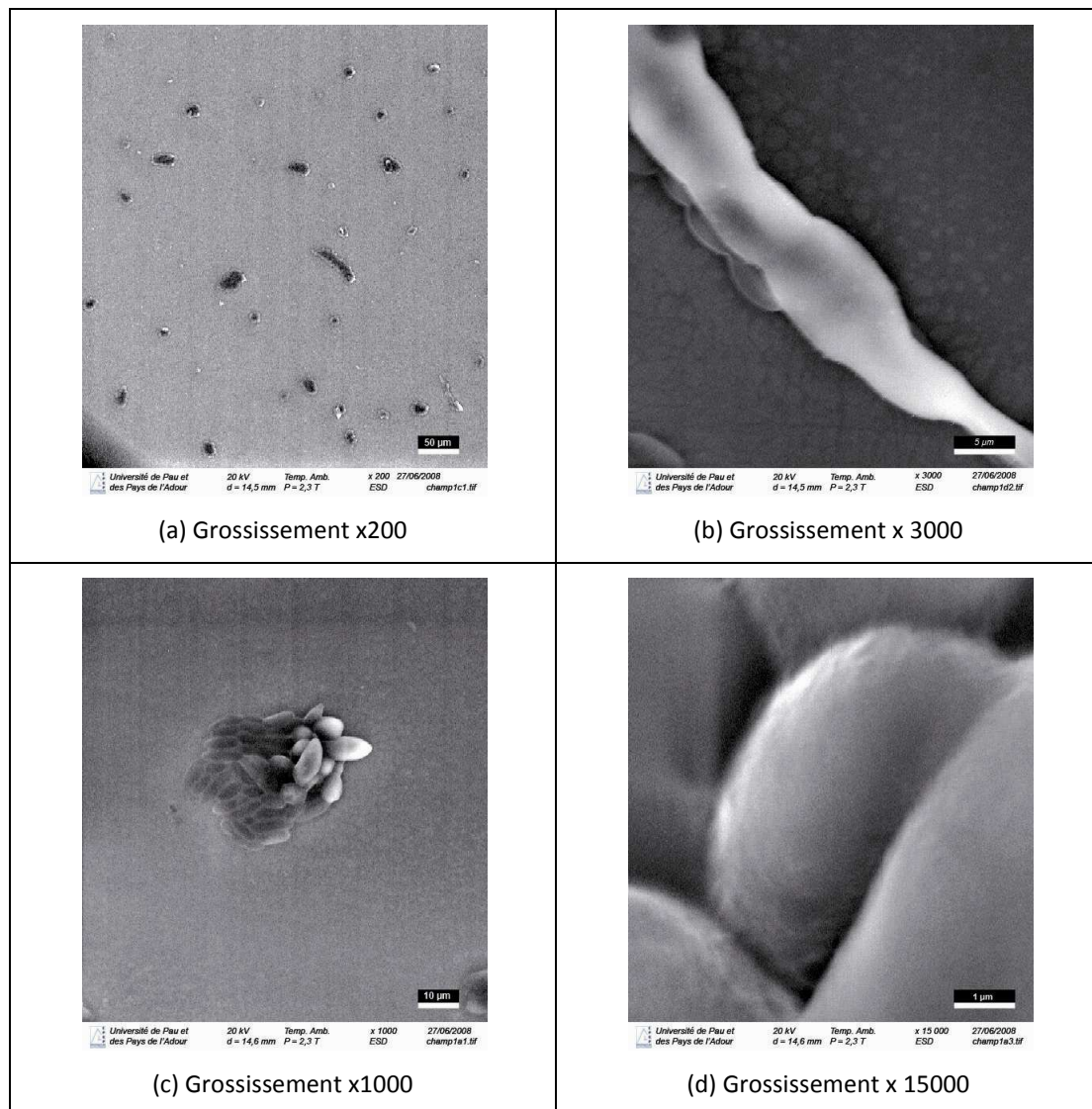


Figure 4-6 : observations au MEBE d'un échantillon non traité<sup>27</sup>

La figure 4-7 regroupe les images obtenues au MEBE sur un échantillon traité avec le réacteur LEGP-1 tête pendant une durée de 20 minutes et dans un mélange gazeux contenant 95% d'azote et 5% d'oxygène.

<sup>27</sup> Analyses réalisés à l'IPREM-EPCP par Mme V. Pelerin

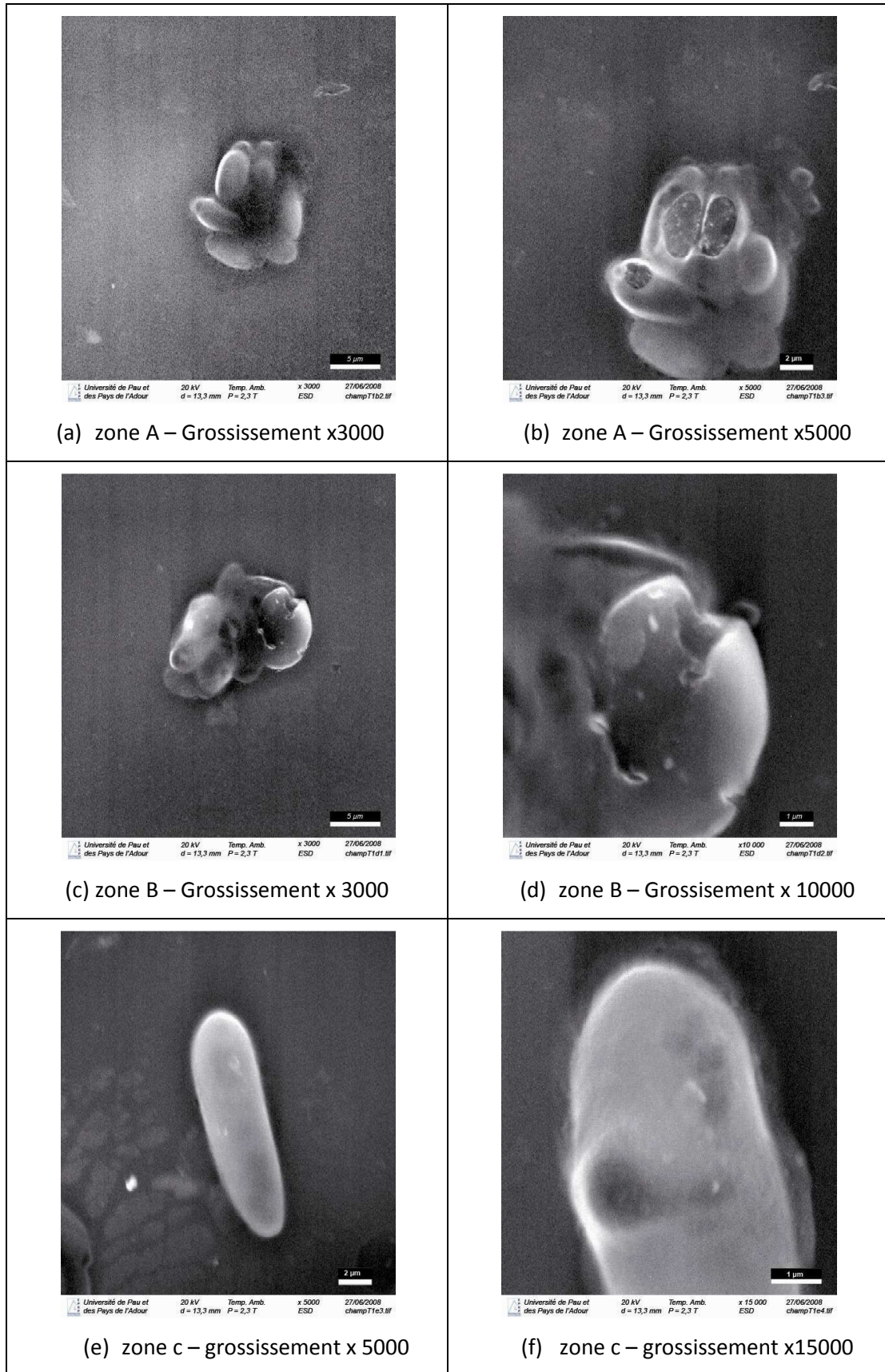


Figure 4-7 : observations au MEBE d'un échantillon traité (réacteur LEGP-1tête,  $t=20$  min,  $N_2/O_2=95/5$ ,  $Q=80$  slm,  $f=120$  kHz,  $P = 40$  W,  $T = 36^\circ C$ )



La photo (a) de la figure 4-7 présente un groupement de spores d'*Aureobasidium pullulans*. Les spores ne semblent pas, à première vue, avoir subi de dommages suite au traitement. Lors de l'observation avec un grossissement plus important, nous avons observé, « en direct », une dégradation de certaines spores (photo b). Il semblerait que la membrane n'ait pas résisté à l'augmentation de l'intensité du faisceau d'électrons. Un tel phénomène n'avait pas été constaté lors de l'observation des spores non traitées. Il est alors possible d'en conclure que le traitement a fragilisé la membrane de la spore, qui après traitement ne conserve pas son intégrité lorsqu'elle est exposée à un faisceau d'électrons trop important. Les photos (c) et (d) représentent une autre spore présente sur une zone différente de la lame. On a pu remarquer que cette spore était perforée, avant même que l'on ait augmenté le grossissement. Il semblerait donc, dans ce cas, que la spore ait subi une dégradation au cours du traitement par la post-décharge. Enfin, les photos (e) et (f) présentent un troisième cas de figure qui a pu être remarqué au cours de l'observation de l'échantillon. Encore une fois, c'est l'augmentation du grossissement qui entraîne ici une modification de la spore, qui, sous l'effet du faisceau d'électron, semble gonfler et développer une protubérance.

### III.3 Conclusion

Comme il a déjà été remarqué, ces essais constituaient des essais préliminaires. Ils nous ont permis de constater que la post-décharge semblait, dans certains cas, aboutir à une inhibition de la croissance des spores d'*Aureobasidium pullulans* mais que le protocole expérimental utilisé ne permettait pas d'obtenir des résultats suffisamment reproductibles pour définir l'influence des différents paramètres expérimentaux.

Les raisons du manque de reproductibilité ont pu être, en partie, formulées. Tout d'abord, il semblerait que l'hétérogénéité de l'inoculum fongique initial, contenant des spores et des filaments mycéliens, ne permette pas de déposer sur les lames des quantités reproductibles de cellules fongiques. Par ailleurs, la récupération des cellules par frottis après traitement ne semble pas être adaptée. Cette méthode ne permet pas, d'une part, de prélever la totalité des cellules présentes sur la lame et d'autre part, il n'est pas possible d'effectuer un mouvement de frottement totalement reproductible sur la totalité des échantillons. Enfin, les observations au MEBE ont montré que les cellules étaient agglomérées par paquets sur la lame. Il semblerait qu'une répartition plus homogène sur la lame soit préférable pour augmenter la reproductibilité des mesures et l'efficacité du traitement.

Ainsi, pour toutes ces raisons, nous avons choisi de modifier le protocole expérimental pour la suite des essais.

## IV. DEPOT DE L'INOCULUM FONGIQUE SUR FILTRES DE CELLULOSE

### IV.1 Détails expérimentaux

#### IV-1-1 Préparation des échantillons

Pour cette série d'essais, l'inoculum est préparé comme précédemment décrit mais n'est pas déposé tel quel sur le support. En effet, la suspension cellulaire est versée dans un flacon stérile puis filtrée sur un entonnoir fritté en verre Duran® de porosité 1 (100-160 $\mu$ m). Cette étape supplémentaire permet d'obtenir un inoculum homogène, constitué principalement de spores et exempt de mycélium.

150 $\mu$ L de l'inoculum filtré sont déposés sur des filtres de cellulose<sup>28</sup> qui sont positionnés sur des lames de microscope pour être exposés à la post-décharge (figure 4-8).

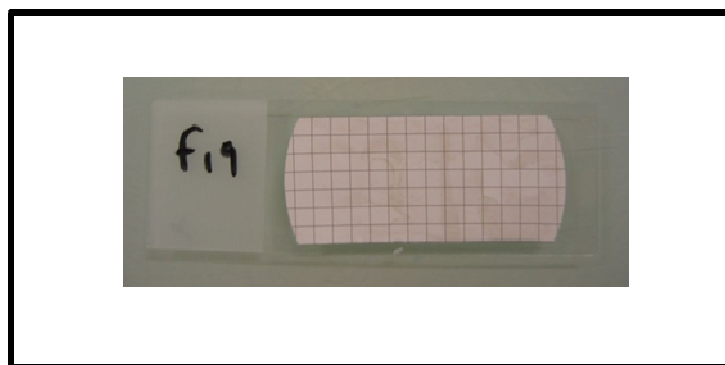


Figure 4-8 : photo d'un filtre de cellulose fixé sur une lame de microscope

Les échantillons ont été préparés à partir de cultures d'*Aureobasidium pullulans* dans la majorité des cas, mais l'effet de la post-décharge a également été testé sur les autres souches qui avaient été isolées sur le pin maritime (*Penicillium sp.*, *Gliocladium sp.*, *Trichoderma sp.* et *Ceratocystis sp.*).

#### IV-1-2 Traitements

Les traitements avec le réacteur S60 ont été réalisés suivant les mêmes conditions électriques et fluidiques que celles décrites dans le tableau 4-1 et seule l'influence du temps de traitement a été étudiée. En ce qui concerne les traitements réalisés avec le réacteur LEGP-

<sup>28</sup> Les filtres utilisés sont en réalité des dérivés cellulosiques (nitrocellulose), toutefois, nous avons adopté le terme cellulose dans l'ensemble du chapitre.

1 tête, nous avons fait varier de nombreux paramètres, tel que le temps de traitement, la composition du mélange gazeux, la puissance injectée, ou encore le débit de gaz. Ainsi, nous décrirons les paramètres expérimentaux pour chaque cas avec les résultats associés et préciserons la valeur de la densité d'énergie injectée au cours du traitement.

Le tableau 4-3 indique les différents temps de traitement qui ont été testés, chacun correspondant à un passage unique de l'échantillon sous le tube de post-décharge pour une vitesse de tapis donnée.

<b>Vitesse tapis (mm/min)</b>	4	6	8	12	20	40
<b>Temps de traitement</b>	14 min	9 min 20	7 min	4 min 40	2 min 48	1 min 24

Tableau 4-3 : Temps de traitement testés, définis par la vitesse du tapis roulant

Pour chaque série d'expérience, 5 filtres témoins ont été réalisés et 3 filtres ont été traités par paramètre étudié.

#### ***IV-1-3 Caractérisation après traitement***

Comme pour la partie précédente, les échantillons ont systématiquement été analysés par remise en culture sur milieu gélosé et microscopie à fluorescence. Pour cela, les filtres sont placés après traitement dans des flacons stériles contenant 10mL d'eau distillée.

Afin de remettre les cellules en suspension, le flacon est placé dans un agitateur de type vortex pendant 1 minute à 2600 tr/min. A partir de cette suspension (solution mère), des dilutions en séries sont réalisées ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ). Pour chaque dilution, 3 prélèvements de 100 $\mu$ L sont effectués etensemencés sur gélose.

Après 5 jours d'incubation à 24°C, les dénombrements sont réalisés sur les boîtes des dilutions pour lesquelles le nombre de colonies est compris entre 30 et 300. A partir de ces résultats, il est possible de calculer la concentration, en UFC/mL, de cellules viables dans la suspension et ainsi d'en déduire le nombre de survivants en UFC, dans les 10 mL de suspension (solution mère).

Ce protocole expérimental présente de nombreux avantages. Tout d'abord, la récupération des cellules en milieu liquide permet de réaliser des dilutions du milieu. Il permet donc d'obtenir des cultures sur boîte pour lesquelles le dénombrement est possible. En effet, pour certains des essais précédemment réalisés sur les lames de microscope, nous avons parfois obtenus des cultures tellement chargées que le nombre de colonies était impossible à déterminer. Par ailleurs, grâce à cette suspension en milieu liquide, il est possible de réaliser 3 réplicats par échantillon et donc de déterminer plus précisément la concentration en cellules viables des différentes solutions.

## IV.2 Résultats

### *IV-2-1 Vérification de la reproductibilité des résultats de remise en culture*

Dans un premier temps, il nous a semblé essentiel de vérifier que le nouveau protocole mis au point permettait de pallier les problèmes évoqués précédemment. Ainsi, nous avons tout d'abord vérifié si les résultats obtenus par remise en culture d'échantillons témoins étaient bien reproductibles.

Un inoculum fongique a donc été préparé à partir d'une culture d'*Aureobasidium pullulans* de 12 jours. Sa concentration a été mesurée et établie à  $3.10^7$  UFC/mL. Des échantillons ont été préparés suivant le protocole décrit et les résultats obtenus par remise en culture de 5 échantillons témoins (à partir de la solution diluée 100 fois) sont regroupés dans le tableau 4-4.

On peut remarquer que les résultats obtenus sont bien reproductibles. A partir des valeurs moyennes du nombre de colonies développées après la période d'incubation, on peut déterminer le nombre de survivants présents dans 10 mL de la suspension, qui est égal à  $3.10^6$  UFC ( $\pm 10\%$ ). Or, le nombre de cellules déposées initialement sur le filtre est égal, après mise en culture, à  $4,5.10^6$  UFC ( $C_0=3,17.10^7$  UFC/mL). On peut donc noter que lors de la mise en suspension par agitation au vortex, on récupère bien plus de spores que par le frottis réalisé sur les lames de microscopes.
















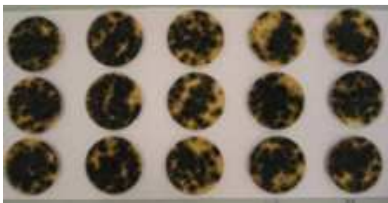
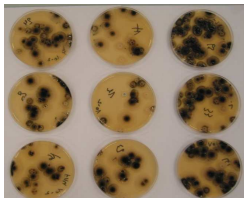
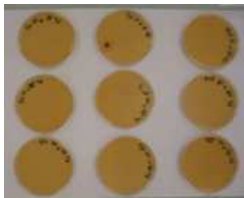
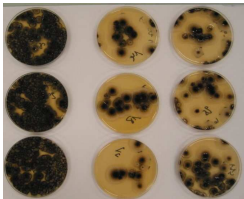


Témoins N°	Boite de Pétri N°1	Boîte de Pétri N°2	Boîte de Pétri N°2
1	 191 colonies	 204 colonies	 201 colonies
2	 314 colonies	 355 colonies	 390 colonies
3	 370 colonies	 349 colonies	 390 colonies
4	 310 colonies	 258 colonies	 294 colonies
5	 355 colonies	 356 colonies	 357 colonies

Tableau 4-4 : photos des cultures fongiques après remise en culture de 5 échantillons témoins (dilution  $10^{-2}$ )

La remise en culture sur milieu gélosé à partir d'échantillons témoins ayant permis de vérifier que le nouveau protocole permettait d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons pu réaliser des traitements pour vérifier que les résultats, après exposition à la post-décharge étaient également reproductibles. Les filtres préparés à partir du même inoculum ( $C=3.10^7$  UFC/mL, 12 jours) ont donc été exposés à une post-décharge issue du réacteur S60, pendant 14 min ou 1 min 24. Les traitements ont été réalisés dans trois mélanges gazeux, contenant 0, 5 et 20% d'oxygène. Les photos des cultures fongiques après incubation sont présentées dans le tableau 4-5.

Témoins	 1 2 3 4 5
$N_2/O_2 = 100/0$	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>t = 1 min 24</p>  <p>1 2 3</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>t = 14 min</p>  <p>1 2 3</p> </div> </div>
$N_2/O_2 = 95/5$	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>t = 1 min 24</p>  <p>1 2 3</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>t = 14 min</p>  <p>1 2 3</p> </div> </div>
$N_2/O_2 = 80/20$	<div style="text-align: center;"> <p>t = 14 min</p>  <p>1 2 3</p> </div>

**Tableau 4-5 : photos des cultures fongiques après remise en culture des échantillons traités avec le réacteur S60, dans différents mélanges gazeux, pendant 14 min et 1 min 24 (dilution  $10^{-2}$ )**

On peut remarquer dans un premier temps que les résultats obtenus sont assez reproductibles puisque le nombre de colonies est comparable sur chacune des boîtes correspondant à la remise en culture d'une même série (sauf pour un des échantillons de la série  $t=1\text{min}24$ ,  $N_2/O_2 = 95/5$ ). On constate par ailleurs que les traitements de 14 minutes conduisent, quel que soit le mélange gazeux utilisé, à une inhibition totale de la croissance des spores fongiques<sup>29</sup>. Pour les traitements de 1 min 24, on obtient un taux d'inhibition par rapport aux témoins de l'ordre de 75%.

Suite à ces différents essais, on peut donc confirmer que le protocole mis au point permet d'obtenir des résultats bien plus reproductibles que lorsque l'inoculum fongique était déposé sur les lames de microscope. On peut également souligner que l'efficacité du traitement est désormais nettement remarquable. Nous avons tout de même émis des réserves sur ces premiers résultats qui semblaient assez exceptionnels. Les traitements de 14 min ont donc été renouvelés, et une inhibition totale, pour l'ensemble des traitements, a à nouveau été observée.

Les espèces actives de la post-décharge semblent donc bien interagir avec les spores pour conduire à une inhibition de leur croissance. Afin de valider cette hypothèse, certaines vérifications étaient néanmoins nécessaires, notamment en ce qui concerne l'effet induit uniquement par le fort débit du gaz et sa température.

#### ***IV-2-2 Vérification de l'effet induit par le débit et la température du gaz***

Afin de vérifier que ce sont bien les espèces actives de la post-décharge, et non l'effet induit par le débit du gaz et sa température, qui sont responsables de l'inhibition de la croissance des cellules fongiques, des échantillons témoins supplémentaires ont été réalisés. Ces échantillons sont exposés au gaz chauffé à la même température que celle mesurée dans la post-décharge et injecté dans le réacteur avec le même débit qu'au cours des traitements. Les résultats obtenus suite à la remise en culture des cellules présentes sur ces échantillons sont comparés aux échantillons témoins (non exposés) et aux échantillons traités.

---

<sup>29</sup> Les éléments en noir que l'on distingue sur les bords des boîtes de Pétri sont des annotations réalisées au marqueur au dos de celles-ci et non des colonies.

Les traitements sont réalisés avec le réacteur LEGP-1 tête et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4-9. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- Q = 80 slm, Gaz : 100% N<sub>2</sub>
- f = 100 kHz, P = 30 W
- Température mesurée dans la post-décharge = 36°C
- Variation du temps de traitement de 1min24 à 9min20 (variation de la densité d'énergie injectée de 630 à 4200 J/cm<sup>2</sup>)
- Culture : *Aureobasidium pullulans*, 22 jours, 2,7.10<sup>7</sup> UFC/mL

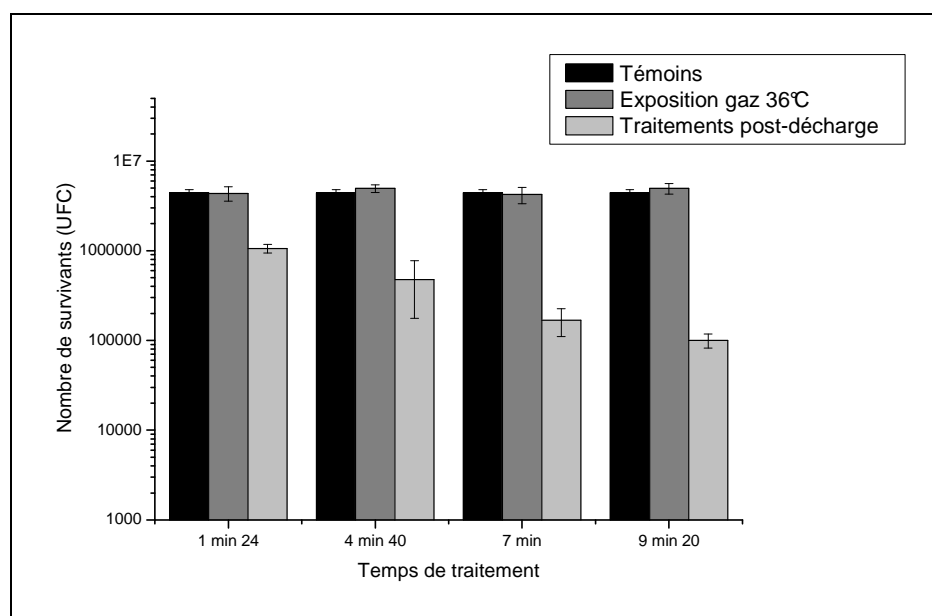


Figure 4-9 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins, des échantillons exposés uniquement au gaz chauffé (N<sub>2</sub>, Q=80 slm, T = 36°C) et des échantillons traités par la post-décharge (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80 slm, f=100 kHz, P = 30 W) pour différents temps de traitement

On peut constater que l'augmentation du temps de traitement conduit à une augmentation du taux d'inhibition des spores du champignon. Par ailleurs, les concentrations en cellules viables déterminées sur les échantillons exposés uniquement au gaz chauffé sont comparables à celles des échantillons témoins. On peut donc conclure que le débit et la température du gaz n'ont aucun effet sur les spores de champignons, et que l'inhibition observée suite à l'exposition par la post-décharge est bien due aux espèces actives de la phase gazeuse.

On peut par ailleurs signaler qu'après 9 min 20 de traitement, même si le nombre de survivants semble important (~10<sup>5</sup> UFC), le taux d'inhibition observé, par rapport aux témoins est de l'ordre de 98%.



### IV-2-3 Comparaison des résultats obtenus avec les différents réacteurs

Afin de comparer les résultats de traitement obtenus avec les deux réacteurs, nous avons choisi de nous placer dans des conditions pour lesquelles les températures mises en jeu dans la post-décharge sont similaires. L'objectif est de déterminer si pour des temps d'exposition similaires, des différences en terme d'efficacité de traitement peuvent être observées.

Les traitements avec les 2 réacteurs ont donc été réalisés le même jour et à partir du même inoculum fongique (*Aureobasidium pullulans*, 20 jours,  $3,3 \cdot 10^7$  UFC/mL). Les conditions expérimentales de traitements sont rappelées dans le tableau 4-6.

Réacteur S60	Réacteur LEGP-1 tête
$r_c = 0,1$ $\langle P \rangle = 900 \text{ W}$ $Q = 80 \text{ slm}$ $T^\circ$ mesurée dans la post-décharge = $36^\circ\text{C}$ $t = 1 \text{ min } 24 ; 4 \text{ min } 40 ; 9 \text{ min } 20$ $E_{\text{dens}} = 135 ; 450 ; 900 \text{ J/cm}^2$	$f = 100 \text{ kHz}$ $\langle P \rangle = 30 \text{ W}$ $Q = 80 \text{ slm}$ $T^\circ$ mesurée dans la post-décharge = $36^\circ\text{C}$ $t = 1 \text{ min } 24 ; 4 \text{ min } 40 ; 9 \text{ min } 20$ $E_{\text{dens}} = 630 ; 2100 ; 4200 \text{ J/cm}^2$

Tableau 4-6 : Conditions expérimentales de traitement pour la comparaison de l'efficacité des deux réacteurs

Les photos des cultures fongiques après remise en culture des échantillons traités sont regroupées dans le tableau 4-7 et les résultats obtenus à partir du dénombrement des colonies sur boîtes (en UFC) sont représentés sur la figure 4-10.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence que les traitements réalisés avec le réacteur LEGP-1 tête sont plus efficaces que ceux réalisés avec le réacteur S60 pour des temps de traitement et des conditions de température dans la post-décharge similaires. Il semblerait donc que l'augmentation de la densité d'énergie injectée permette d'obtenir de meilleurs résultats de traitement.

La suite des essais a donc été réalisée en majeure partie avec le réacteur LEGP-1 tête, l'objectif étant de faire varier un maximum de paramètres pour déterminer les conditions de traitements optimales.

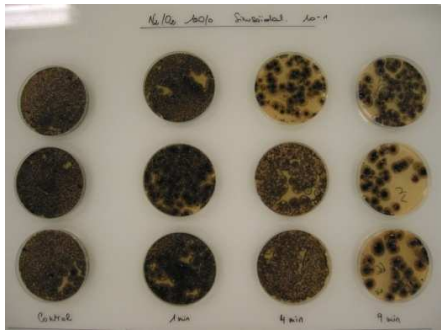
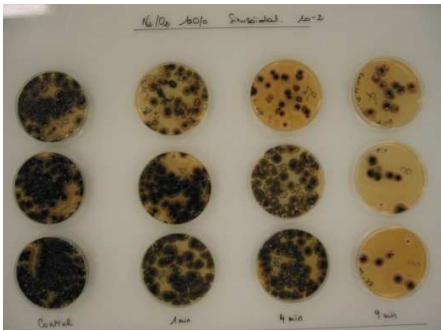
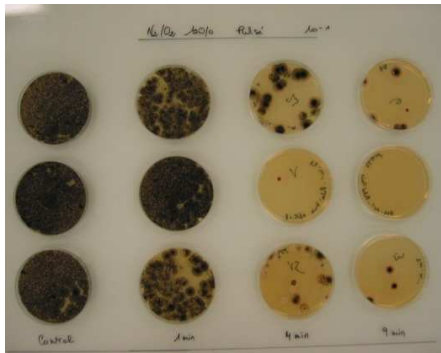
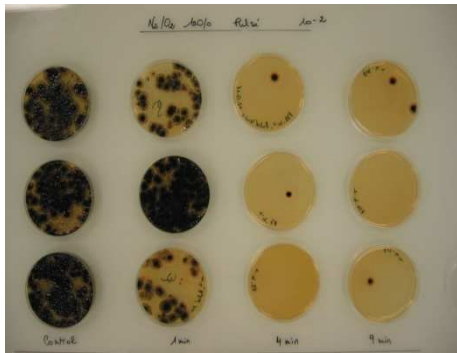
	Dilution $10^{-1}$	Dilution $10^{-2}$
Réacteur S60	 <p>Témoins 1min24 4min40 9min20</p>	 <p>Témoins 1min24 4min40 9min20</p>
Réacteur LEGP-1 tête	 <p>Témoins 1min24 4min40 9min20</p>	 <p>Témoins 1min24 4min40 9min20</p>

Tableau 4-7 : photos des cultures fongiques après remise en culture des échantillons traités avec le réacteur S60 ( $N_2$ ,  $Q=80$  slm,  $r_c=0,1$ ,  $P=900$  W,  $T=36^\circ\text{C}$ ) et le réacteur LEGP- 1 tête ( $N_2$ ,  $Q=80$  slm,  $f=100$  kHz,  $P=30$  W,  $T=36^\circ\text{C}$ ) pour différents temps de traitements (dilution  $10^{-2}$ )

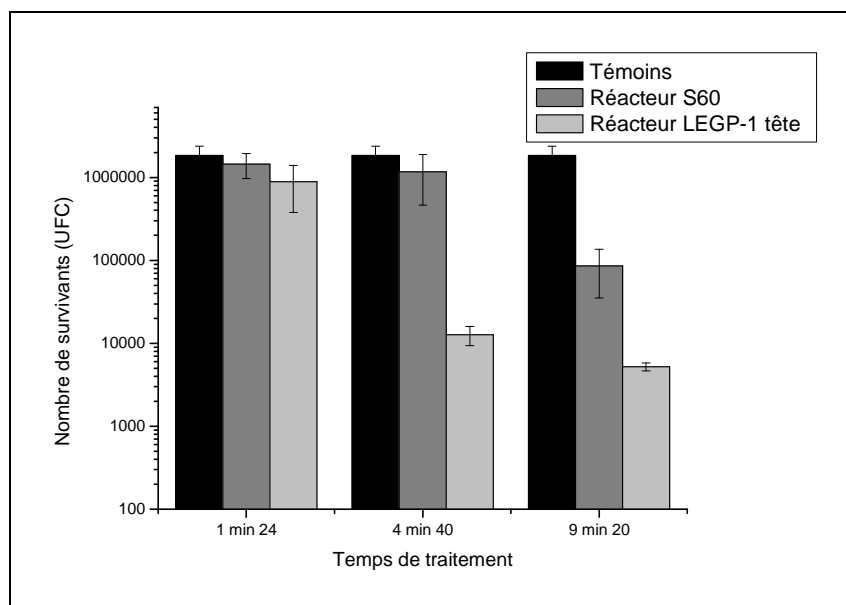


Figure 4-10 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins et des échantillons traités avec le réacteur S60 ( $N_2$ ,  $Q = 80$  slm,  $r_c=0,1$ ,  $P = 900$  W,  $T = 36^\circ\text{C}$ ) et le réacteur LEGP- 1 tête ( $N_2$ ,  $Q = 80$  slm,  $f = 100$  kHz,  $P = 30$  W,  $T = 36^\circ\text{C}$ ) pour différents temps de traitements

#### IV-2-4 Influence de l'âge de la culture sur l'efficacité du traitement

Comme nous l'avons rappelé plusieurs fois, l'inoculum préparé est différent à chaque campagne d'essais. L'âge de la culture utilisée peut être un critère important dans l'évaluation de l'efficacité du traitement. En effet, les cellules, en vieillissant peuvent devenir plus résistantes. Nous avons donc observé l'influence de l'âge de la culture sur l'efficacité du traitement. Des suspensions cellulaires ont donc été réalisées à partir de cultures d'*Aureobasidium pullulans* de 7, 10, 14 et 21 jours dont les concentrations sont présentées dans le tableau 4-8.

Age de la culture	Concentration de l'inoculum (UFC/mL)
7 jours	$1,4 \cdot 10^6$
10 jours	$1,4 \cdot 10^7$
14 jours	$2,8 \cdot 10^7$
21 jours	$3,1 \cdot 10^7$

Tableau 4-8 : Concentration de l'inoculum fongique en fonction de l'âge de la culture

Les traitements ont été réalisés avec le réacteur LEGP-1 tête dans les conditions suivantes :

- Q = 80 slm, Gaz : 100% N<sub>2</sub>
- f = 100 kHz, P = 30 W
- Température mesurée dans la post-décharge = 36°C
- Traitements de 4 min 40 et 7 min (correspondant a des densités d'énergie injectée de 2100 et 3150 J/cm<sup>2</sup>)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4-11

On peut tout d'abord constater que l'inoculum initial est d'autant plus concentré que la culture est âgée. Ainsi, le nombre de survivants sur les témoins augmente avec l'âge de la culture également. En ce qui concerne l'efficacité du traitement, on peut remarquer une inhibition très importante des cellules fongiques de la culture âgée de 7 jours puisque le nombre de survivants peut être considéré comme quasi-nul après un traitement de 4 min 40. Il

est possible que cette efficacité soit due au fait que les cellules sont plus jeunes et donc moins résistantes d'une part, et à la faible concentration initiale de l'inoculum d'autre part, car il y a sur le filtre moins de cellules à léser pour que l'inhibition soit quasi-totale.

Pour les cultures de 10, 14 et 21 jours, peu de différences peuvent être observées quant à l'efficacité du traitement. Pour l'ensemble des expériences suivantes, nous avons donc choisi de travailler avec des cultures d'âge comparable, aux environs de 15 jours.

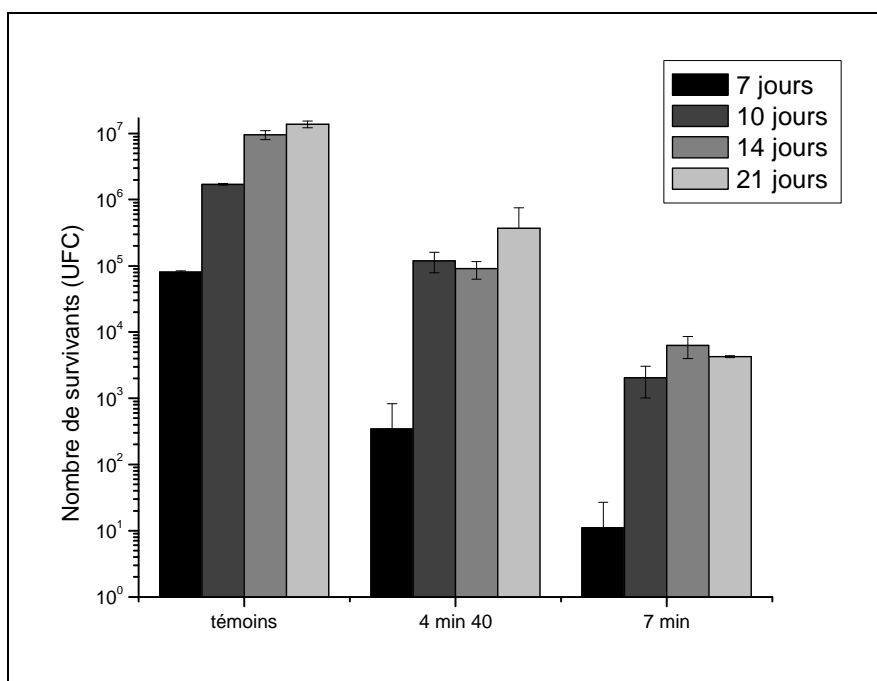


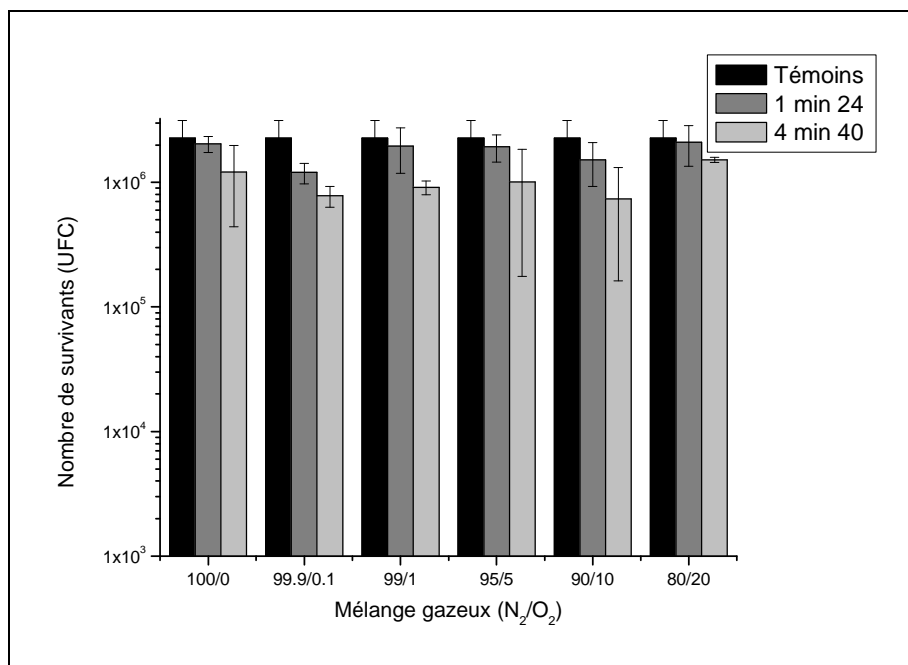
Figure 4-11 : Nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins et des échantillons traités avec le réacteur LEGP-1 tête ( $N_2$ ,  $Q = 80$  slm,  $f = 100$  kHz,  $P = 30$  W,  $T = 36^\circ C$ ) pour des temps de traitement de 4min40 et 7min sur des cultures d'âge variable

#### IV-2-5 Influence du mélange gazeux sur l'efficacité du traitement

Malgré le manque de reproductibilité observé au cours des traitements sur lames de microscope, il nous avait semblé que les traitements réalisés dans certains mélanges gazeux, en particulier ceux contenant 95% d'azote et 5% d'oxygène, permettait d'obtenir une meilleure inhibition de la croissance fongique. Nous avons donc à nouveau fait varier le pourcentage d'oxygène ajouté dans l'azote pour observer l'influence du mélange gazeux sur l'efficacité du traitement.

Les résultats obtenus pour cette série d'expérience sont présentés sur la figure 4-12, les conditions expérimentales utilisées étant les suivantes :

- Q = 80 slm
- Variation du pourcentage d'oxygène ajouté dans l'azote
- f = 100 kHz, P = 25 W (la tension appliquée est ajustée en fonction du pourcentage d'oxygène pour conserver une puissance constante)
- Température mesurée dans la post-décharge = 34°C
- Traitements de 1 min 24 et 4 min 40 (correspondant a des densités d'énergie injectée de 525 et 1750 J/cm<sup>2</sup>)
- Inoculum : *Aureobasidium Pullulans*, 17 jours, 3,5.10<sup>7</sup> UFC/mL



**Figure 4-12 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins et des échantillons traités avec le réacteur LEGP-1 tête (N<sub>2</sub>, Q = 80 slm, f = 100 kHz, P = 25 W, T=34°C) pour différents mélanges gazeux et des temps de traitement de 1min24 et 4min40**

Les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une augmentation de l'efficacité du traitement pour un mélange gazeux en particulier contrairement à ce qui avait pu être observé lorsque l'inoculum fongique était déposé sur lames de microscope.

**IV-2-6 Influence de la puissance injectée sur l'efficacité du traitement**

Les résultats présentés sur la figure 4-13 présentent les résultats obtenus suite à une variation de la puissance injectée dans le réacteur. Les conditions expérimentales utilisées pour les différents traitements sont décrites ci-dessous :

- Q = 80 slm, Gaz : 100% N<sub>2</sub>
- f = 100 kHz
- Traitements de 4 min 40
- Inoculum : *Aureobasidium pullulans*, 14 jours,  $1,7 \cdot 10^7$  UFC/mL

La variation de la puissance moyenne injectée au réacteur entraîne une variation de la température mesurée dans la post-décharge et de la densité d'énergie injectée au cours du traitement comme l'indique le tableau 4-9.

Puissance moyenne injectée (W)	Température mesurée dans la post-décharge (°C)	Densité d'énergie injectée au cours du traitement (J/cm <sup>2</sup> )
10	28	700
15	30	1050
20	32	1400
25	34	1750
30	36	2100

**Tableau 4-9 : Température mesurée dans la post-décharge et densité d'énergie injectée pour les différentes valeurs de puissance injectée pour des traitements réalisés avec le réacteur LEGP-1 tête (Q = 80 slm, f = 100 kHz, t=4min40)**

On remarque sur la figure 4-13 que l'efficacité du traitement augmente avec la puissance injectée. Par ailleurs, on peut noter à nouveau que l'exposition au gaz chauffé n'entraîne pas de diminution remarquable du nombre de survivants sur les filtres.

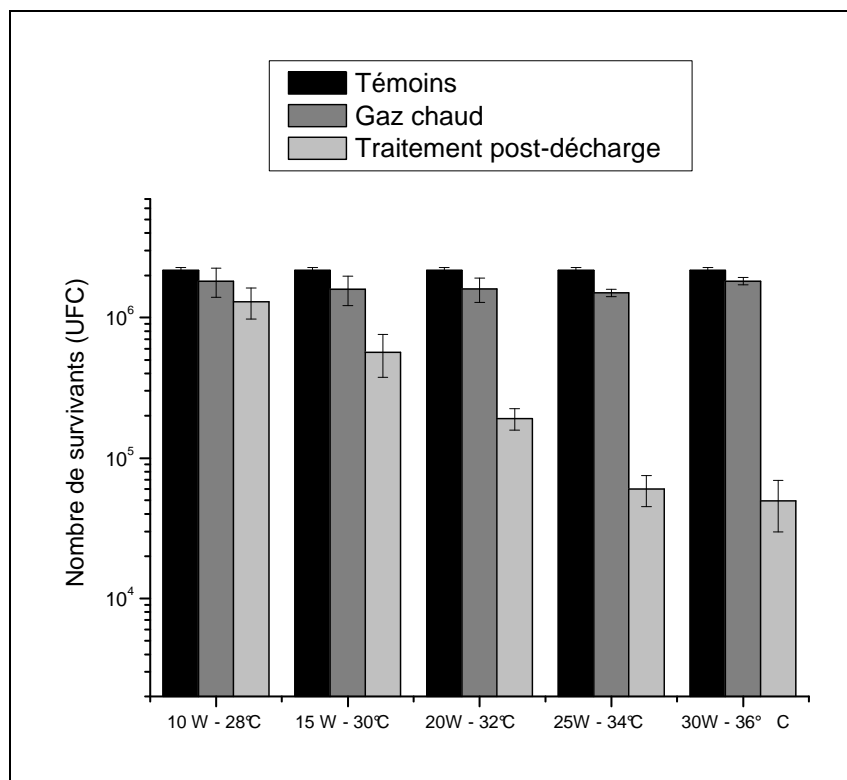


Figure 4-13 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins, des échantillons exposés uniquement au gaz chauffé (N<sub>2</sub>, Q=80slm) et des échantillons traités par la post-décharge (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80 slm, f=100 kHz, t=4min40) pour différentes valeurs de puissance injectée et de température

#### IV-2-7 Influence du débit de gaz sur l'efficacité du traitement

Les résultats présentés sur la figure 4-14 sont obtenus suite à des traitements réalisés dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous, pour lesquels nous avons fait varier le débit du gaz :

- Gaz : 100% N<sub>2</sub>
- f = 100 kHz, P = 20W
- Traitements de 4 min 40 (densité d'énergie injectée =1400 J/cm<sup>2</sup>)
- Inoculum : *Aureobasidium pullulans*, 14 jours, 2,51.10<sup>7</sup> UFC/mL

La variation du débit de gaz, à puissance constante, conduit à des variations de températures dans la post-décharge comme le montre le tableau 4-10. Ces variations doivent être prises en compte pour évaluer l'efficacité du traitement en réalisant d'autres témoins, exposés uniquement au gaz chauffé.

Débit de gaz (slm)	Température mesurée dans la post-décharge (°C)
40	41
50	38
60	36
70	34
80	32

Tableau 4-10 : température mesurée dans la post-décharge issue du réacteur LEGP-1 tête (N<sub>2</sub>, f = 100 kHz, P = 20W) pour différentes valeurs de débit

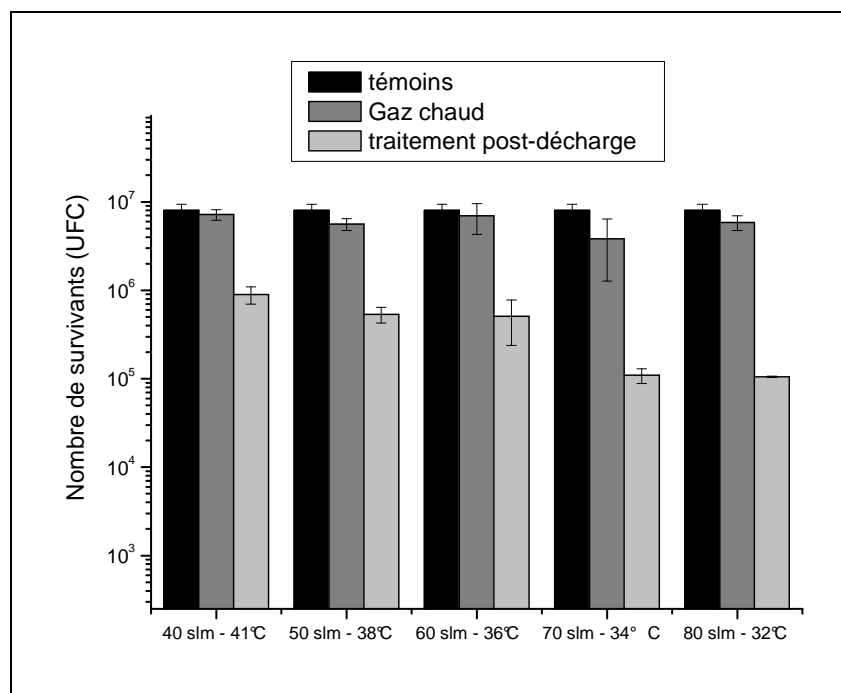


Figure 4-14 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins, des échantillons exposés uniquement au gaz chauffé (N<sub>2</sub>) et des échantillons traités par la post-décharge (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80 slm, f=100 kHz, t=4min40) pour différentes valeurs de débit et de température

Les résultats permettent de montrer que plus le débit de gaz est élevé, plus le traitement est efficace, malgré des températures plus faibles dans la post-décharge. Cette amélioration de l'efficacité du traitement peut être attribuée à une augmentation du nombre d'espèces réactives arrivant sur la surface à traiter lorsque le débit de gaz est plus élevé.



#### ***IV-2-8 Observation des spores avant et après traitement au MEBE***

Les résultats obtenus par remise en culture et dénombrement sur boîte de Pétri après traitement ont permis de mettre en évidence que les espèces actives de la post-décharge pouvaient conduire à une importante inhibition des spores d'*Aureobasidium pullulans*.

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont donc été réalisées pour observer les spores de champignons avant et après exposition à la post-décharge.

La figure 4-15 présente quelques photos obtenues sur 4 échantillons témoins différents.

La photo (a) permet d'observer la répartition des spores sur le filtre. On peut constater que les spores sont étalées de façon assez homogène et qu'elles ne sont pas amassées par paquets comme elles l'étaient sur les lames de microscope. Sur les photos (b), (c), (d), (e) et (f), on distingue la forme des spores, sur les différents échantillons et avec différents grossissements. On peut constater que celles-ci ne présentent pas le même aspect que lorsqu'elles étaient déposées sur les lames de microscope. Elles semblent en effet très creusées, ce qui traduit peut-être un assèchement des cellules. On peut penser que sur les lames de microscope, les cellules étant regroupées, conservaient une certaine humidité. Sur les filtres en revanche, elles sont bien distinctes, et l'humidité qu'elles contiennent initialement peut être absorbée par les fibres de cellulose. Les cellules déposées sur filtre étant alors plus asséchées, il est possible qu'elles soient donc plus fragiles, ce qui expliquerait pourquoi les traitements sont bien plus efficaces dans ces conditions.

Des observations ont ensuite été réalisées sur des échantillons traités. Les traitements ont été réalisés avec le réacteur S60, dans les conditions électriques et fluidiques décrites dans le tableau 4-1.

Le premier échantillon observé a été exposé à la post-décharge « en défilé » pendant une durée de 9 min 20. Les résultats des observations sont présentés sur la figure 4-16.

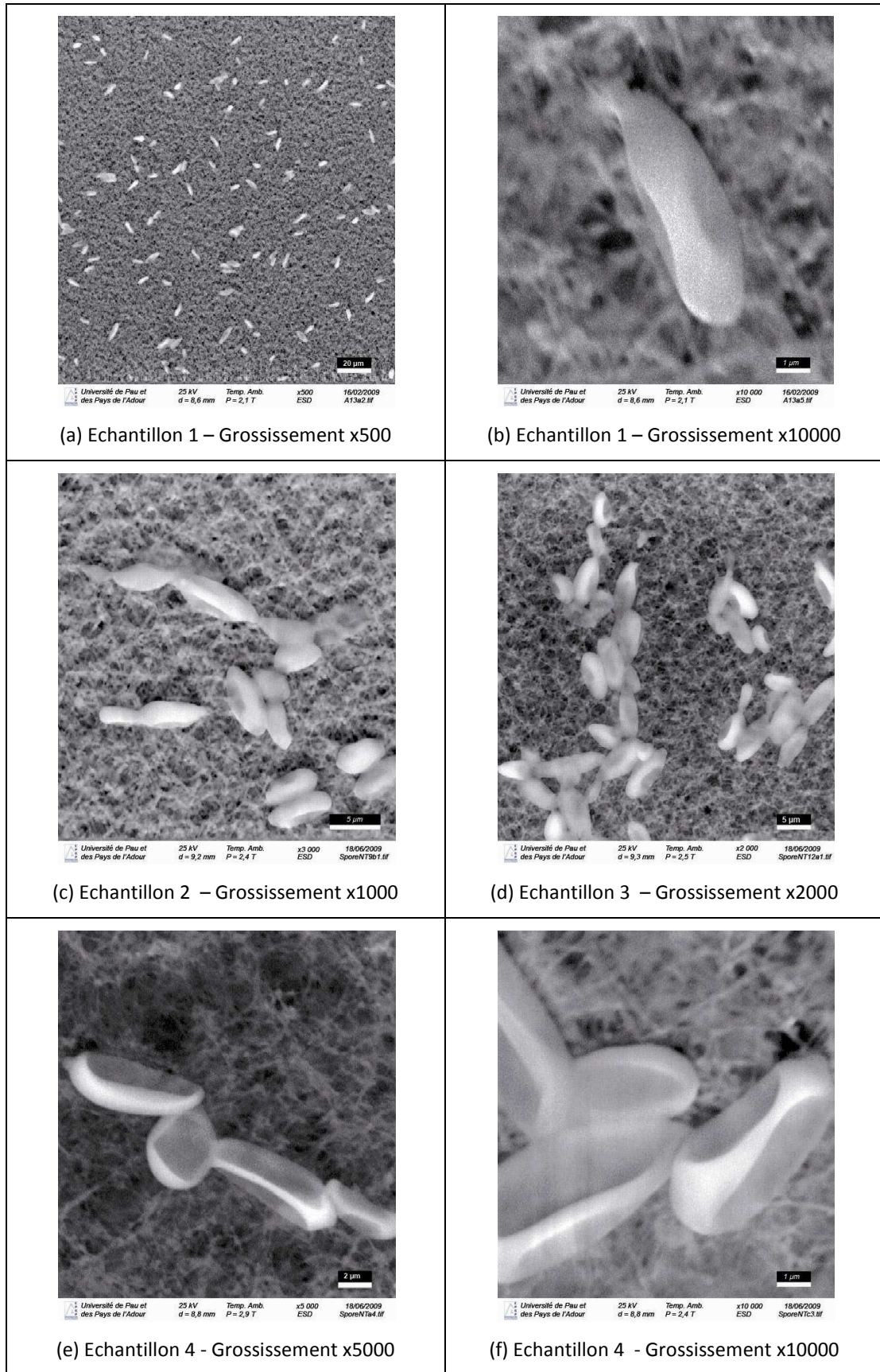


Figure 4-15 : observations au MEBE de spores d'*Aureobasidium pullulans* sur des échantillons témoins

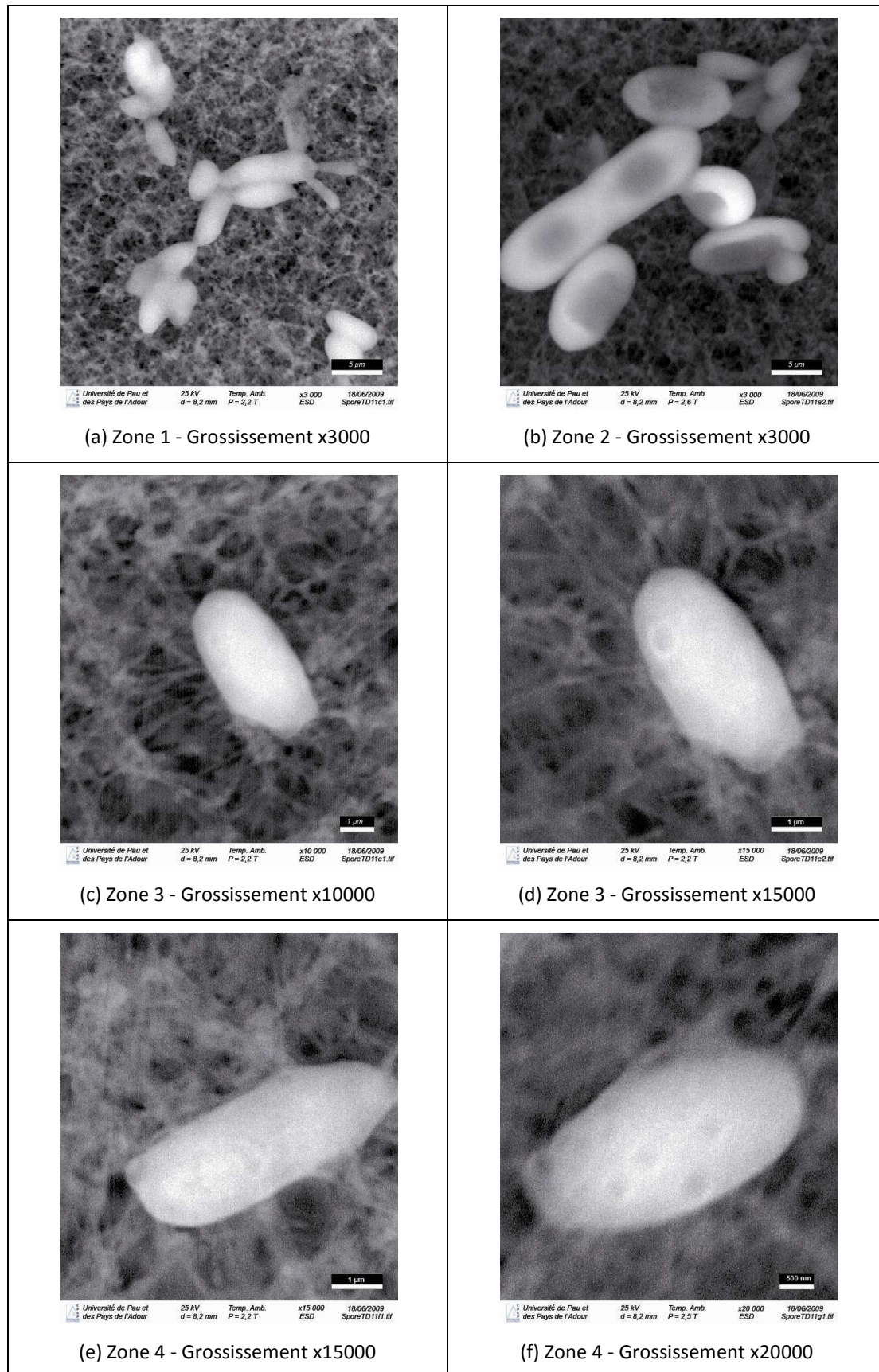


Figure 4-16 : observations au MEBE de spores d'*Aureobasidium pullulans* sur un échantillon traité « en défilé » (réacteur S60,  $\langle P \rangle = 900\text{W}$ ,  $r_c = 0.1$ ,  $Q = 80\text{slm}$ ,  $t = 9\text{min}20$ )

La première chose que nous avons constatée en observant l'échantillon après traitement concerne la forme globale des spores. En effet, contrairement à ce que l'on avait observé sur les témoins, la majorité des spores est arrondie et non creusée comme le montrent les photos (a), (c) et (e). Certaines spores, mais en quantités nettement moins importantes sont tout de même encore affaissées (photo (b)).

L'augmentation de l'intensité du faisceau d'électrons, donc du grossissement, a entraîné l'apparition de cloques sur les spores, comme on peut le voir en comparant les photos (c) et (d) et (e) et (f). Ces effets dus au faisceau d'électrons n'avaient pas du tout été observés sur les échantillons non traités.

En première impression, il semble donc que le traitement ait conduit à « un gonflement » de la majorité des spores, qui paraissent en conséquence plus sensibles au faisceau d'électrons (l'augmentation du grossissement sur des spores creusées, affaissées, n'entraîne aucune dégradation de celles-ci). Toutefois, il est important de rester prudent quant à cette hypothèse. En effet, lors des observations réalisées sur les témoins, nous avons pu constater qu'il y avait une certaine disparité de la forme des spores, certaines étant plus affaissées que d'autres, malgré le fait que les échantillons aient tous été préparés au même moment et à partir du même inoculum. Il est donc possible que l'état « gonflé » des spores ne soit pas le résultat du traitement, mais qu'il s'agissait plutôt de l'état initial des spores, avant traitement. Afin d'infirmer ou confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'observer le même échantillon avant et après traitement, sur une zone précise ou d'observer un plus grand nombre d'échantillons témoins et d'échantillons traités. Malheureusement, ces expériences n'ont pas pu être réalisées.

Le second traitement a été réalisé en mode statique pendant 10 minutes, de façon à augmenter la dose énergétique perçue par les spores. Nous avons donc observé la zone située juste au dessous de la sortie du tube, sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Les résultats des observations sont présentés sur la figure 4-17.

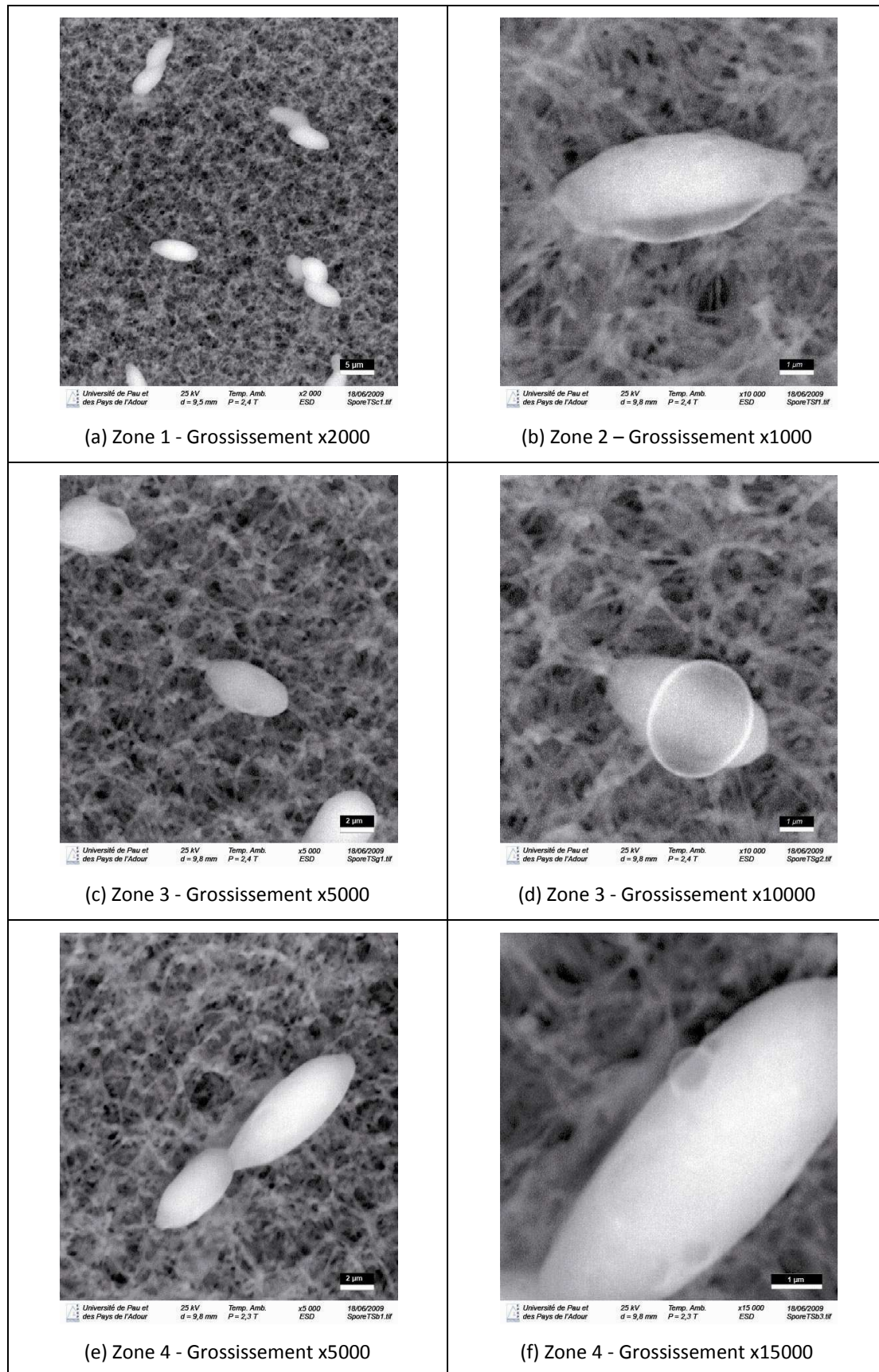


Figure 4-17 : observations au MEBE de spores d'*Aureobasidium pullulans* sur un échantillon traité en mode statique (réacteur S60,  $\langle P \rangle = 900\text{W}$ ,  $r_c = 0.1$ ,  $Q = 80\text{slm}$ ,  $t = 10\text{min}$ )

On peut remarquer sur les photos (a), (c) et (d) que les spores présentes sur la zone traitée, ne sont pas affaissées. Cette observation semble confirmer l'hypothèse de gonflement de la spore au cours du traitement. Par ailleurs, l'augmentation du grossissement entraîne à nouveau l'apparition de cloques sur les spores (photos (b) et (f)) mais aussi la formation d'une ouverture, pour le cas de la spore de la photo (d).

L'ensemble des observations réalisées semble montrer que l'exposition à la post-décharge conduit à une fragilisation ou une modification des spores qui, après traitement, ne réagissent plus de la même façon vis-à-vis du faisceau d'électrons et sont sujettes à de très nettes déformations. En revanche, nous n'avons pas observé de spores déjà endommagées ou percées directement après le traitement comme on avait pu le voir sur les lames de microscope.

#### ***IV-2-9 Essais de traitements sur différentes souches***

La totalité des essais présentés jusqu'ici a été réalisée sur la souche *Aureobasidium pullulans*. Nous avons constaté que l'exposition de cette souche à la post-décharge conduisait dans certains cas à une très bonne inhibition de la croissance des spores de ce champignon.

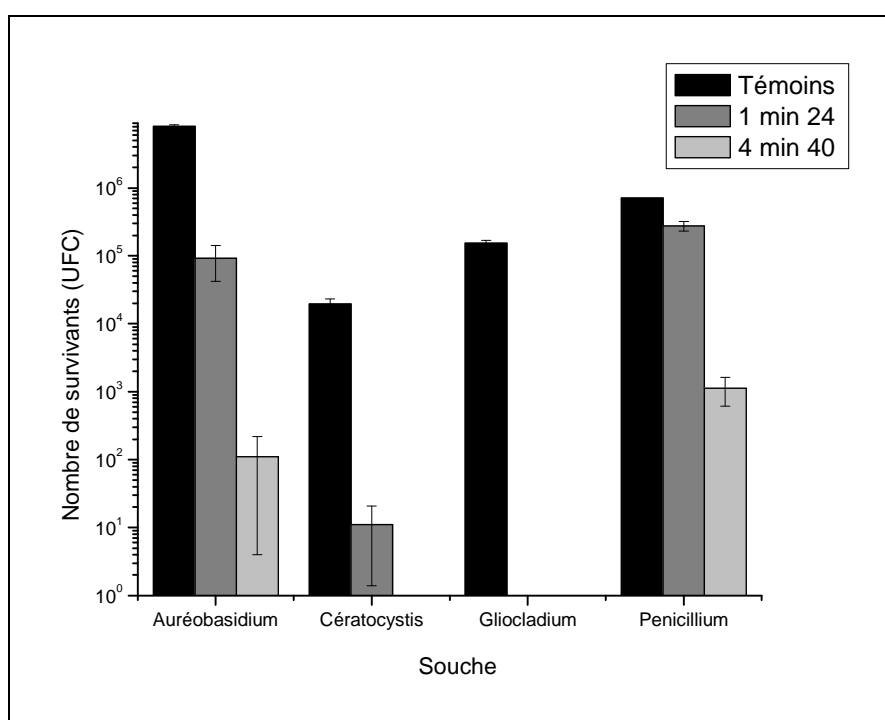
Toutefois, chaque micro-organisme est différent et de bons résultats de traitement sur une souche en particulier ne signifient pas que l'on traitera efficacement toutes les souches. Nous avons donc réalisé des traitements sur d'autres souches fongiques qui avaient été isolées à partir de pin maritime contaminé (cf. paragraphe II.1).

Les traitements ont été réalisés avec le réacteur LEGP-1 tête, dans les conditions expérimentales suivantes :

- Q = 80 slm, Gaz : 100% N<sub>2</sub>
- f = 100 kHz, P = 30 W
- Température mesurée dans la post-décharge = 36°C
- Traitements de 1 min 24 et 4 min 40 (correspondant a des densités d'énergie injectée de 630 et 2100 J/cm<sup>2</sup>)
- Inoculum :
  - *Aureobasidium pullulans* : 14 jours, 5,17.10<sup>7</sup> UFC/mL
  - *Ceratocystis sp.* : 14 jours, 7,35.10<sup>5</sup> UFC/mL
  - *Sclerophoma sp.* : 14 jours, 4,63.10<sup>7</sup> UFC/mL
  - *Penicillium sp.* : 14 jours, 1,33.10<sup>5</sup> UFC/mL
  - *Gliocladium sp.* : 14 jours, 6,03.10<sup>6</sup> UFC/mL

Les photos des cultures fongiques après remise en culture des échantillons traités sont regroupées dans le tableau 4-11 et les résultats obtenus à partir du dénombrement des colonies sur boîtes sont représentés sur la figure 4-18.

*Remarque : Les colonies formées sur milieu gélosé après remise en culture de la souche Sclerophoma sp. sont trop nombreuses pour pouvoir être dénombrées (cf. tableau 4-11), que ce soit pour les échantillons témoins ou pour les échantillons traités. On ne peut donc pas déduire le nombre de survivants et les résultats relatifs à cette souche ne peuvent donc pas être présentés dans la figure 4-18.*



**Figure 4-18 : nombre de survivants (UFC) dans 10 mL de solution réalisée à partir des échantillons témoins et des échantillons traités avec le réacteur LEGP-1 tête (N<sub>2</sub>, Q = 80 slm, f =100kHz, P=30W, T=36°C) pour des temps de traitement de 1min24 et 4min40 sur différentes souches**

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence que le traitement par la post-décharge est également efficace sur les souches *Ceratocystis sp.*, *Gliocladium sp.* et *Penicillium sp.* Le nombre de survivants sur les 4 souches étudiées est très faible après seulement 4 min 40 de traitement, les pourcentages d'inhibition atteignant des valeurs de 99%, voire 100%. Ces résultats sont donc très intéressants d'un point de vue applicatif.
















Souche	Témoins	t= 1 min 24	t= 4 min 40
<i>Aureobasidium pullulans</i>			
<i>Ceratocystis sp.</i>			
<i>Sclerophoma sp.</i>			
<i>Penicillium sp.</i>			
<i>Gliocladium sp.</i>			

Tableau 4-11 : photos des cultures fongiques après remise en culture d'échantillons préparés à partir de différentes souches fongiques pour des temps de traitement de 1min24 et 4min40 (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q = 80 slm, f = 100 kHz, P = 30 W, T = 36°C)



#### ***IV-2-10 Conclusion***

De façon à pallier les problèmes de reproductibilité rencontrés au cours de la phase exploratoire du travail (dépôt de l'inoculum fongique sur lames de microscopes), le protocole expérimental a été modifié. L'inoculum fongique a été filtré avant d'être déposé sur le support et est par conséquent exempt de filaments de mycélium et donc plus homogène. Il a ensuite été déposé sur des filtres de cellulose à la place des lames de microscope, ce qui permet une meilleure répartition des spores sur le support. Enfin, après traitement, les spores sont mises en suspension dans de l'eau stérile et les résultats obtenus après remise en culture des cellules fongiques sont ainsi très reproductibles.

Nous avons pu constater que l'exposition des spores d'*Aureobasidium pullulans* aux différentes post-décharges générées pouvait conduire à une excellente inhibition de celles-ci dans de nombreux cas de traitements. Des inhibitions totales ou quasi-totales ont pu être obtenues, sous certaines conditions, pour des temps de traitements relativement courts, inférieurs à 10 min. La variation des différents paramètres expérimentaux nous a permis de définir leur influence sur l'efficacité du traitement.

Les observations des spores de champignons avant et après traitement au MEBE ont semblé montrer que les spores présentes sur les échantillons témoins sont affaissées, ce qui peut être dû à un assèchement. En revanche, il semblerait qu'après les traitements les spores soient nettement moins affaissées, et plus sensibles au faisceau d'électrons émis par l'appareillage. Ces observations sont toutefois à confirmer par des analyses complémentaires.

Enfin, des essais réalisés sur les souches *Ceratocystis sp.*, *Gliocladium sp.* et *Penicillium sp.* ont montré une très bonne efficacité du traitement, avec une inhibition totale de la croissance des spores de *Gliocladium sp.* après seulement 1 min 24 de traitement.

## V. DEPOT DE L'INOCULUM FONGIQUE SUR DES ECHANTILLONS DE BOIS

### V.1 Détails expérimentaux

#### V-1-1 Préparation des échantillons

Des échantillons de bois non contaminés de dimensions (52x20x5mm) ont été découpés à partir de planches de pin maritime provenant de la société Beynel-Manustock puis stérilisés à l'autoclave.

Des suspensions cellulaires liquides été préparées à partir de cultures d'*Aureobasidium pullulans* puis filtrés, comme décrit dans les paragraphes II.2 et IV-1-1. Pour les essais, 150µL de l'inoculum sont déposés et étalés sur les échantillons de bois qui sont ensuite envoyés au LEGP pour être exposés à la post-décharge.

#### V-1-2 Traitements

Trois types de traitements ont été réalisés suivant les conditions décrites dans le tableau 4-12. Les échantillons ont été traités dans le cas des traitements 1 et 2 en défilé sous la post-décharge ou en statique dans le cas du traitement N°3 (toute la surface de l'échantillon n'est donc pas exposée à la post-décharge).

Traitement N°1	Traitement N°2	Traitement N°3
Réacteur S60	Réacteur LEGP-1 tête	Réacteur LEGP-1 tête
Gaz : 100 % N <sub>2</sub>	Gaz : 100 % N <sub>2</sub>	Gaz : 100 % N <sub>2</sub>
Q = 80 slm	Q = 80 slm	Q = 80 slm
r <sub>c</sub> = 0,1	f=100 kHz	f=100 kHz
P = 900 W	P = 30 W	P = 30 W
T° post-décharge = 36°C	T° post-décharge = 36°C	T° post-décharge = 36°C
Traitement « en défilé »	Traitement « en défilé »	Traitement statique
t = 15 min 30	t = 15 min 30	t = 1 h
Inoculum :	Inoculum :	Inoculum :
7,2.10 <sup>7</sup> UFC/mL	4.10 <sup>7</sup> UFC/mL	3,2.10 <sup>7</sup> UFC/mL
Age de la culture :	Age de la culture :	Age de la culture :
16 jours	17 jours	15 jours

Tableau 4-12 : Conditions expérimentales utilisées pour les 3 traitements

Pour chaque série d'essais, les analyses nécessitent 6 échantillons traités et 6 échantillons témoins.

### ***V-1-3 Caractérisation après traitement***

Après traitement, des frottis de la zone traitée ont été réalisés à l'aide d'un écouvillon stérile sur les différents échantillons afin d'analyser la viabilité des spores par remise en culture sur milieu gélosé et ATPmétrie. Pour les échantillons traités en défilé, le frottis est réalisé sur la totalité de la surface de l'échantillon tandis que pour les échantillons traités en mode statique, le frottis est réalisé sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>, située juste au dessous de la sortie du tube en quartz.

Les frottis réalisés sur 3 des échantillons sont utilisés pour la caractérisation par remise en culture. Le protocole utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe III-1-3. Les frottis réalisés sur les 3 autres échantillons sont utilisés pour les mesures d'ATPmétrie, suivant le protocole décrit au paragraphe II-4-2.

## **V.2 Résultats**

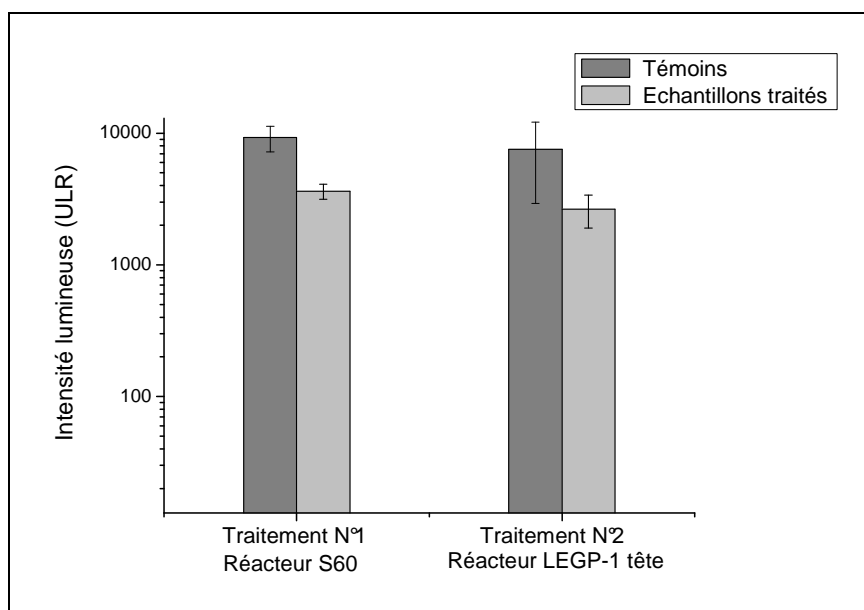
### ***V-2-1 Résultats obtenus suite aux traitements N°1 et N°2***

Nous présenterons ici les résultats suite aux traitements N°1 et 2, réalisés respectivement avec le réacteur S60 et LEGP-1 tête en défilé, pendant une durée de 15 min 30 et suivant les conditions expérimentales décrites dans le tableau 4-12.

Tout d'abord, les résultats obtenus par ATPmétrie sont présentés sur la figure 4-19. Le graphique représente l'intensité lumineuse, mesurée après mise en contact du prélèvement réalisé sur l'échantillon avec la solution enzymatique, pour les échantillons témoins et les échantillons traités. Les barres d'incertitudes représentées correspondent aux écart-types des valeurs obtenues sur 3 échantillons distincts. On rappelle ici que l'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la quantité d'ATP prélevée et est donc caractéristique de l'activité biologique en surface de l'échantillon (cf. paragraphe II-4-2).

A première vue, il semblerait que les traitements conduisent à une diminution de l'activité biologique sur les échantillons et il est donc possible que certaines spores aient été en partie endommagées au cours du traitement. Toutefois, ces résultats doivent être considérés avec précaution. En effet, les valeurs d'intensité lumineuse obtenues par l'analyse des témoins sont relativement faibles et ne sont pas caractéristiques d'une forte activité biologique. De

plus, une diminution de l'intensité lumineuse d'au moins 1 log serait nécessaire pour conclure sur une réduction significative de l'activité biologique.















**Figure 4-19 : résultats obtenus par ATPmétrie sur les échantillons témoins et traités suite au traitement N°1 (réacteur S60, N<sub>2</sub>, Q=80slm, r<sub>c</sub>=0.1, P=900W, T=36°C, t = 15 min 30, traitement en défilé) et au traitement N°2 (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80slm, f=100 kHz, P=30W, T=36°C, t = 15 min 30, traitement en défilé)**

Le tableau 4-13 regroupe les photos des cultures fongiques après ensemencement et incubation des frottis effectués sur les différents échantillons.

On y constate peu de différences entre le nombre de colonies formées à partir des échantillons témoins et des échantillons traités et il semblerait donc que le traitement n'ait pas conduit à une nette inhibition de la croissance des spores, comme c'était le cas lorsque l'inoculum était déposé sur les filtres. Toutefois, il est important de souligner que les prélèvements étant réalisés par frottis, les problèmes déjà rencontrés se posent à nouveau. Un manque de reproductibilité peut donc être observé, les quantités de spores prélevées sont faibles par rapport aux quantités réellement présentes sur les échantillons et la multiplication des réplicats permettant d'obtenir des résultats plus précis est impossible.

L'ensemble des résultats étant donc peu concluant, nous avons choisi de réaliser un traitement plus long (1h) de façon à augmenter la densité d'énergie injectée (au réacteur) et de d'exposer l'échantillon en mode statique, afin de concentrer l'effet des espèces actives produites sur une seule zone, se situant juste sous la sortie du tube.

Traitement N° 1 – réacteur S60			
Témoins	 726 colonies	 388 colonies	 390 colonies
Echantillons traités	 474 colonies	 422 colonies	 239 colonies
Traitement N° 2 – réacteur LEGP-1 tête			
Témoins	 540 colonies	 440 colonies	 Ind.*
Echantillons traités	 404 colonies	 248 colonies	 324 colonies

**Tableau 4-13 : photos des cultures fongiques après ensemencement et incubation des prélèvements réalisés sur les témoins et les échantillons traités pour le traitement N°1 (réacteur S60, N<sub>2</sub>, Q=80slm, r<sub>c</sub>=0.1, P=900W, T=36°C, t = 15 min 30, en défilé) et le traitement N°2 (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80slm, f=100 kHz, P=30W, T=36°C, t = 15 min 30, en défilé) (\*le nombre de colonies est trop important pour être dénombré)**

### ***V-2-2 Résultats obtenus suite au traitement N°3***

La figure 4-20 présente les résultats obtenus par ATPmétrie. Pour cette série de traitements, on peut remarquer encore une fois que l'activité lumineuse obtenue à partir des échantillons traités est légèrement inférieure à celle des échantillons témoins. Toutefois, pour les raisons évoquées précédemment, ces résultats ne permettent pas de conclure sur une diminution de l'activité biologique significative en surface des échantillons après traitement.

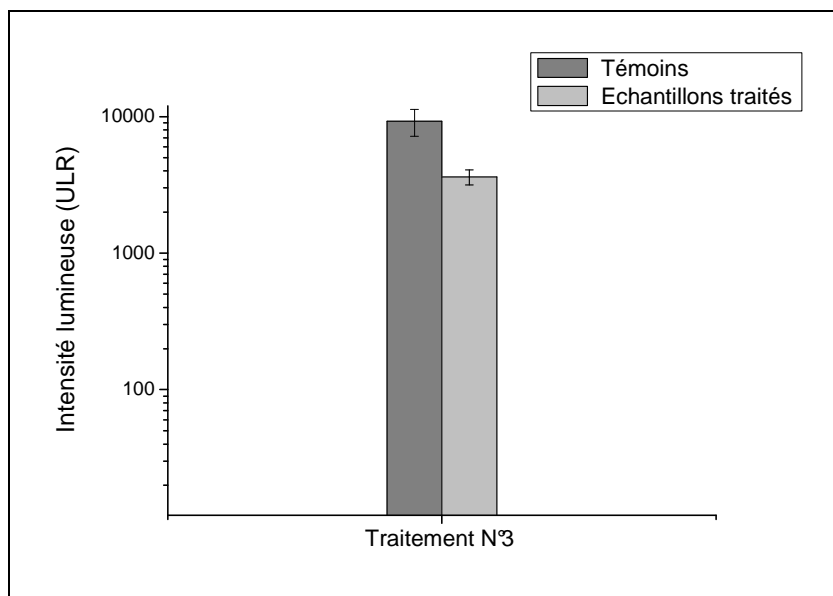


Figure 4-20 : résultats obtenus par ATPmétrie sur les témoins et les échantillons traités suite au traitement N°3 (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80slm, f=100 kHz, P=30W, T=36°C, t = 1h, en statique)

Le tableau 4-14 présente les photos des cultures fongiques après ensemencement et incubation des frottis effectués sur les différents échantillons.







Témoins	 142 colonies	 131 colonies	 143 colonies
Echantillons traités	 2 colonies	 18 colonies	 5 colonies

Tableau 4-14 : photos des cultures fongiques après ensemencement et incubation des prélèvements réalisés sur les échantillons témoins et les échantillons traités pour le traitement N°3 (réacteur LEGP-1 tête, N<sub>2</sub>, Q=80slm, f=100 kHz, P=30W, T=36°C, t = 1h, en statique)

Bien que le nombre de colonies obtenues après mise en culture des frottis réalisés sur les échantillons témoins ne soit pas très élevé, on constate tout de même une diminution du nombre de colonies formées à partir des prélèvements sur les échantillons traités. Il semble donc que le traitement N°3 permette d'inhiber en partie la croissance des spores déposées sur les échantillons de bois.

### V.3 Conclusion

Les résultats obtenus suite aux traitements réalisés en défilé pendant 15 min 30 (traitements N°1 et 2) n'ont pas permis de mettre en évidence une inhibition significative de la croissance des spores ou une diminution de l'activité biologique. En revanche, pour les traitements réalisés en statique, pendant 1h, une efficacité du traitement semble être constatée et ces résultats sont donc encourageants.

Nous avons essayé de comprendre pourquoi l'efficacité observée lorsque les spores étaient déposées sur les filtres n'a pas pu être observée à nouveau et avons donc émis quelques hypothèses qui sont énoncées dans ce qui suit.

Tout d'abord, il est évident que la morphologie de surface du support utilisé est totalement différente s'il s'agit d'un filtre en cellulose ou d'un échantillon de bois. En effet, alors que le filtre en cellulose est lisse et parfaitement régulier, la surface du bois présente de très nettes hétérogénéités et une rugosité très importante. Il peut être supposé que certaines spores soient dans certains cas « enfouies » légèrement en profondeur, ou dans des « cavités » et que les espèces actives de la post-décharge ne puissent pas y accéder pour interagir avec leur surface. Il est également possible qu'elles soient dans certains cas agglomérées, comme nous l'avons observé sur les lames de microscope, et que leur traitement soit ainsi moins aisé.

Par ailleurs, suite à l'observation au MEBE de spores non traitées déposées sur filtres, nous avons supposé que l'affaissement des cellules observé pouvait être dû à un assèchement de celles-ci qui pourrait les rendre plus fragiles et plus susceptibles d'être dégradées suite aux interactions avec les espèces actives. On peut supposer que les spores déposées sur les échantillons de bois conservent une bonne humidité et soient alors moins sensibles à l'effet des espèces actives.

## VI. CONCLUSION SUR L'EFFET CURATIF DES POST-DECHARGES

Cette partie du travail de thèse, intitulée « traitements curatifs » avait pour objectif d'étudier l'effet direct de la post-décharge sur les microorganismes responsables du phénomène de bleuissement sur le bois.

Nous avons choisi de travailler sur des spores fongiques, en suspension, plutôt que sur des champignons déjà développés sur le bois (donc se présentant sous forme de filaments de mycélium), de façon à contrôler au mieux les conditions initiales inhérentes à la souche fongique et à mettre au point un protocole expérimental permettant d'obtenir les résultats les plus reproductibles possibles.

Les premiers essais de traitements ont été réalisés en utilisant un inoculum fongique non filtré, contenant donc encore quelques filaments de mycélium, et déposé sur lames de microscope. L'influence des différents paramètres expérimentaux, relatifs à la décharge et la post-décharge, sur l'efficacité du traitement n'a pas pu être déterminée car un manque de reproductibilité important a été constaté. Toutefois, cette étude préliminaire a permis de montrer qu'une inhibition partielle de la croissance des champignons pouvait être, dans certains cas, obtenue.

Afin de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux de traitement, le protocole expérimental a donc été modifié. L'inoculum fongique a été filtré et déposé sur des filtres en cellulose, ce qui a permis d'obtenir des résultats reproductibles. Nous avons ainsi pu constater que l'augmentation du temps de traitement, du débit de gaz ou de la puissance injectée au réacteur conduisait à une augmentation de l'inhibition de la croissance des spores fongiques. La variation de la composition du mélange gazeux utilisé, en revanche, n'a pas semblé engendrer de différences en terme d'efficacité du traitement.

Par ailleurs, des inhibitions quasi-totales de croissance ont pu être obtenues pour des temps de traitements relativement courts et ce sur 4 différentes espèces de champignons.

Les observations des spores d'*Aureobasidium pullulans* traitées et non traitées au MEBE a permis de mettre en évidence une nette modification, suite au traitement, de l'état de la membrane qui réagit très différemment au faisceau d'électrons si elle a été ou non exposée à la post-décharge. Ainsi, la perforation de la membrane ou la formation de protubérances, sous l'effet du faisceau d'électrons, a pu être observée « en direct », au cours de l'observation de spores traitées.



Les essais réalisés sur les spores déposées sur des échantillons de pin maritime ont été moins concluants. Les problèmes liés au prélèvement par frottis sur les échantillons ont à nouveau été observés et les résultats obtenus par remise en culture sur milieu gélosé et ATPmétrie sont donc difficilement exploitables. Toutefois, une tendance à la diminution de l'activité fongique a été observée et les traitements d'une heure, en statique ont tout de même permis d'entraîner une inhibition de la croissance des spores.

On peut donc conclure que les post-décharges générées présentent bien des aptitudes pour inhiber la croissance des spores de champignons et que des traitements « dits curatifs » par post-décharge peuvent éventuellement être envisagés. Il est possible que l'inactivation totale de champignons présents sur le bois nécessite des temps de traitements très longs, ce qui ne conviendrait donc pas dans le cadre d'applications industrielles. En revanche, nous tenons à signaler que si l'objectif est de décontaminer des monuments historiques, alors le temps de traitement n'est pas un obstacle à l'utilisation d'un tel procédé, tant qu'il n'entraîne pas de dégradation du matériau, ce qui est le cas d'un traitement doux par exposition à une post-décharge.

## VII. REFERENCES

- [1] A. Carrère, Traitement du bois par plasma froid : élimination du bleu et traitement hydrophobe, Rapport de stage ENSTIB3, 2002.
- [2] R.M. Rowell, Handbook of wood chemistry and wood composites, Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005.
- [3] D. Dirol et X. Deglise, Durabilité des bois et problèmes associés, Paris: Hermès Science, 2001.
- [4] J.H. Choi, I. Han, H.K. Baik, M.H. Lee, D.W. Han, J.C. Park, I.S. Lee, K.M. Song, et Y.S. Lim, "Analysis of sterilization effect by pulsed dielectric barrier discharge", Journal of electrostatics, vol. 64, 2006, pp. 17–22.
- [5] G. Fridman, M. Peddinghaus, A. Fridman, M. Balasubramanian, A. Gutsol, et G. Friedman, "Use of Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma Discharge for Coagulation and Sterilization of Surface Wounds", 32nd IEEE International Conference on Plasma Science, 2005.
- [6] M.J. Kirkpatrick, B. Dodet, et E. Odic, "Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization-Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation", Symp. on Non-Thermal Plasma technology for Pollution Control, 2006.
- [7] M. Laroussi, "Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma", IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 24, 1996, pp. 1188–1191.
- [8] M. Laroussi, "Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art", Plasma Processes and Polymers, vol. 2, 2005.
- [9] M. Laroussi, G.S. Sayler, B.B. Glascock, B. McCurdy, M.E. Pearce, N.G. Bright, et C.M. Malott, "Images of biological samples undergoing sterilization by a glowdischarge at atmospheric pressure", IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 27, 1999, pp. 34–35.
- [10] M. Laroussi, I. Alexeff, et W.L. Kang, "Biological decontamination by nonthermal plasmas", IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 28, 2000, pp. 184–188.
- [11] M. Laroussi et F. Leipold, "Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure", International Journal of Mass Spectrometry, vol. 233, 2004, pp. 81–86.
- [12] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, et L.H. Yahia, "Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms", International journal of Pharmaceutics, vol. 226, 2001, pp. 1–21.
- [12] M. Moisan, J. Barbeau, M.C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip, et B. Saoudi, "Plasma sterilization. Methods and mechanisms", Pure and Applied Chemistry, vol. 74, 2002, pp. 349–358.
- [13] V. Monna, C. NGuyen, M. Kahil, A. Ricard, et M. Sixou, "Stérilisation of dental bacteria in a flowing post-discharge reactor: Stérilisation médicale", Le Vide(1995), vol. 57, 2002, pp. 112–115.
- [14] S. Moreau, M. Moisan, M. Tabrizian, J. Barbeau, J. Pelletier, A. Ricard, et Y. L'H, "Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate Bacillus subtilis spores:

- Influence of the operating conditions”, *Journal of Applied Physics*, vol. 88, 2000, p. 1166.
- [15] A.J. Moreira, R.D. Mansano, T.J. Andreoli Pinto, R. Ruas, L.S. Zambon, M.V. da Silva, et P.B. Verdonck, “Sterilization by oxygen plasma”, *Applied Surface Science*, vol. 235, 2004, pp. 151–155.
- [16] A.M. Pointu, A. Ricard, B. Dodet, E. Odic, J. Larbre, et M. Ganciu, “Production of active species in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005, pp. 1905–1909.
- [17] P. Basaran, N. Basaran-Akgul, et L. Oksuz, “Elimination of *Aspergillus parasiticus* from nut surface with low pressure cold plasma (LPCP) treatment”, *Food Microbiology*, vol. 25, 2008, pp. 626–632.
- [18] L. Laguardia, E. Vassallo, F. Cappitelli, E. Mesto, A. Cremona, C. Sorlini, et G. Bonizzoni, “Investigation of the effects of plasma treatments on biodeteriorated ancient paper”, *Applied Surface Science*, vol. 252, 2005, pp. 1159–1166.
- [19] A. Meyer, J. Deiana, et A. Bernard, *Cours de microbiologie générale*, Paris: Doin Editions, 2004.

# Conclusion générale



Notre travail a consisté à évaluer les possibilités pouvant être apportées par l'utilisation de procédés plasma froid dans une branche de la filière bois.

L'ensemble des résultats obtenus, présentés et commentés dans ce manuscrit peut être résumé suivant plusieurs points, pour chacun des axes étudiés, à savoir l'aspect préventif et l'aspect curatif.

➤ **Aspect préventif :**

- L'exposition du pin maritime à la post-décharge entraîne en surface du matériau des modifications chimiques à l'échelle moléculaire, se traduisant à l'échelle macroscopique par des variations du caractère hydrophile et hydrophobe de la surface.

- Le traitement du bois conduit également à une augmentation de son affinité avec le Sinesto B, qui, par trempage, est absorbé en quantités plus importantes dans les échantillons suite à une exposition à la post-décharge. Toutefois, le produit de préservation n'est pas mieux retenu au sein de l'échantillon et peut en être extrait lorsque celui-ci est soumis à un lessivage. Ainsi, le traitement du bois par exposition à la post-décharge suivie d'un trempage dans le Sinesto B ne permet pas de le protéger efficacement sur le long terme.

- La possibilité de greffer des molécules chimiques de la famille des ammoniums quaternaires sur les composants cellulose du bois a été démontrée. La réaction de greffage se produit par substitution des groupements hydroxyles de la paroi cellulaire (cellulose ou hémicelluloses) via l'ouverture d'un groupement époxyde.

- Les essais réalisés ont permis de montrer que les espèces actives de la post-décharge pouvaient avoir une influence sur la réaction de greffage du chlorure de glycidyltriméthylammonium (GTAC) sur la cellulose et en accroître la cinétique. Cependant, le GTAC, ne comprenant pas de longue chaîne alkyle, ne présente pas de propriétés antifongiques.

- Une molécule pouvant se greffer suivant le même mécanisme et contenant une chaîne alkyle longue de 12 carbones (le GDDAC) a donc été synthétisée au laboratoire et des essais microbiologiques ont permis de mettre en évidence que cette molécule présentait d'excellentes propriétés antifongiques.

- Les essais de greffage du GDDAC sur la cellulose et sur la sciure de bois ont permis d'observer que la réaction pouvait avoir lieu plus rapidement sur le bois. Toutefois, l'effet des espèces actives sur cette réaction de greffage n'a pour l'instant pas pu être démontré mais des essais complémentaires, en modifiant les paramètres de la décharge, sont à envisager.

- Les essais microbiologiques réalisés par ensemencement de spores *d'Aureobasidium pullulans* sur de la sciure de bois ont permis de montrer que le greffage du GDDAC, même en faibles quantités, suffisait pour empêcher le développement des colonies.

- Ces résultats sont donc très encourageants car ils démontrent qu'un taux de greffage très faible, en surface du bois, suffirait à le protéger efficacement contre l'attaque fongique, et ce sur le long terme.

➤ **Aspect curatif :**

- Nous avons mis en évidence que les espèces actives de la post-décharge pouvaient avoir un effet direct sur les spores de champignons responsables du bleuissement du bois et conduire à l'inhibition de leur croissance.

- La variation des paramètres expérimentaux a permis de déterminer leur influence sur l'efficacité du traitement.

- Les observations des spores au MEBE ont montré que la membrane des spores semblait subir une modification au cours de l'exposition à la post-décharge.

- Nous avons également constaté que le support sur lequel étaient déposées les spores semblait avoir une influence sur l'efficacité du traitement. En effet, lorsque les spores sont déposées sur un filtre en cellulose, des traitements très courts (quelques minutes) suffisent dans certains cas à inhiber totalement la croissance des spores. En revanche, lorsque celles-ci sont déposées sur des échantillons de bois, des temps d'exposition plus longs sont nécessaires pour commencer à détecter une efficacité du traitement.

Pour conclure, on peut souligner ici que l'ensemble de ce travail ouvre de nombreuses portes pour l'utilisation des procédés de traitements de surface par plasma froid dans le domaine du bois.

Bien que le transfert industriel ne soit pas encore totalement envisageable, nous avons montré que les traitements du pin maritime par post-décharges DBD, à la pression atmosphérique, présentaient des potentialités notoires, que ce soit pour des applications préventives ou curatives.

**Annexes**





## ANNEXE 1 : étude électrique du réacteur LEGP-1 tête

Quelques résultats issus de l'étude électrique des décharges générées avec le réacteur LEGP-1 tête et l'alimentation de type pulsé seront présentés ici.

La figure A-1 présente les valeurs maximales du pic de courant en fonction de la fréquence du signal, pour les pulses positifs et négatifs.

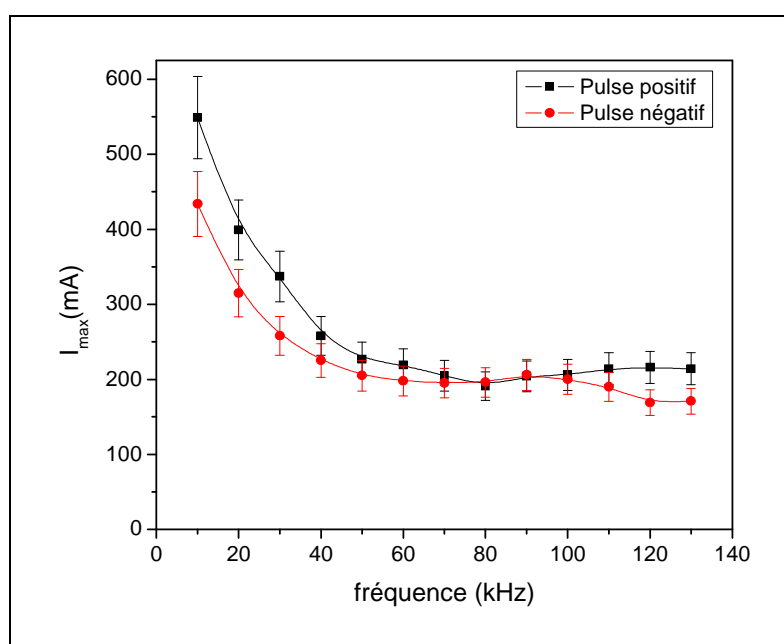


Figure A-1 : Valeur maximale du pic de courant en fonction de la fréquence du signal pour les pulses positifs et négatifs

On constate que la valeur maximale du pic de courant diminue avec l'augmentation de la fréquence et se stabilise après environ 60 kHz. Des tendances comparables sont observées pour les pulses positifs et négatifs. Comme la valeur moyenne du courant augmente avec la fréquence (puisque, la tension restant constante, la puissance plasma augmente avec la fréquence), on peut déduire de ces résultats que l'augmentation de la fréquence conduit à la formation d'une décharge plus homogène. Ce résultat est confirmé par les observations visuelles des décharges pour différentes valeurs de la fréquence.

La figure A-2 présente l'intensité lumineuse de la tête de bande du second système positif de l'azote à 337,1 nm ainsi que la puissance plasma moyenne en fonction la tension appliquée au réacteur.

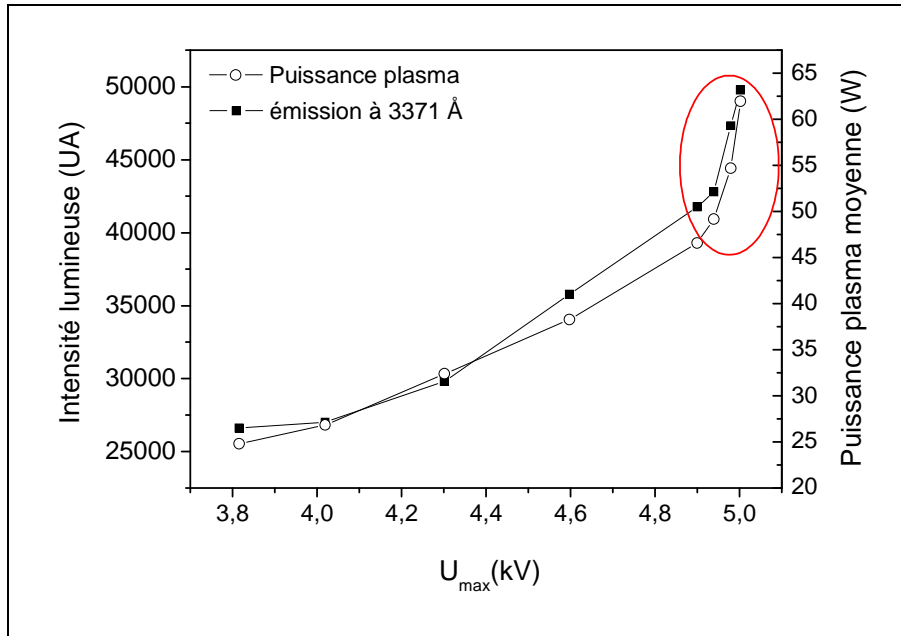


Figure A-2 : Intensité lumineuse de l'émission à 337,1 nm ( $N_2$ -SPS) et de la puissance plasma moyenne en fonction de la tension appliquée

Comme il a déjà été remarqué, la puissance plasma augmente de façon quasi-linéaire avec la tension appliquée (jusqu'à la valeur de 4,9 kV). Les points présentés sur la courbe pour une valeur de la tension supérieure à 4,9 kV et encerclés en rouge traduisent un phénomène lié à des problèmes de conception du réacteur (qui n'étaient pas résolus au moment où cette expérience a été réalisée). En effet, ces résultats ont été obtenus avec le réacteur LEGP-1 tête sur lequel les profils de Rogowski (cf figure 2-3(b)) n'avaient pas encore été usinés. Ainsi, lorsque la tension appliquée était trop importante, des instabilités se créaient dans la décharge : la présence d'une partie saillante conduisait à la formation de forts champs électriques très localisés (à l'origine de l'augmentation abrupte de la puissance plasma) et l'atteinte de cette zone sur la courbe conduisait dans la majorité des cas à une rupture du diélectrique. S'en suivait alors un passage à l'arc dans la zone de décharge et généralement une destruction de certains composants mal dimensionnés de l'alimentation.

Toutefois, les résultats présentés sur cette figure permettent de mettre en évidence le fait que l'émission du second système positif de l'azote moléculaire, qui est caractéristique des collisions électroniques dans la décharge, est directement liée à la puissance plasma.

## ANNEXE 2 : mesures d'ozone

Les quantités d'ozone produites avec les réacteurs S60 et LEGP-1 tête ont été déterminées par spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures est présenté sur la figure A-3.

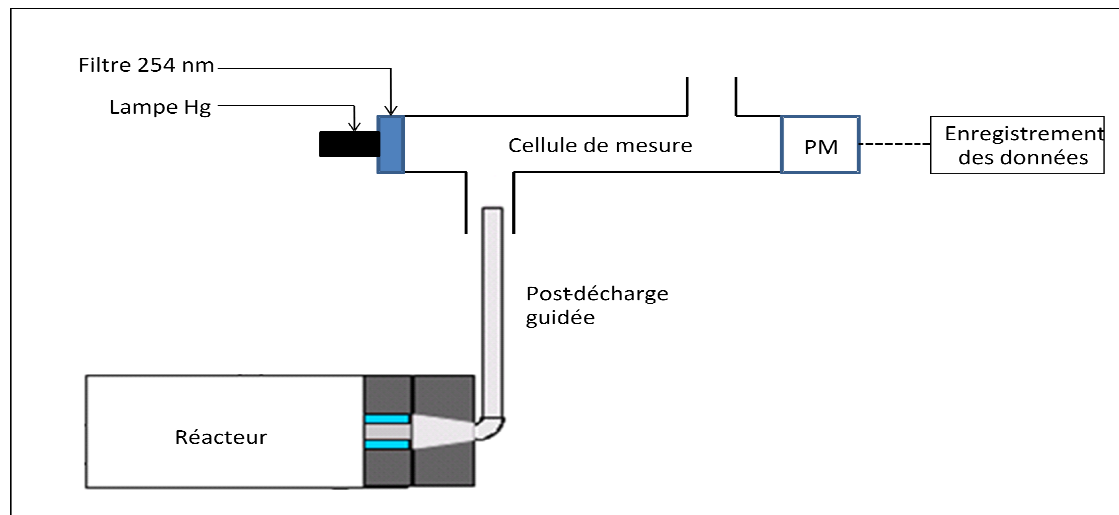


Figure A-3 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ozone

Le gaz excité est guidé dans le tube en quartz (configuration adoptée pour les traitements de type curatifs) et conduit dans une cellule de mesure mesurant 5 cm de longueur.

On fait passer au travers de la cellule un rayonnement UV à une longueur d'onde de 254 nm et l'intensité transmise est mesurée en sortie de la cellule de mesure à l'aide d'un photomultiplicateur.

La concentration en ozone  $[O_3]$  est déterminée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \times e^{-\sigma \cdot [O_3] \cdot l}$$

où  $I$  et  $I_0$  correspondent respectivement aux intensités incidente et transmise,  $\sigma$  au coefficient d'absorption de l'ozone et  $l$  à la longueur de la cellule de mesure.

Les mesures ont été réalisées dans des post-décharges issues des réacteurs S60 et LEGP-1 tête dans différents mélanges gazeux  $N_2/O_2$  contenant entre 0 et 20 % d'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure A-4.

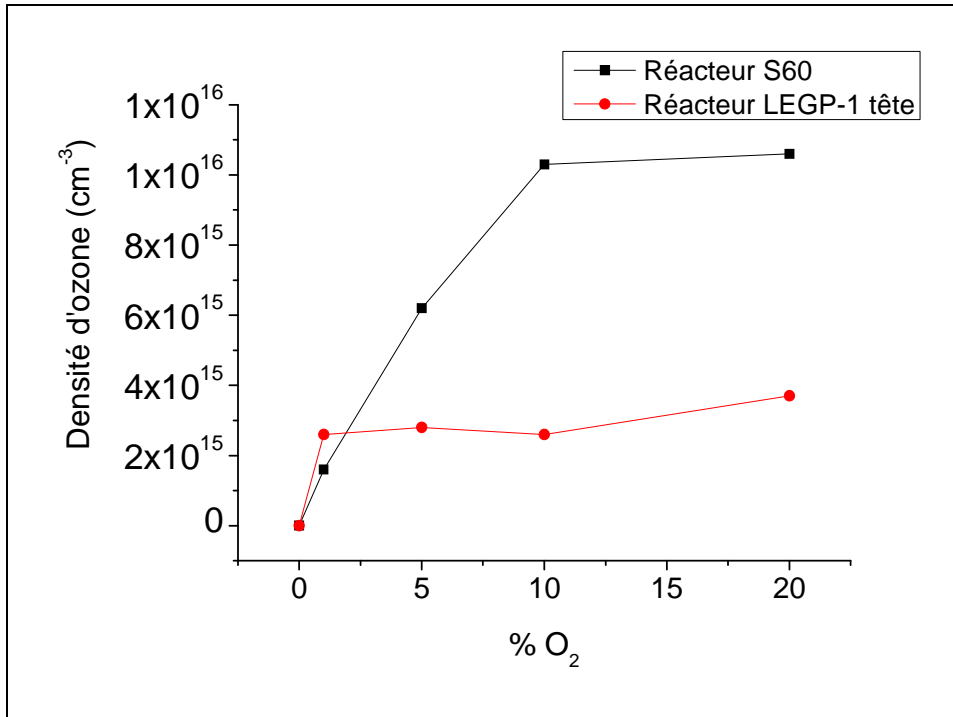


Figure A-4 : densité d'ozone mesurée en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté dans l'azote dans les post-décharges issues des réacteurs S60 ( $Q = 80$  slm,  $r_c=0,1$ ,  $P=900$  W,  $T = 36^\circ C$ ) et LEGP-1 tête ( $Q=80$  slm,  $f=120$  kHz,  $P=40$  W,  $T=36^\circ C$ )

### **ANNEXE 3 : protocole d'évaluation de l'humidité d'un échantillon de bois (mesure non destructive)**

Pour toutes les expériences réalisées sur du bois vert, il était nécessaire de connaître, de façon la plus précise possible, l'humidité du bois avant le traitement.

L'humidité du bois est, par définition, le rapport de la masse d'eau qu'un échantillon contient à sa masse anhydre et est généralement exprimée en pourcentage :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse anhydre}} \times 100$$

La mesure de référence permettant de déterminer l'humidité d'un échantillon repose sur des mesures de masses après une déshydratation du matériau. Un échantillon de masse humide mesurée  $m_H$  est donc placé à l'étuve à 103°C et sa masse à l'état anhydre  $m_0$  est mesurée (on considère que l'état anhydre est atteint lorsque la variation de masse entre deux pesées successives à 2 heures d'intervalle est inférieure à 0,1%). L'humidité  $H$  de l'échantillon peut ainsi être calculée suivant :

$$H(\%) = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100$$

Cette méthode permet de déterminer de façon précise l'humidité des échantillons mais est destructive. L'humidité de chaque échantillon, avant traitement, ne peut donc pas être déterminée de cette façon.

L'essentiel, pour déterminer l'humidité d'un échantillon est donc de connaître sa masse à l'état anhydre. Nous avons donc souhaité vérifier si l'on pouvait établir une masse anhydre moyenne, sur un certain nombre d'échantillons, qui nous permettrait donc de déterminer l'humidité d'un échantillon de bois vert par simple pesée de celui-ci.

Ainsi, 12 planches de pins maritimes fraîchement découpées sur le site de fabrication des palettes ont été reçues. Des échantillons de dimensions 100 × 60 × 20 mm, ont été préparés (15 échantillons / planches) et leur masse anhydre a été déterminée.

La masse anhydre moyenne des 180 échantillons a été estimée à  $57\text{g} \pm 6,5\text{g}$ . Ainsi, l'utilisation de cette valeur moyenne entraînerait une incertitude de l'ordre de 30% sur la valeur d'humidité de l'échantillon déterminée. Nous avons considéré que cette incertitude était trop importante.

La figure A-5 présente les valeurs moyennes des masses anhydres des échantillons par planche.

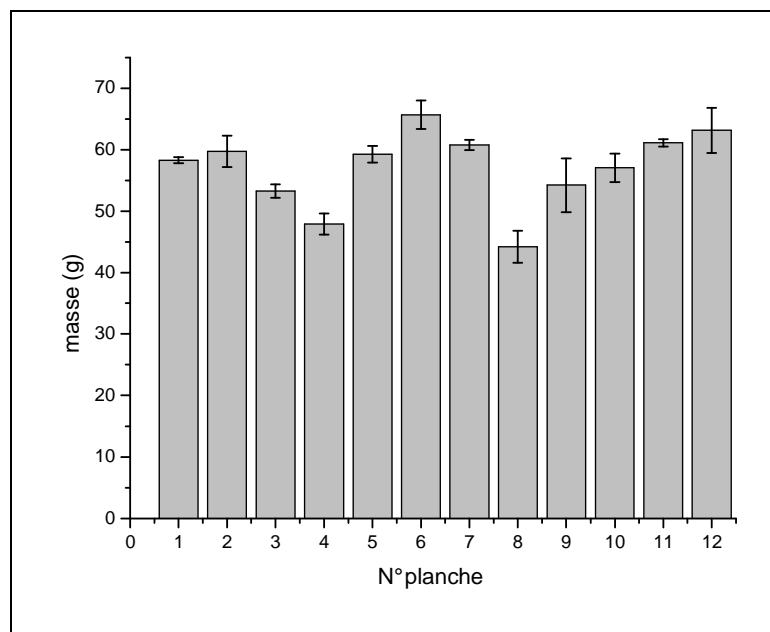


Figure A-5 : masse anhydre moyenne des échantillons par planche

On peut constater que si la masse anhydre est déterminée pour l'échantillon d'une planche en particulier, alors les incertitudes sont bien plus faibles.

Nous avons donc choisi d'utiliser 5 échantillons de chaque planche reçue pour déterminer la masse anhydre moyenne des échantillons, pour une planche en particulier.

Ainsi, lorsqu'un échantillon de bois vert est sorti du réfrigérateur, la connaissance de sa planche d'origine (donc de sa masse anhydre) permet de déterminer son humidité par simple pesée.

Avant d'être traité, l'échantillon est laissé à l'air libre jusqu'à ce que son humidité atteigne 80%. Ce protocole mis au point permet ainsi de déterminer l'humidité des échantillons, avant le traitement, avec une incertitude de l'ordre de 10%.

## ANNEXE 4 : mise au point du plan d'expérience et résultats

### 1- Mise au point du plan d'expérience :

Le plan d'expérience mis au point pour évaluer l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du traitement par exposition à la post-décharge puis trempage dans le Sinesto B est un plan fractionnaire à 5 facteurs comprenant 16+1 expériences.

Les facteurs étudiés sont indiqués dans le tableau A-1 ainsi que les valeurs définies pour leurs niveaux (-1) et (+1).

	Niveau (+1)	Niveau (-1)
<b>Rapport cyclique <math>r_c</math></b>	0,1	0,9
<b>Energie totale injectée au réacteur au cours du traitement E (kJ)</b>	7,2	216
<b>Débit du gaz Q (slm)</b>	40	80
<b>Fréquence de hachage <math>f_c</math> (Hz)</b>	20	1000
<b>% d'oxygène ajouté dans l'azote</b>	0	20

**Tableau A-1 : niveaux (-1) et (+1) des facteurs du plan d'expérience**

Les échantillons (dimensions  $22 \times 50 \times 100$  mm, H=80%) sont exposés au rideau de post-décharge en défilé. Les paramètres de traitements utilisés pour chacune des expériences sont détaillés dans le tableau A-2.

Le temps total de traitement (et donc la vitesse du tapis roulant) sont définis par les valeurs d'énergie injectée et de rapport cyclique pour chacune des expériences. Pour le plan d'expérience défini, les durées de traitement sont donc comprises entre 9 secondes et 40 minutes.



Expérience N°	$r_c$	E (kJ)	Q (slm)	$f_c$ (Hz)	% O <sub>2</sub>
1	0,9	216	80	1000	20
2	0.9	216	80	20	0
3	0.9	216	40	1000	0
4	0.9	216	40	20	20
5	0.9	7,2	80	1000	0
6	0.9	7,2	80	20	20
7	0.9	7,2	40	1000	20
8	0.9	7,2	40	20	0
9	0.1	216	80	1000	0
10	0.1	216	80	20	20
11	0.1	216	40	1000	20
12	0.1	216	40	20	0
13	0.1	7,2	80	1000	20
14	0.1	7,2	80	20	0
15	0.1	7,2	40	1000	0
16	0.1	7,2	40	20	20
17	50	111,6	60	505	10

Tableau A-2 : paramètres de traitement pour chaque expérience du plan

Pour chaque expérience, 5 échantillons, provenant de planches différentes sont exposés à la post-décharge.

Suite au traitement, les échantillons sont trempés une minute dans une solution de Sinesto B diluée à 6% puis égouttés pendant une minute. Après la phase de séchage, les échantillons sont placés dans des récipients remplis d'eau puis envoyés à l'Institut du Pin à Bordeaux (Partenaire du programme ANR PlasmaPal). Après réception des échantillons à Bordeaux, l'eau de lessivage est changée chaque jour pendant dix jours.

Après cette étape de lessivage, les échantillons sont placés à proximité d'échantillons contaminés par des champignons dans des enceintes thermostatées pour la mise en culture.

Chaque semaine, l'évaluation de la contamination des échantillons est évaluée de façon qualitative par un examen visuel.

La valeur moyenne de la cotation déterminée pour une expérience après une certaine durée de mise en culture et comparée aux échantillons témoins constitue la réponse du plan d'expérience.

Les témoins (au nombre de 10) sont des échantillons n'ayant pas été exposés à la post-décharge mais ayant été trempés dans le Sinesto B et ayant subi les mêmes étapes de lessivage que les autres échantillons.

Ainsi, les résultats devraient nous permettre de déterminer l'influence des différents facteurs (et de leur interaction) sur l'efficacité du traitement par exposition à la post-décharge puis trempage dans le Sinesto B, d'un point de vue préventif.

## **2- Résultats**

En théorie, à partir des valeurs de la réponse pour les différentes expériences il est possible d'établir « la matrice des effets » et de déterminer quels sont les facteurs influents. Ceci est possible uniquement si les incertitudes sur la mesure de la réponse ne sont pas trop élevées. Or, dans notre cas, les niveaux de contamination obtenus peuvent être totalement différents sur 5 échantillons d'une même expérience. L'incertitude sur la réponse est donc beaucoup trop élevée pour que les résultats soit comparables.

Ne pouvant pas interpréter les résultats issus du plan d'expérience, nous avons tout de même souhaité observer si une tendance concernant l'influence d'un des facteurs sur l'efficacité du traitement pouvait éventuellement se dégager de l'ensemble des résultats.

Pour chaque expérience, nous avons donc calculé le niveau de contamination moyen sur les 5 échantillons, pour les différents temps de mise en culture. Les résultats sont présentés sur les figures A-6 à A-11. Les courbes sont retracées dans chacun des cas en faisant apparaître la distinction entre les expériences réalisées au niveau (-1) et (+1) pour chacun des facteurs. Les conclusions relatives à ces résultats ont été présentées au chapitre 3, paragraphe II-3-3.

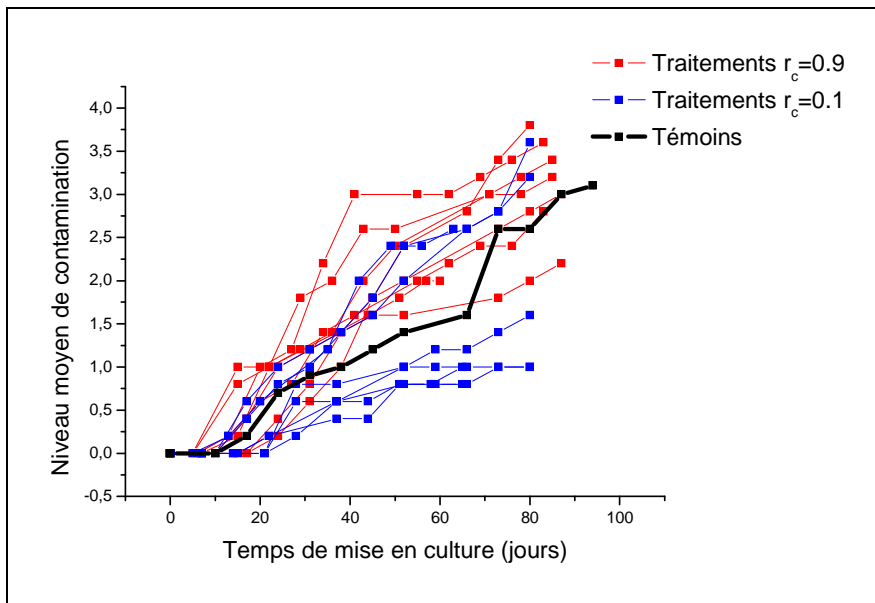


Figure A-6 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les valeurs de rapport cyclique

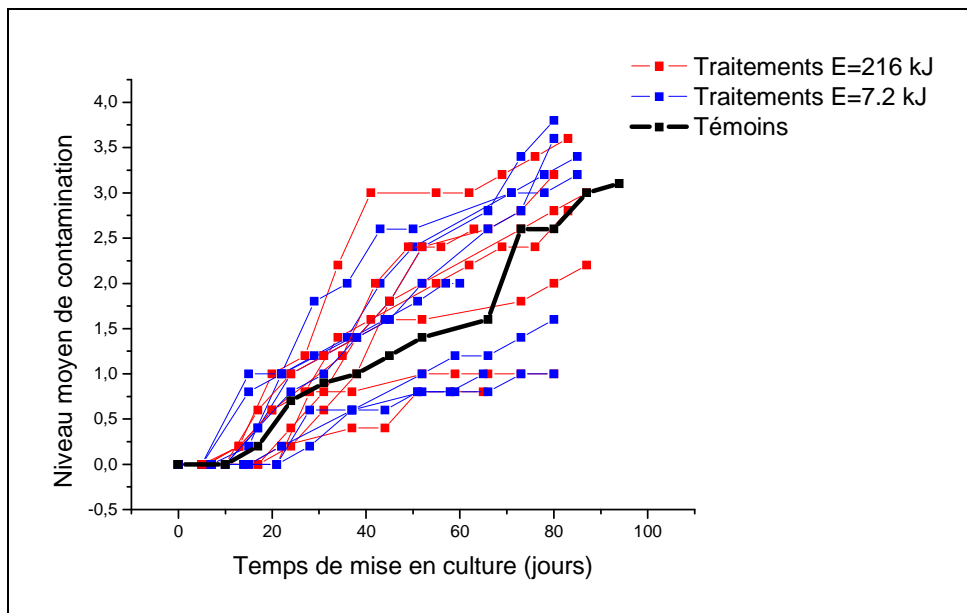


Figure A-7 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les valeurs d'énergie injectée

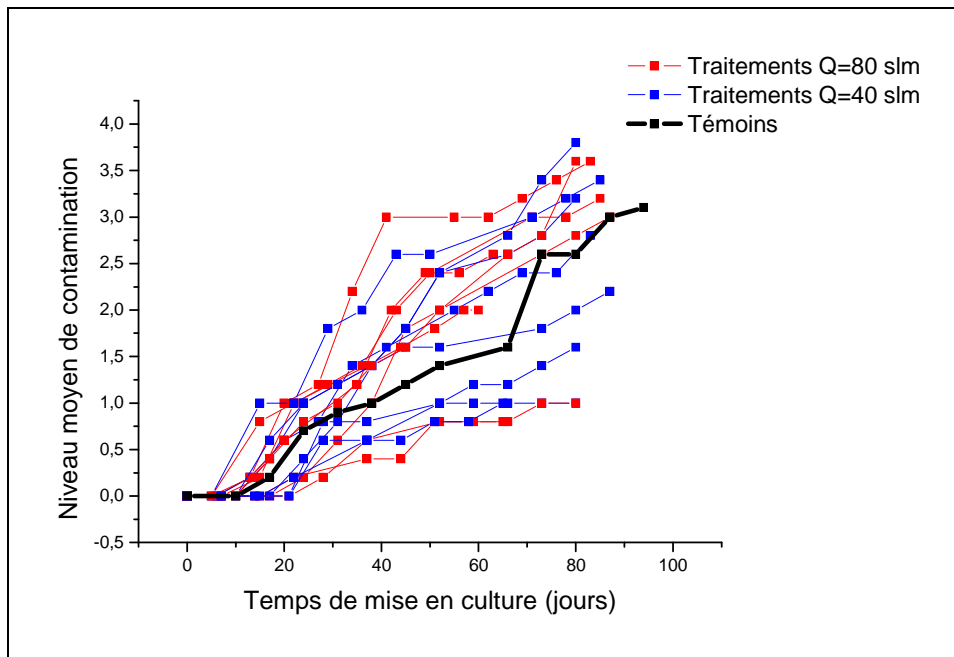


Figure A-8 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les valeurs de débit

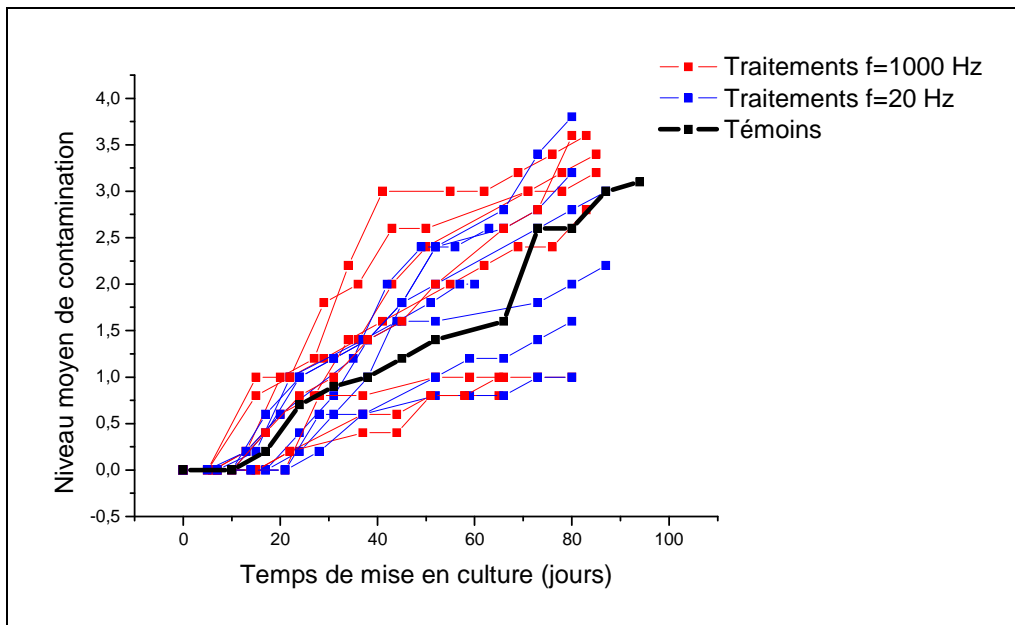


Figure A-9 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les valeurs fréquence de hachage

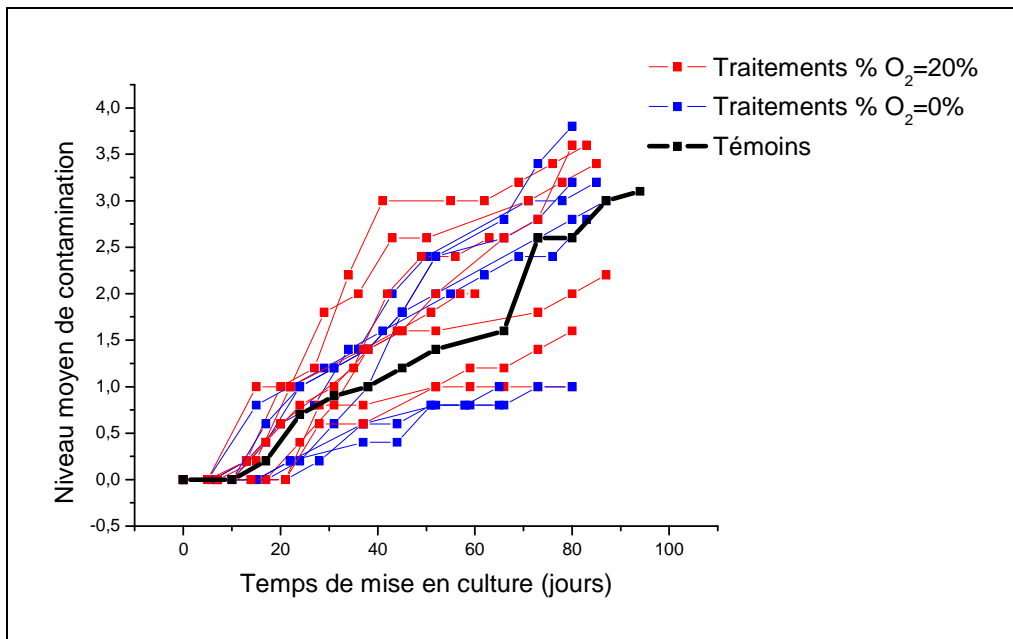


Figure A-10 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les valeurs d’oxygène ajouté dans le mélange

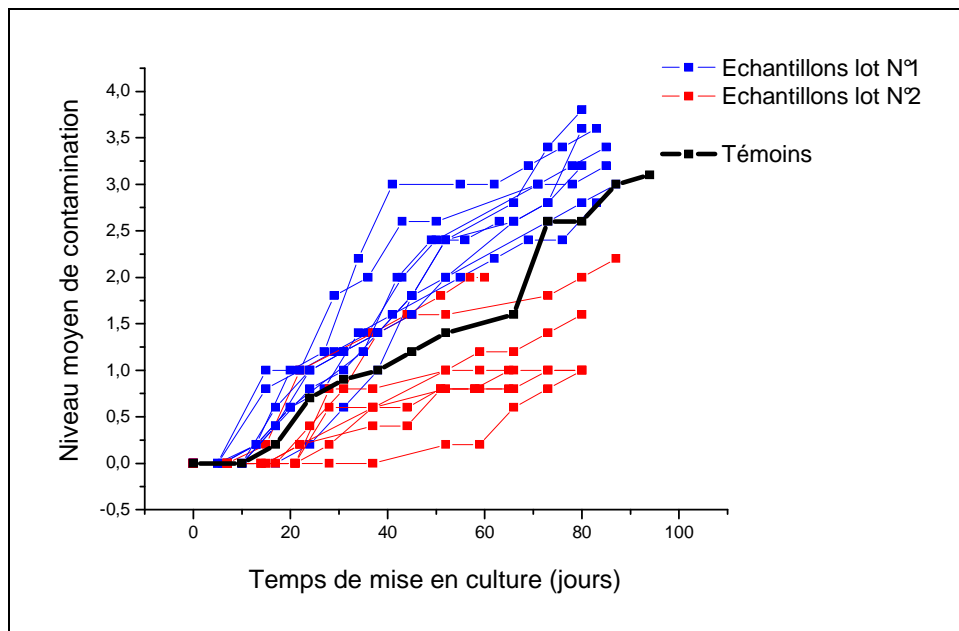


Figure A-11 : Niveau de cotation moyen des échantillons des différentes expériences en fonction du temps de mise en culture, distinction entre les différents lots de bois

(courbe déjà présentée au chapitre 3, paragraphe III-3-3)

## ANNEXE 5 : Analyses RMN

Les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisées sur les produits utilisés dans l'étude de greffage. Elles ont permis de définir si les molécules synthétisées correspondaient bien la molécule que l'on cherchait à obtenir, à savoir le GDDAC.

Les analyses ont été réalisées sur un appareillage BRUKER AVANCE 400 MHz<sup>30</sup>. Elles ont été effectuées à température ambiante, l'échantillon étant dilué dans du D<sub>2</sub>O. Les déplacements chimiques ont été pris en référence à l'eau (contenue dans le D<sub>2</sub>O), dont les protons ont un déplacement de 4,7 ppm à 25°C.

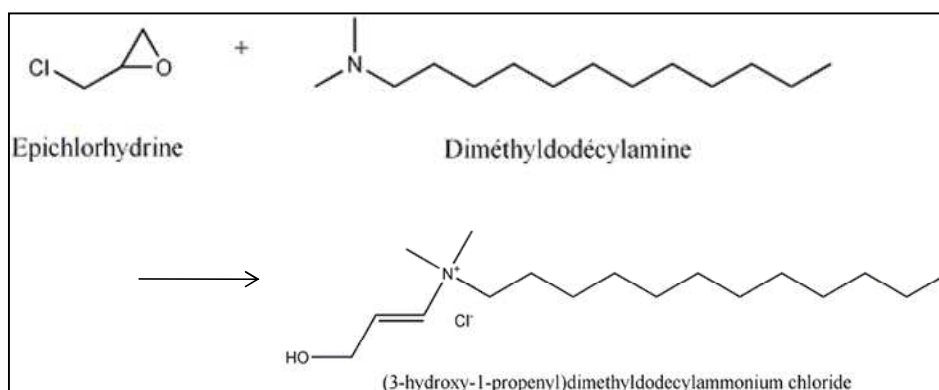
Les figures A-14 à A-17 présentent les spectres RMN <sup>1</sup>H obtenus sur les produits suivant :

Figure A-14 : GTAC

L'analyse du GTAC, produit commercial, nous permet d'identifier les valeurs de déplacement chimiques des protons du groupement époxyde.

Figure A-15 : HDDAC

Analyse du produit obtenu au cours de l'essai de synthèse du GDDAC par réaction entre l'épichlorhydrine et la diméthyl dodécylamine qui conduit à la formation de chlorure de (3-hydroxy-1-propényl) diméthyl dodécylammonium (HDDAC) à la place du chlorure de glycidyl diméthyl dodécylammonium (GDDAC), comme indiqué sur la figure A-12.



**Figure A-12 : réaction conduisant à la formation du HDDAC**

<sup>30</sup> Analyses réalisées par A. Khoukh (IPREM – EPCP)

Figure A-16 : Quab 342

Analyse du produit commercial appelé Quab 342 (chlorure de (3-chloro-2-hydroxypropyl)diméthylDodécylammonium) à partir duquel nous avons réussi à obtenir le GDDAC par ajout d'hydroxyde de sodium comme schématisé sur la figure A-13.

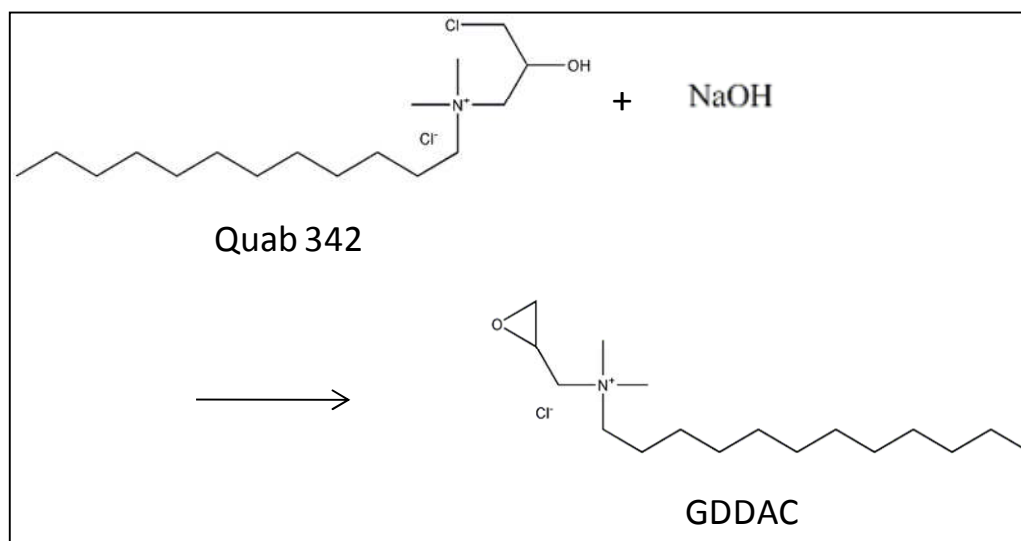
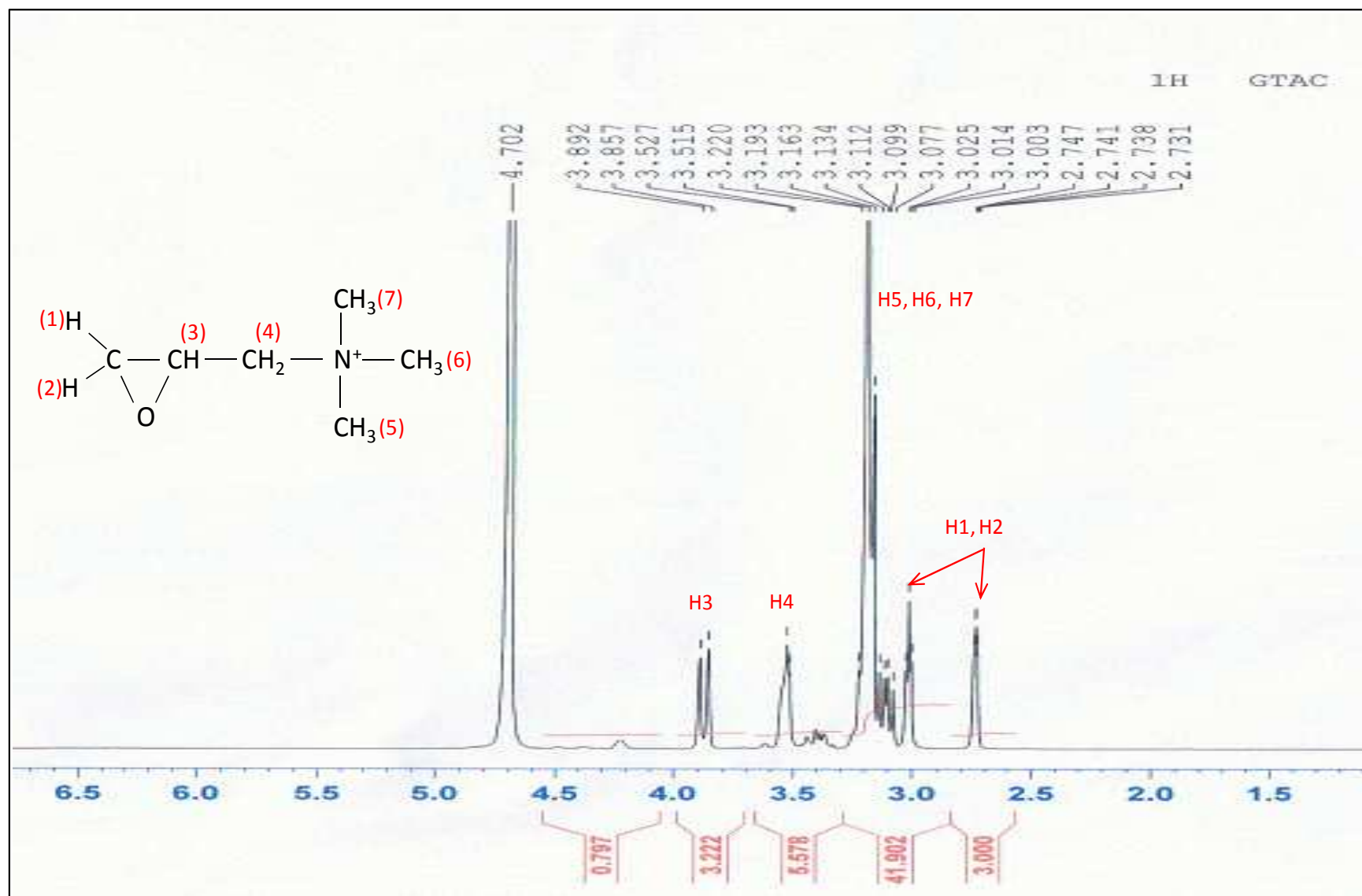


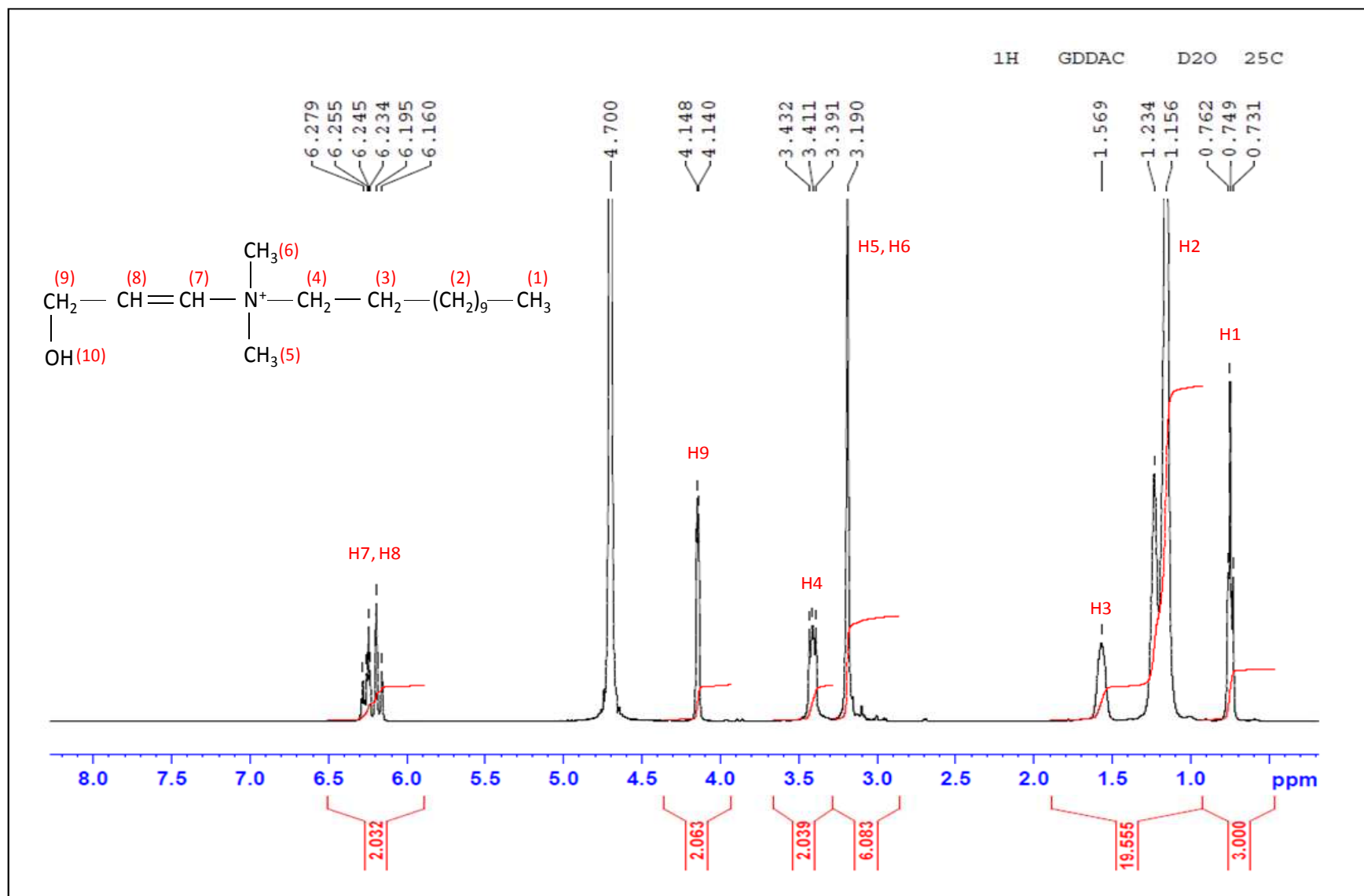
Figure A-13 : synthèse du GDDAC à partir du Quab 342

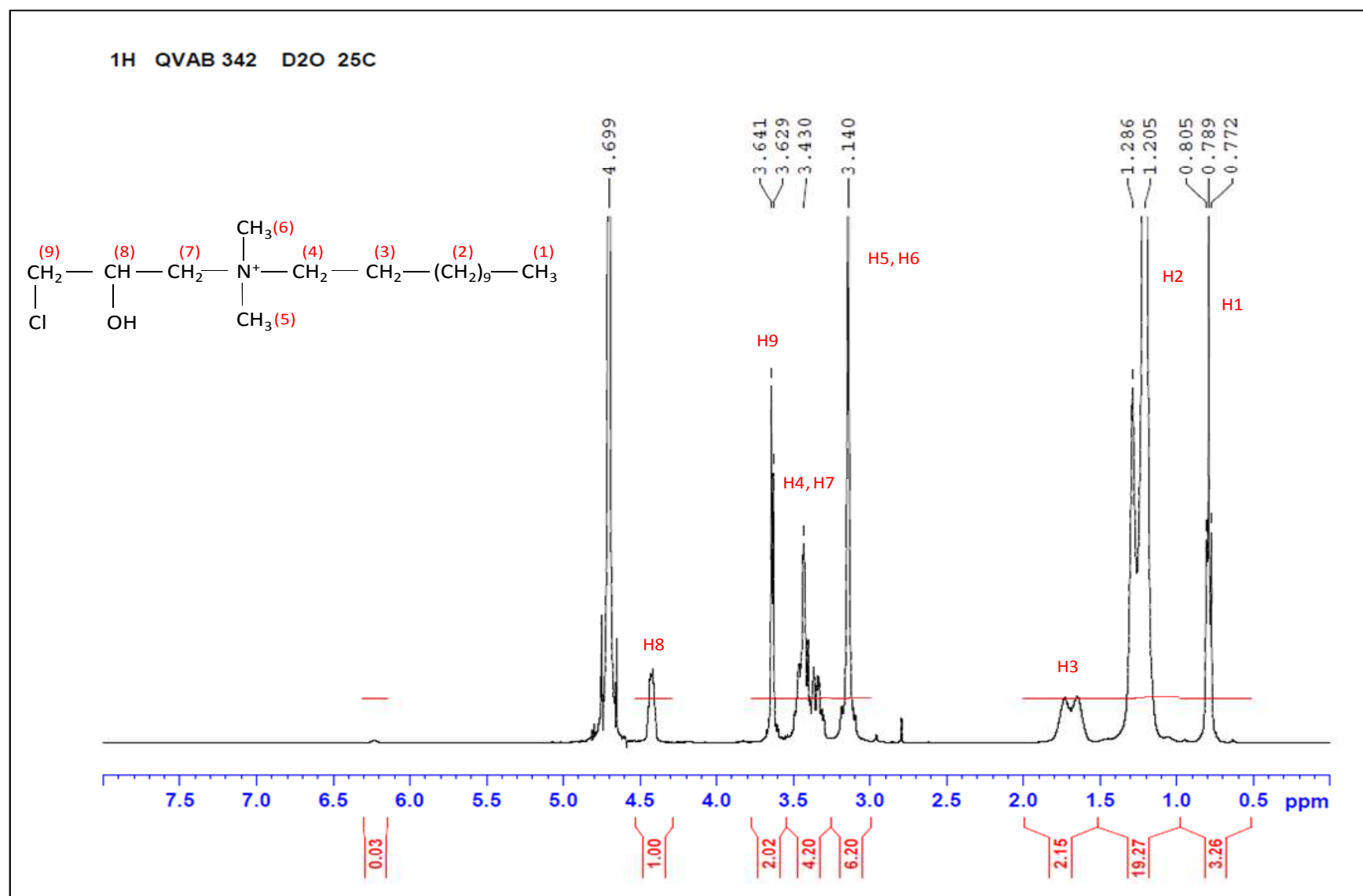
Figure A-17 : 30% de Quab 342 + 70% de GDDAC

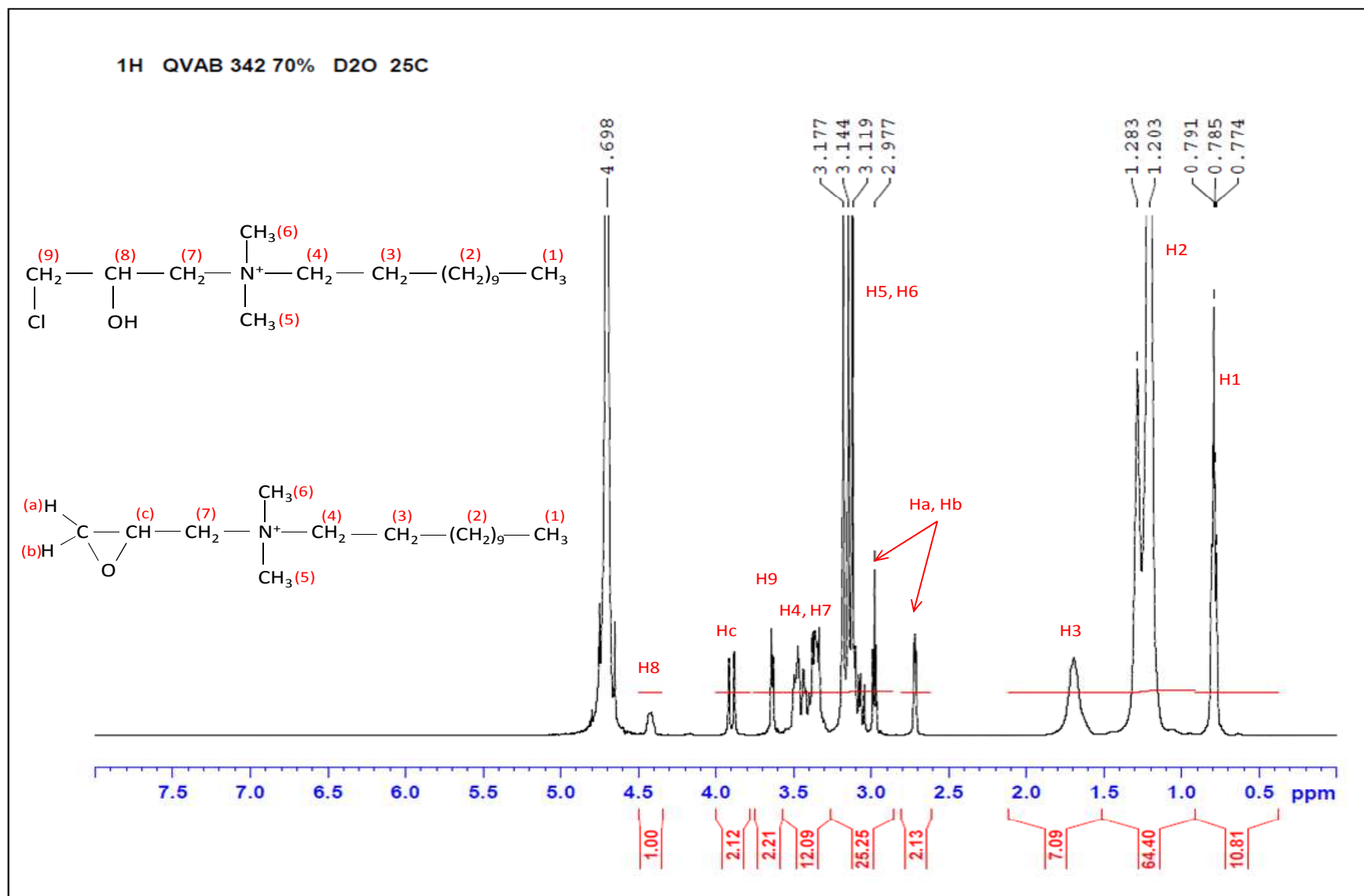
Analyse du produit obtenu par synthèse du GDDAC à partir du Quab 342 (cf. figure A-13). La soude n'est pas ajoutée dans le Quab 342 à l'équivalence, mais uniquement de façon à « époxyder » 70% du produit. On peut donc distinguer sur le spectre les pics correspondant aux protons du Quab 342 et du GDDAC.

Figure A-14 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du GTAC



Figure A-15 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du HDDAC

Figure A-16 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du Quab 342

Figure A-17 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un mélange contenant 30% de Quab 342 et 70% de GDDAC

**ANNEXE 6 : publications et communications****1- Publications :**

- E. Lecoq, F. Clément, E. Panousis, J-F. Loiseau, B. Held, A. Castetbon, C. Guimon, *Pinus pinaster surface treatment in spatial and temporal afterglow DBD conditions*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 42 (1) 47-53 (2008).
- E.Lecoq, C. Leclaire, F.Clément, G. Orial, E. Panousis, A. Ricard, *Parametric study of afterglows issued from Dielectric Barrier Discharges in nitrogen and air and applied on Aureobasidium fungi*, J. Phys.: Conference Ser., 2009, *sous presse*.
- F. Clément, E. Panousis, A. Ricard, E. Lecoq, J-F. Loiseau, B. Held, *Study of dielectric barrier discharges in nitrogen and afterglows at atmospheric pressure*, J. Phys.: Conference Ser., 2009, *sous presse*.
- E. Panousis, F. Clément, E. Lecoq, *Luminous Activity of Nitrogen and Argon Afterglows Issued From Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure*, IEEE Trans. Plasma Sci., 36 (4) 1338-1339 (2008).
- E. Lecoq, C. Leclaire, F. Clément, G. Orial, *Afterglow issued from DBD discharges applied on fungi*, Plasma Process. Polym., en cours de soumission.
- E. Lecoq, F. Clément, J. Desbrières, C. Leclaire, B. Held, *Fungicidal preventive effects on wood and cellulose assisted by afterglows at atmospheric pressure*, Plasma Process. Polym., en cours de soumission.
- F. Clément, E. Lecoq, B. Rouffet, E. Panousis, B. Held, L. Marlin, M. Mangin, A. Ricard, J-P. Sarette, J. Desbrières, A. Castetbon, C. Leclaire, G. Orial, *Nitrogen afterglows studies for biochemical applications: fungicidal effects*, Accepté pour publication dans "plasmas for environmental issues", Proc. of 2<sup>nd</sup> Workshop in the 36<sup>th</sup> EPS Conference on Plasma Physics, Sofia, 2009

## 2- Communications orales

- *Pinus pinaster surface treatment in spatial and temporal afterglow DBD conditions*  
**E. Lecoq**, F. Clément, E. Panousis, J-F. Loiseau, B. Held, A. Castetbon, C. Guimon  
Communication orale – CIP 2007 – Toulouse (FRANCE)
- *Parametric study of afterglows issued from Dielectric Barrier Discharges in nitrogen and air and applied on Aureobasidium fungi*  
**E. Lecoq**, C. Leclaire, F. Clément, G. Oriol, E. Panousis, A. Ricard  
Communication orale – IWSSPP 2008 – Kiten (BULGARIE)
- *Improvement of chemical grafting on cellulose powder by DBD afterglows generated in pulsed electrical conditions*  
**E. Lecoq**, F. Clément, J. Desbrières, A. Castetbon, J-F. Loiseau, B. Held  
Communication Orale – CIP 2009 – Marseille (FRANCE)

## 3- Participation à d'autres communications

- *Wettability study of green wood treated in spatial and temporal afterglow DBD conditions*  
E. Lecoq, **J-F. Loiseau**, F. Clément, E. Panousis, B. Held  
Poster – HTPP 2008 – Patras (GRECE)
- *Fungal decontamination by cold plasma: an innovating process for wood treatment*  
**C. Leclaire**, E. Lecoq, G. Oriol, F. Clément, F. Bousta  
Communication Orale – COST Action 2008 – Braga (PORTUGAL)
- *Experimental investigation of an atmospheric pressure Dielectric Barrier Discharge (DBD) under bi-polar pulsed High Voltage excitation*  
**E. Panousis**, F. Clément, E. Lecoq, J.-F. Loiseau, B. Held  
Communication Orale – GD 2008 – Cardiff (PAYS DE GALLES)

- *Active species in the afterglow of an atmospheric pressure dielectric barrier discharge under bipolar pulsed high-voltage excitation*  
**E. Panousis**, A. Ricard, F. Gaboriau, F. Clément, E. Lecoq, J-F. Loiseau, B. Held  
Communication Orale – GD 2008 – Cardiff (PAYS DE GALLE)
  
- *Inhibition of fungi by application of DBD afterglows generated in pulsed electrical conditions*  
E. Lecoq, C. Leclaire, G. Orial, **F. Clément**  
Communication Orale – CIP 2009 – Marseille (FRANCE)
  
- *Study of afterglows at atmospheric pressure in nitrogen with chemical species injection*  
**B. Rouffet**, E. Lecoq, F. Clément  
Poster – CIP 2009 – Marseille (FRANCE)







**Résumé :** Ce travail a consisté à étudier les potentialités d'un traitement par plasma froid pour des applications antifongiques préventives et curatives du pin maritime. Les traitements sont réalisés par exposition des échantillons à des post-décharges, issues de réacteurs de Décharge à Barrière Diélectrique (DBD).

Pour l'aspect préventif, l'objectif a été de définir si un traitement du pin maritime par post-décharge DBD pouvait être utilisé pour pallier les problèmes de lessivabilité des produits antifongiques rencontrés au cours des traitements par trempage. Une molécule antifongique contenant un groupement réactif et un ammonium quaternaire a été synthétisée. Celle-ci peut être fixée sur le bois par liaison covalente et ainsi résister au lessivage. Il a été montré que le traitement par post-décharge permettait d'améliorer la cinétique de la réaction de greffage de cette molécule sur le bois par rapport à un traitement par simple chauffage. Une fixation de cette molécule assistée par post-décharge permet donc de protéger le bois de façon durable contre les attaques par les champignons de bleuissement.

Pour l'aspect curatif, l'effet direct des post-décharges sur les spores de champignons a été étudié. Il a été montré que l'exposition aux post-décharges de spores d'*Aureobasidium pullulans*, *Ceratocystis sp.*, *Penicillium sp.* et *Gliocladium sp.* pouvait conduire à une excellente inhibition de leur croissance, et ce pour des temps de traitement inférieurs à 10 minutes.

Ainsi, les travaux de thèse ont permis de montrer que les traitements par post-décharge DBD présentaient des potentialités dans le domaine du bois, pour des applications antifongiques préventives ou curatives.

**Mots-clés :** Plasma froid, post-décharge, Décharge à Barrière Diélectrique (DBD), espèces actives (Reactive Oxygen Species ROS, Reactive Nitrogen Species RNS), Pin maritime, cellulose, traitements antifongiques, ammoniums quaternaires, champignons, mouillabilité, XPS, cultures microbiologiques, MEBE.

**Title:** Fungicidal preventive treatment of Pinus Pinaster in DBD afterglow conditions at atmospheric pressure and study of afterglows' direct action on wood blue-stain fungi.

**Summary:** The aim of this work was to study the potentialities of cold plasma treatments for preventive and curative fungicidal applications on Pinus Pinaster. Treatments were realized by exposing samples to afterglows, generated in Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactors.

For preventive application, the aim is to define if DBD afterglow treatment could be used to avoid leachability of fungicidal products used in wood industry. A fungicidal molecule containing a reactive group and a quaternary ammonium was synthesized. It can be fixed on wood by a covalent bond and its leaching can that way be avoided. It was shown that an afterglow treatment could improve the kinetics of grafting reaction in comparison with treatment by heating. An afterglow assisted fixation of this molecule on wood can consequently protect it durably against blue-stain fungi attacks.

For Curative application, direct effect of afterglows on fungi spores was studied. It was shown that afterglow exposure of *Aureobasidium pullulans*, *Ceratocystis Sp.*, *Penicillium Sp.* And *Gliocladium Sp.* spores could lead to a quasi-total inhibition of their growth, even for less than 10 minutes treatment duration.

Consequently, this PhD work has shown that DBD afterglow treatments could provide solutions in wood industry, for fungicidal preventive and curative applications.