

**Matériau de référence certifié :**  
**Nanocristaux de cellulose, CNCD-1**  
**Rapport sur la méthode de caractérisation**

Science des mesures et étalons  
Conseil national de recherches du Canada  
Ottawa (Ontario) K1A 0R6



## Table des matières

Introduction.....	3
Dispersion des CNC .....	4
Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif .....	5
Titration conductimétrique.....	6
Diffusion dynamique de la lumière .....	6
Microscopie à force atomique .....	7
Microscopie électronique à transmission.....	9
Potentiel zêta .....	12
Analyse thermogravimétrique.....	12
Diffraction des rayons X .....	13
Résonance magnétique nucléaire en phase solide.....	14
Spectroscopie Raman .....	15
Références.....	17
Annexe A Protocole pour la dispersion des CNC dans l'eau .....	18
Annexe B Protocole pour le titrage conductimétrique des CNC .....	20

## Remerciements

Les membres suivants du personnel de Science des mesures et étalons du CNRC ont contribué à la production et à la caractérisation du CNCD-1 : Linda Johnston, Zygmunt Jakubek, Maohui Chen, Shan Zou, Indu Pihillagawa, Andreas Brinkmann, Patricia Grinberg, Juris Meija, Winfield Lai, Tianyang Leng, Li-Lin Tay, Greg Smallwood, Zoltan Mester. Nous sommes très reconnaissants de la collaboration des organisations suivantes, qui nous ont fourni des matériels et données de caractérisation pour le CNCD-1 : Stephanie Beck, Jean Bouchard, Bernadita Ambayec et Myriam Méthot chez FPInnovations, Montréal (Québec); Wadood Hamad chez FPInnovations, Vancouver (Colombie-Britannique); Richard Berry, Celluforce; Martin Couillard à Énergie, mines et environnement du CNRC; Christoph Danumah d'Alberta Innovates, Edmonton (Alberta); Jeffrey Clogston et Ulrich Baxa du Nanotechnology Characterization Lab au Frederick National Laboratory for Cancer Research, Frederick (Maryland).



## Introduction

### Contexte

Les nanocristaux de cellulose (CNC) font partie d'une famille de nanomatériaux cellulosiques qui sont maintenant produits de façon commerciale et qui peuvent potentiellement être utilisés dans un large éventail de domaines, dont les nanocomposites, les films minces et les adhésifs, les modificateurs de rhéologie et les produits biomédicaux. Les CNC peuvent être générés à partir de nombreux types de biomasse cellulosique, la production commerciale utilisant surtout la pâte de bois comme source de cellulose. La production commerciale de CNC et le développement de matériaux améliorés par les CNC nécessiteront des matériaux de référence pouvant servir au contrôle de la qualité, à la mise au point et à la validation de méthodes de mesure et d'étalonnage des instruments. Certaines des propriétés les plus importantes à caractériser sont : la composition, dont les groupes fonctionnels de surface, la granulométrie et la morphologie, les propriétés thermiques, la charge de surface et la cristallinité.

### Source des matériaux

Les nanocristaux cellulosiques ont été obtenus en poudre sèche auprès de la société CelluForce de Windsor au Québec. Ils ont été produits par hydrolyse à l'acide sulfurique de la pâte de bois résineux, laquelle a été suivie d'une neutralisation et d'échange de sodium, de purification par dialyse et de séchage par pulvérisation. Pour certaines méthodes de mesure, nous avons utilisé des CNC secs de façon directe. Dans d'autres cas, nous avons dispersé de nouveau les CNC dans de l'eau désionisée et avons dilué le tout avant utilisation.

### Traitement des matériaux

Les échantillons ont été homogénéisés et testés pour l'homogénéité morphologique par la diffusion dynamique de la lumière (DDL), pour l'homogénéité chimique par mesure de la teneur en soufre élémentaire par spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé par induction (ICP-AES) et pour la teneur en demi-ester de sulfate par titrage conductimétrique. Ces analyses ont confirmé que le matériau était similaire à un matériau de référence CNC précédent, et ont également permis d'optimiser les procédures de dispersion reproductible du matériau. Les CNC ont été brièvement homogénéisés de nouveau et sous-échantillonnés en quantités nominales de 2 g versés dans des bouteilles de verre à bouchon à vis qui avaient préalablement lavés et irradiés aux rayons gamma à une dose minimale de 10 kGy au Centre d'irradiation du Canada (situé à Laval, Québec, Canada). Chaque bouteille individuelle fut par la suite emballée dans un sac en laminé triple épaisseur, qui fut thermoscellé et stocké à 5 °C dans une chambre froide ou un réfrigérateur.

### Homogénéité et stabilité

L'homogénéité du matériau après embouteillage a été évaluée par des mesures par DDL et ICP-AES de la fraction massique de soufre élémentaire. La stabilité à court terme du CNCD-1 sec et celle de la suspension de 2 % ont été évaluées par DDL. La stabilité à long terme (sur 15 mois) a été contrôlée par DDL et par titrage conductimétrique sur des matériaux entreposés



à 5 °C. La stabilité à long terme de CNC similaires dérivés de pâte de bois a été évaluée pour un matériau de référence CNC précédent et d'après des études scientifiques publiées.

### Mesures

La teneur en demi-ester de sulfate et en soufre du matériau de référence pour les CNC, appelé CNCD-1, a été mesurée par ICP-AES et par titrage conductimétrique, respectivement. La morphologie et la granulométrie des particules ont été évaluées par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). DDL a été utilisée pour mesurer un diamètre hydrodynamique équivalent et la polydispersité. La cristallinité a été estimée par deux méthodes : la diffraction des rayons X (XRD) et la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN en phase solide). Les données obtenues pour le potentiel zêta (mobilité électrophorétique), la stabilité thermique (analyse thermogravimétrique, TGA) et la spectroscopie Raman sont également présentées. Les études du traitement, de la stabilité et de l'homogénéité des matériaux ont toutes été effectuées au CNRC, dans les laboratoires de Science des mesures et étalons. La caractérisation du CNCD-1 a été réalisée au CNRC, hormis les analyses suivantes : FPIInnovations à Montréal a mesuré la teneur en demi-ester de sulfate (par titrage conductimétrique) et du soufre élémentaire (ICP-AES); le laboratoire de caractérisation de la nanotechnologie du Frederick National Laboratory for Cancer Research à Frederick (Maryland) a effectué l'analyse TEM; et FPIInnovations, à Vancouver, a réalisé l'analyse XRD.

### **Dispersion des CNC**

Certaines méthodes de caractérisation et la plupart des applications exigent que les CNC soient dispersés dans l'eau. On doit disposer d'une procédure reproductible pouvant disperser le matériau et donner une suspension stable avec un minimum d'agrégation ou d'agglomération des particules. On emploie habituellement un traitement aux ultrasons pour assurer une dispersion adéquate des nanomatériaux secs<sup>1</sup>, notamment les CNC. Des études antérieures ont montré que l'efficacité de la sonication des CNC est optimale pour des suspensions de CNC de 2 % en masse<sup>2</sup>. L'annexe A donne un résumé du protocole utilisé pour préparer les suspensions de CNCD-1 soumises à la sonication de 2 % en masse.

La taille des CNC a été évaluée par DDL (procédure décrite à la section DDL ci-dessous) en fonction de l'énergie de sonication appliquée. Pour ces expériences, un processeur à ultrasons Cole-Parmer de 130 W (modèle n° EW-04714-50), équipé d'une sonde-pointe de ¼ de po (modèle n° EW-04712-14) a été utilisé. L'amplitude a été fixée à 50 % et le traitement a été fait en sonication continue, ce qui a produit une puissance moyenne fournie à la sonde dans la plage de 10 à 11 W. Le fonctionnement pulsé du processeur à ultrasons a indiqué une dépendance de la taille moyenne par rapport à la fraction de temps et a donné lieu à une grande variation de la taille moyenne entre les échantillons. La distribution granulométrique et la taille moyenne des CNC variaient avec la concentration de l'échantillon traité, même pour une énergie de sonication par unité de masse de CNC constante. Cela confirme l'importance de choisir une concentration fixe pour la préparation des suspensions de CNC lorsqu'on cherche à



mesurer les dimensions<sup>2</sup>. Par conséquent, nous avons utilisé des suspensions de CNCD-1 de 2 % en masse pour toutes les expériences.

La figure 1 montre la variation de la moyenne Z et de la polydispersité (Pdl) pour cinq expériences dans lesquelles des aliquotes de suspensions de CNCD-1 ont été soumises à la sonication à diverses énergies. Les essais F, FS et T ont été réalisés avec du CNCD-1 provenant d'une même unité, l'essai W avec du CNCD-1 provenant d'une unité différente et l'essai CF avec un échantillon après l'homogénéisation initiale. Les deux valeurs – moyenne Z et Pdl – diminuent fortement avec l'augmentation de l'énergie de sonication aux faibles valeurs d'énergie et continuent à diminuer plus lentement aux énergies supérieures à ~ 2 000 J/g. Une énergie de sonication 5 000 J/g (sur le processeur à ultrasons) a été sélectionnée pour la préparation de toutes les suspensions de CNCD-1. L'efficacité du transfert d'énergie mesurée pour le sonicateur utilisé est de 0,97, ce qui donne une énergie totale de 4 850 J/g. Cette valeur est un compromis entre la valeur au-delà de laquelle nous avons une faible variation de la taille pour un apport d'énergie de sonication additionnel, tout en minimisant l'énergie totale appliquée à l'échantillon. Pour toutes les expériences de caractérisation des suspensions nécessitant des suspensions de CNC, une suspension de 2 % en masse soumise à la sonication à 4 850 J/g a été préparée et, au besoin, diluée par la méthode de caractérisation spécifique.

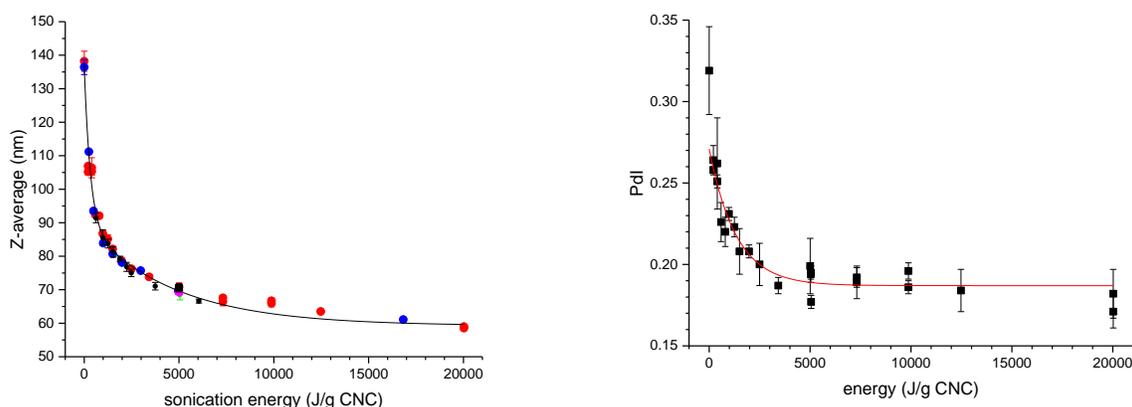


Figure 1 : Variation des valeurs de la moyenne Z et de la Pdl avec l'énergie de sonication pour des suspensions de CNCD-1 de 2 % en masse. Nous n'avons pas corrigé les valeurs de l'énergie de sonication pour l'efficacité du transfert d'énergie. Les données pour cinq suspensions préparées de façon indépendante sont présentées avec des symboles de différentes couleurs. Les lignes continues correspondent à des fonctions simple et double respectivement de décroissance exponentielle pour les valeurs de la moyenne Z et de la Pdl.

### Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

La fraction massique du soufre élémentaire dans le CNCD-1 a été mesurée par ICP-AES. Une masse d'essais type de 250 mg de CNCD-1 sec a été transférée dans un récipient de digestion en Téflon préalablement nettoyé. Un volume de 7 mL d'un mélange 3/1 vol/vol de HNO<sub>3</sub> et de



HCl de grande pureté a été ajouté à chacun des échantillons répétés de CNCD-1. Les échantillons ont été digérés dans un système de digestion par micro-ondes Multiwave 3000 à 1 400 W de puissance avec montée sur 10 minutes et maintien pendant 40 minutes. Après le refroidissement, les solutions digérées ont été transférées dans des flacons en Téflon qui ont été placés sur une plaque de chauffage dans une hotte de classe 10, et chauffés à  $\sim 100$  °C jusqu'à quasi-siccité. Nous avons dissous les résidus dans 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentré et dilué à 25 g dans une eau de grande pureté. Une dilution par un facteur de 50 des digestions avec 2 % de HNO<sub>3</sub> a été réalisée avant les analyses ICP-AES en utilisant la méthode des ajouts dosés. Nous avons mesuré les raies d'émission du soufre à 180,669 nm et à 181,972 nm. Des blancs de procédure ont été évalués et ont servi à corriger les résultats. En tout, vingt-trois échantillons ont été analysés, quinze au laboratoire 1 et huit au laboratoire 2.

### **Titration conductimétrique**

La teneur en demi-ester de sulfate de CNCD-1 a été déterminée par titration conductimétrique pour des suspensions qui ont été dialysées afin d'éliminer des contaminants ioniques et sulfurés et qui avaient été traitées avec une résine échangeuse d'ions afin que tous les demi-esters de sulfate de CNCD-1 soient protonés. Une suspension de 2 % en masse a été préparée comme il est décrit à l'annexe A. Certains échantillons ont été soumis à la sonication et d'autres non. Les suspensions ont été dialysées, traitées par la forme hydrogène d'une résine échangeuse de cations fortement acide, puis titrées conformément au protocole de l'annexe B3. Un total de 24 échantillons a été analysé sur une période d'environ un an par les laboratoires 1 et 2. Les données pour chaque échantillon sont la moyenne de deux ou trois titrages répétés.

Le laboratoire 2 a analysé un échantillon de validation pour la méthode de titration (exception faite de la dispersion de l'échantillon, de la dialyse et de l'échange d'ions). L'échantillon de validation (NIST SRM 3154, solution étalon de soufre) a donné une valeur de  $24,56 \pm 0,75$  mmol S/kg par rapport à la valeur certifiée de 24,91.

### **Diffusion dynamique de la lumière**

Les échantillons de CNCD-1 pour les mesures par DDL ont été préparés par dilution d'échantillons de 2 % en masse à 0,1 % en utilisant de l'eau désionisée et en ajoutant 1 mL d'une solution de NaCl de 10 mM à 1 mL de suspension de CNCD-1 à 0,1 % pour obtenir 2 mL de suspension à 0,05 % dans 5 mM de NaCl. La suspension de 0,05 % a été utilisée dans les heures suivant la préparation et a été secouée vigoureusement avant d'être versée dans la cellule d'analyse DDL. La suspension a été aspirée dans une microseringue, filtrée à travers un filtre de 0,45 µm de 12 mm de diamètre et les trois premières gouttes ont été jetées avant que l'on place un minimum de 50 µL dans la cuvette DDL à capillaire coudé (modèle DTS1061).

Les suspensions à 0,05 % dans 5 mM de NaCl ont été analysées avec un appareil Malvern Zetasizer Nano ZS (rouge) au moyen d'un laser HeNe à 632,8 nm avec détection du signal à 173°. Les suspensions à 0,05 % ont été généralement analysées immédiatement après la



préparation. Cependant, dans certains cas, quand on avait préparé simultanément plusieurs échantillons, les derniers échantillons du lot ont été analysés jusqu'à environ quatre heures après leur préparation. Les mesures de la valeur de la moyenne  $Z$  et de la polydispersité (Pdl) ont été réalisées à 25 °C avec une viscosité et un indice de réfraction de dispersant de  $\eta = 0,8872$  cP et de  $n = 1,330$ , respectivement, la sélection automatique et le positionnement d'atténuation étant activés. Chaque échantillon a été équilibré pendant 180 secondes, et trois mesures consistant chacune en dix passages de 10 secondes ont été prises. Chaque mesure a consisté en une analyse à l'aide du logiciel Zetasizer (v. 7.11) par la méthode des cumulants et avec le modèle général. Les données ont ensuite été prétraitées pour obtenir trois valeurs moyennes de la mesure et un écart-type pour la moyenne  $Z$  et la polydispersité (Pdl) pour chaque échantillon mesuré. Avant les mesures, le fonctionnement de l'instrument a été positivement qualifié par la mesure d'échantillons du matériau de référence ERM-FD304 pour obtenir une moyenne  $Z$  égale à 41,4 nm avec une incertitude élargie de 0,6 nm et un facteur d'élargissement à 95 % de  $k = 2,45$ . La moyenne  $Z$  certifiée était de 42,1 nm avec une incertitude élargie de 0,6 nm et un intervalle d'élargissement de  $k = 2$ . La Pdl était de 0,139 avec une incertitude élargie de 0,015 et un facteur d'élargissement de  $k = 2,45$ . Aucune valeur certifiée pour la Pdl n'a été fournie.

## Microscopie à force atomique

### Méthode

Les échantillons ont été dispersés pour donner des suspensions à 2 % soumises à la sonication qui ont été diluées par un facteur de 500, agitées et mélangées pendant 5 secondes à vitesse moyenne-haute, et déposées par centrifugation sur un substrat de mica. Un substrat de mica fraîchement clivé (1 po x 1 po) a été enduit d'une solution de L-lysine polymérisée (PLL) de 0,01 % en masse (Sigma Aldrich, P4832) pour fournir une surface chargée positivement. Une aliquote de 200  $\mu\text{L}$  d'une solution de PLL a été ajoutée au mica qui a été ensuite recouvert d'une boîte de Petri pendant 10 minutes. Le substrat de mica a été rincé avec de l'eau désionisée à cinq reprises et séché dans un flux d'azote. Pour le dépôt par centrifugation, on a secoué à la main 200  $\mu\text{L}$  de la suspension de CNCD-1 fraîchement diluée pendant quelques secondes puis on l'a pipetée au centre d'un substrat PLL-mica fraîchement préparé, qui a été monté sous vide sur une tournette (Laurel, modèle n° WS-650SZ-6NPP/LITE). La suspension de CNCD-1 recouvrait la majeure partie du substrat à l'exception de petites surfaces aux quatre coins. Le dépôt par centrifugation a été effectué immédiatement en utilisant le mode statique à 4 000 tours/min pendant 25 secondes, avec une accélération de 2 000 tours/min par seconde.

L'échantillon de CNC-PLL-mica a été monté sur une lamelle pour l'imagerie AFM avec un microscope JPK NanoWizard II. Le mode de contact intermittent a été utilisé avec une pointe AFM au silicium MikroMasch (HQ :XSC11/AL, rayon type de 8 nm, constante d'élasticité de 2,7 N/m). Des images de grande taille (5-10  $\mu\text{m}$ ) ont été enregistrées pour vérifier la morphologie globale et l'homogénéité des échantillons de CNC. Une série d'images AFM de 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  a ensuite été acquise à une résolution 512 x 512 pixels, avec un taux de balayage de 0,8 à 1,0 Hz et une plage du tube piézo de 1,5  $\mu\text{m}$  sur l'axe  $Z$ . Les images ont été recueillies



à différents endroits près du centre du substrat. La valeur seuil a été ajustée à la valeur maximale optimale pour obtenir une imagerie stable. Des échantillons choisis ont été imagés en utilisant différentes valeurs seuils pour permettre une estimation de l'incertitude due à différentes amplitudes résultant des forces appliquées différentes.

Avant d'enregistrer les images du CNCD-1, le microscope a été étalonné à l'aide de quatre étalons de hauteur incrémentielle VLSI et le fonctionnement de l'instrument a été qualifié et la méthode validée par la mesure de matériaux de référence nanoparticulaires ERM-FD102, NIST-RM8011 et NIST-RM8013, pour lesquels les valeurs du diamètre mesuré des nanoparticules étaient toutes en deçà de l'incertitude élargie combinée des valeurs certifiées. Les contributions dues à l'étalonnage de la hauteur, à l'ajustement de la valeur seuil et à la sélection du bruit de fond ont été incluses dans l'estimation de l'incertitude élargie.

### Analyse des images

Cinq échantillons de CNCD-1 ont été analysés par AFM. Trois échantillons provenaient d'une même unité et les deux autres de deux unités différentes. Des images représentatives sont montrées à la figure 2. Toutes les images ont été aplanies en utilisant un ajustement polynomial de premier ordre à l'aide du logiciel JPK et ensuite traitées avec le logiciel Gwyddion 2.35 pour l'analyse des hauteurs et des longueurs. Pour chaque image, toutes les particules individuelles ont été sélectionnées et leur longueur, et leur hauteur mesurées. Les particules mutuellement adjacentes ont été conservées pour l'analyse que si, dans les zones de contact ou de quasi-contact, la séparation entre les particules était claire. Les particules qui traversaient ou touchaient un bord de l'image, les particules < 25 nm de longueur et les particules comportant des artefacts d'imagerie ont été exclues. La fonction « extraire les profils » (épaisseur de trois pixels) avec la résolution de l'image a été utilisée pour mesurer les profils de tous les CNC individuels. Un profil a été dessiné le long du grand axe du cristal et la distance entre les deux intersections de la ligne de profil avec l'arrière-plan a été mesurée pour donner la longueur des CNC. Aucune correction n'a été appliquée pour la convolution de la géométrie de la pointe. La hauteur a été mesurée sous forme de région maximale du profil, en ignorant toute crête ponctuelle unique et le bruit de fond a été soustrait. Les histogrammes de longueur et de largeur pour les ensembles de données combinés sont représentés à la figure 3.

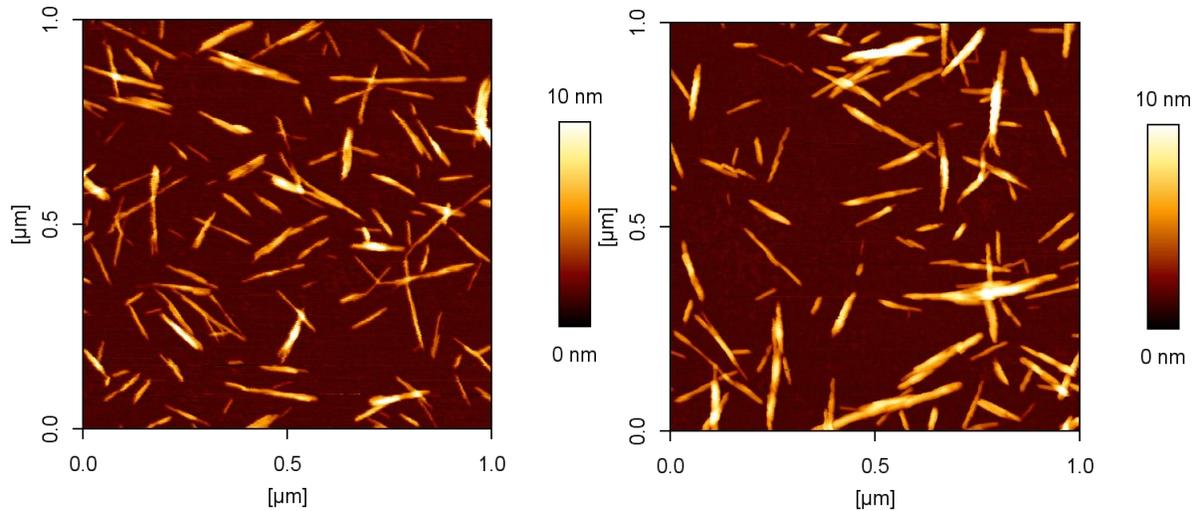


Figure 2. Images AFM représentatives pour le CNCD-1.

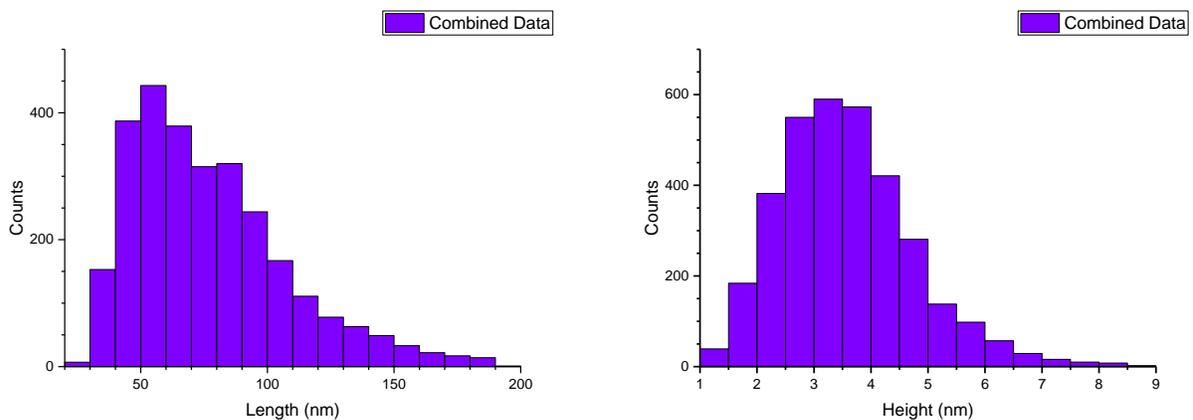


Figure 3 : Histogrammes des longueurs et des hauteurs pour les ensembles de données AFM combinés pour cinq échantillons de CNCD-1.

## Microscopie électronique à transmission

### Méthode

L'analyse TEM a été faite dans deux laboratoires. Les suspensions standards de 2 % en masse utilisées pour préparer les suspensions de CNC diluées pour le dépôt sur la grille du microscope TEM ont été préparées au CNRC dans les deux cas.

Laboratoire 1. Les échantillons pour la microscopie électronique à transmission ont été préparés par dilution par un facteur de 100 de suspensions à 2 % de CNCD-1 avec de l'eau

désionisée et par dépôt sur des grilles de cuivre enduites d'un film de carbone (200 mesh, Ted Pella 01840-F) exposées au plasma (2 min, Fischione modèle 1070). Une goutte de suspension de CNCD-1 a été déposée sur la grille pendant 4 min et essuyée avec un papier filtre. L'échantillon a été lavé par ajout d'une goutte d'eau désionisée sur la grille et par essuyage avec un papier filtre au bout de quelques secondes. Finalement, l'échantillon a été coloré par le dépôt d'une goutte de solution d'acétate d'uranyle à 2 % sur la grille pendant 4 min et élimination de la solution par essuyage avec un papier filtre humide. On a laissé sécher la grille à l'air avant de l'insérer dans le microscope. Les images ont été enregistrées avec un microscope électronique à transmission FEI Titan 80–300<sup>3</sup> fonctionnant à 300 kV. L'étalonnage du microscope a été fait par l'imagerie d'un étalon de calibration de grossissement TEM (MAG\*I\*CAL, EMS). La grille de référence a été mesurée au centre du champ avec le même grossissement utilisé pour l'imagerie du CNCD-1. La largeur du motif de référence est égale à 109,9 nm ( $\pm 5$  %) par rapport à la valeur certifiée de 108 nm ( $\pm 2$  %).

Laboratoire 2. Les suspensions de CNCD-1 ont été déposées pendant 30 secondes sur des grilles enduites de carbone et fraîchement soumises à une décharge lumineuse, rincées à l'eau et colorées négativement avec 0,7 % de formate d'uranyle. Les images ont été enregistrées avec une caméra CCD AMT de 2k x 2k sur un microscope Hitachi H7600 fonctionnant à 80 kV et des grossissements de 15k x et 30k x. Avant de réaliser l'imagerie CNCD-1, on a déposé des nanoparticules d'or (NIST RM 8011, 10 nm) sur des grilles enduites de carbone, séchées, lavées cinq fois, et imagées avec le microscope fonctionnant à 80 kV et des grossissements de 40k x et 80k x. L'analyse de 200 nanoparticules d'or a donné un diamètre équivalent de 8,6 nm (valeur de référence de  $8,9 \pm 0,1$  nm, le diamètre équivalent en surface plus/moins l'incertitude élargie), et une largeur de distribution de 0,7 nm (écart-type de la distribution du diamètre).

### Analyse des images

Le laboratoire 1 a analysé cinq échantillons de CNCD-1 par TEM, dont trois ont été sélectionnés dans une unité et les deux derniers dans deux unités différentes. Les images ont été analysées à l'aide d'une macro ImageJ adaptée. Pour chaque image, les particules individuelles ont été sélectionnées, et leur longueur, et leur largeur mesurées. Les particules se croisant ont été choisies pour l'analyse si elles se croisaient à un angle entre 30° et 60° approximativement, et il était clair que les particules se croisant pouvaient par ailleurs être considérées comme des particules individuelles. Celles qui se croisaient à un angle à l'extérieur de la plage spécifiée ci-dessus ou qui étaient adjacentes les unes aux autres ont été sélectionnées pour analyse seulement si la séparation entre les particules et les zones de contact ou de quasi-contact avait été clairement établie. La longueur a été mesurée en ligne droite entre les points les plus éloignés; ce fut le cas aussi pour les particules asymétriques et légèrement incurvées. La largeur des particules était généralement mesurée à mi-chemin de leur longueur, sauf si la particule était clairement asymétrique; la largeur des particules asymétriques a été mesurée en leur point le plus large. En tout, 1 909 particules ont été analysées. Une image représentative est présentée à la figure 4.

Le laboratoire a analysé trois échantillons de CNCD-1, avec un total de 200 particules/échantillon (figure 4). Les histogrammes combinés pour les ensembles de données du laboratoire 1 sont présentés à la figure 5.

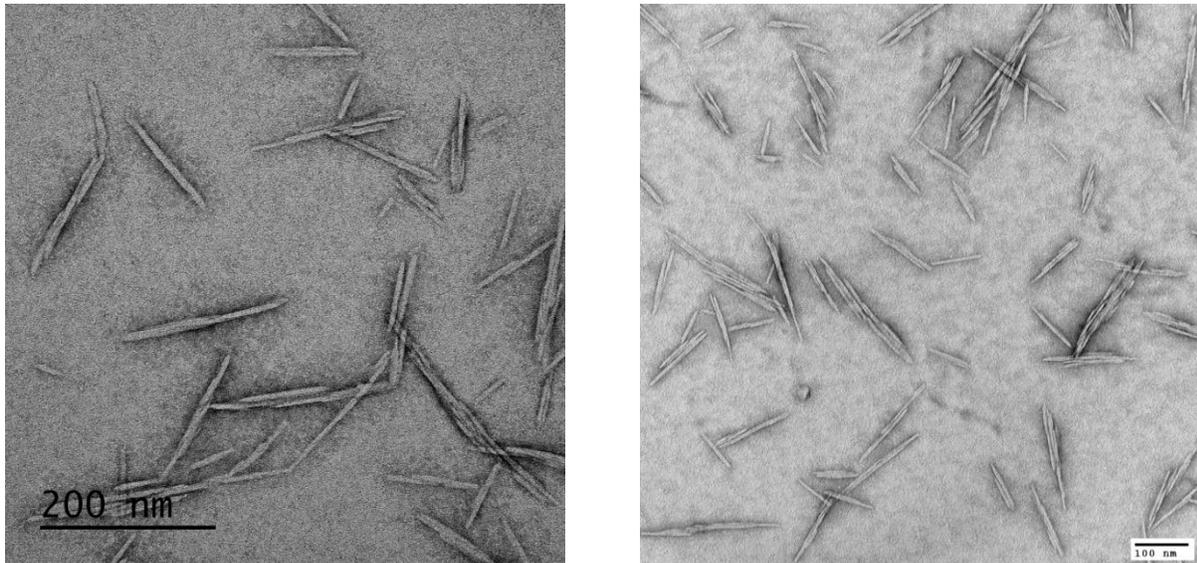


Figure 4. Images TEM types enregistrées dans le laboratoire 1 (à gauche) et le laboratoire 2 (à droite).

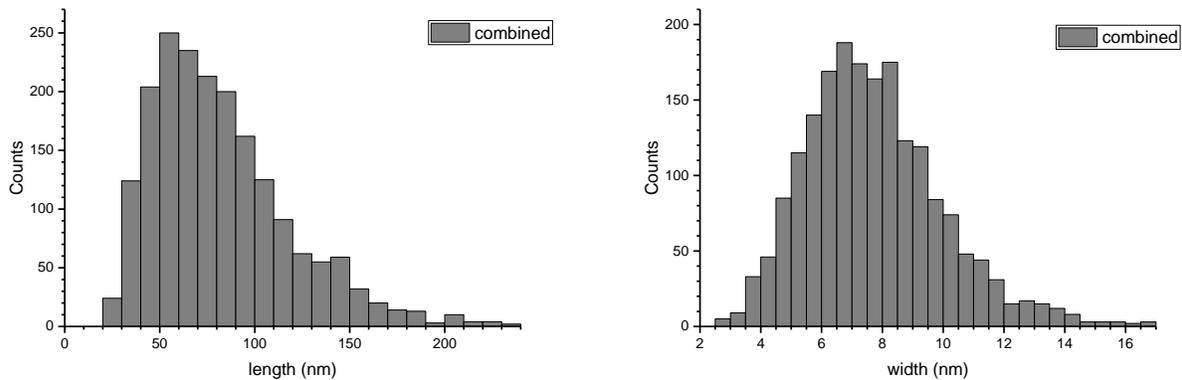


Figure 5. Histogrammes des longueurs et des largeurs pour les ensembles de données TEM du laboratoire 1 combinés pour cinq échantillons (valeur  $n$  différente pour chaque ensemble de données).

La largeur moyenne des particules CNCD-1 mesurée par microscopie électronique à transmission est de 7,3 nm avec une largeur de distribution de 1,8 nm (moyenne à pondération égale des écarts-types moyens expérimentaux de la distribution de largeur). Nous attribuons la différence entre la largeur TEM et la hauteur AFM à une agrégation latérale des particules dans les échantillons TEM<sup>4</sup>.

### Potentiel zêta

Les suspensions de CNCD-1 (2 % en masse soumises à la sonication avec une énergie de 4 850 J/g) ont été diluées pour la mesure du potentiel zêta selon la même procédure que pour l'analyse DDL. Les échantillons à 0,05 % dans 5 mM de NaCl étaient toujours préparés avec de l'eau désionisée à 18,2 MΩ cm et 10 mM de NaCl provenant d'une solution mère de 0,5 M, puis analysés au plus tard de 0,5 à 1 h après la préparation. Les mesures ont été effectuées à 25 °C en utilisant une cuvette DDL à capillaire coudé (modèle DTS1061). Chaque échantillon a été équilibré pendant 180 secondes, et cinq mesures consistant chacune en au moins 50 et en au plus 100 passages, avec un délai de 60 secondes entre les mesures, ont été prises. Les résultats de mesure ont été traités avec le logiciel Zetasizer pour obtenir une valeur moyenne du potentiel zêta et un écart-type pour chaque ensemble de cinq mesures. Le potentiel zêta a été mesuré pour un total de onze suspensions préparées indépendamment avec deux mesures répétées chacune.

### Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du CNCD-1 a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TG Netzsch 209F1 couplé à un spectromètre de masse quadripolaire (QMS), et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour l'analyse simultanée des gaz émis. La température a été augmentée à raison de 10 °C/min dans la plage de 25 à 800 °C. L'analyse a été effectuée dans une atmosphère d'argon avec un débit d'argon de 10 mL/min. Avant chaque mesure d'échantillon, la chambre d'échantillon a été évacuée deux fois et remplie avec de l'argon. Les spectres d'absorption des gaz émis ont été détectés dans la gamme des nombres d'ondes de 800 à 4 400 cm<sup>-1</sup>. Les spectres de masse ont été obtenus pour cinq rapports masse/charge, soit 15, 16, 18, 32, et 44, correspondant aux ions CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> (ou S<sup>+</sup>) et CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, respectivement.

Cinq échantillons ont été analysés avec trois échantillons tirés d'une unité et les deux derniers de deux autres unités. De 10 à 14 mg environ par échantillon de CNCD-1 sec ont été utilisés pour l'analyse. Un exemple représentatif des courbes thermogravimétriques et des courbes thermogravimétriques différentielles pour un échantillon est montré à la figure 6. L'analyse préliminaire indique la présence de quatre pics dans la courbe différentielle avec des crêtes de température à 85, 295, 360 et 730 °C. L'examen des données FTIR et des spectres de masse a démontré la présence de deux pics près de 300 °C et d'un pic supplémentaire dans la plage de 400 à 500 °C. Par conséquent, les spectres du changement de masse différentiel ont été



ajustés selon un modèle à six pics, chacun étant modélisé par un profil Fraser-Suzuki asymétrique à 4 paramètres, où  $y_0$  est un décalage, et  $A_i$ ,  $w_i$ ,  $t_i$  et  $B_i$  sont l'amplitude, la largeur, le centre et l'asymétrie de chaque pic, respectivement. Sur les six pics, trois ont été ajustés selon un profil symétrique, car la résolution des spectres dans la plage de température de 250 à 550 °C était insuffisante pour déterminer les paramètres d'asymétrie. La variation de la masse correspondante a été mesurée pour chaque pic, sauf pour deux pics adjacents près de 300 °C et des pics à 350 et 450 °C pour lesquels des changements de masse séparés n'ont pu être résolus.

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^6 A_i \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\ln \left[ 1 + \frac{2B_i(x - t_i)}{w_i} \right]}{B_i} \right)^2 \right]$$

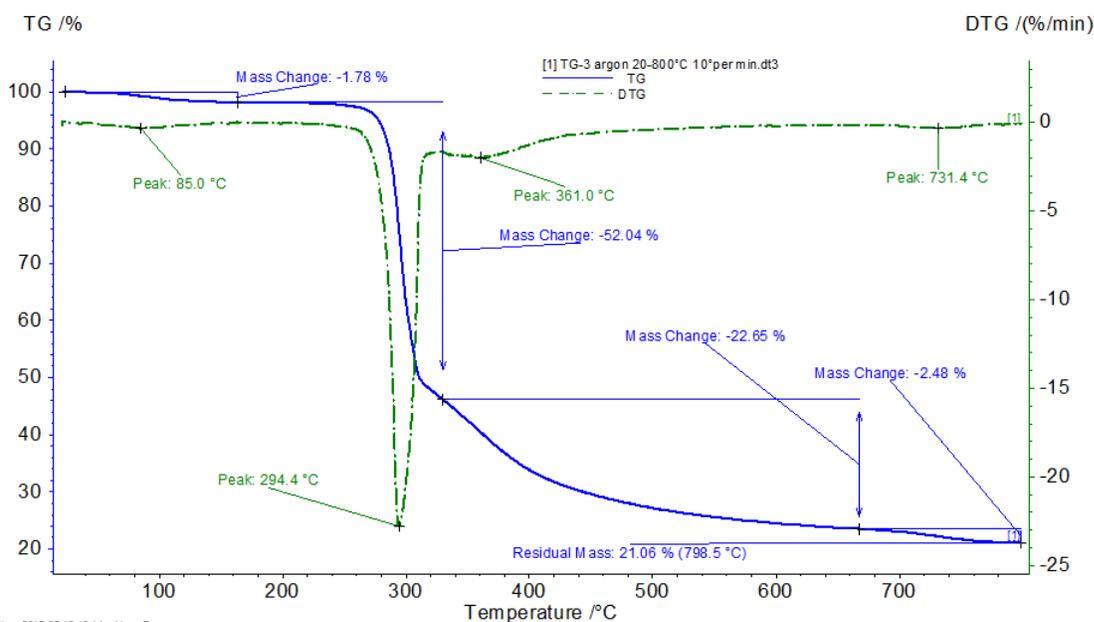


Figure 6 : Courbes thermogravimétriques pour un échantillon de CNCD-1 sélectionné. La courbe de perte de masse (TG) et l'axe vertical correspondant sont représentés en bleu. La courbe de la dérivée première (DTG) et l'axe vertical correspondant sont représentés en rouge.

## Diffraction des rayons X

La cristallinité du CNCD-1 a été mesurée par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Bruker D8-Advance dans la géométrie de Bragg-Brentano avec les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre, un filtre de nickel (pour éliminer la raie  $Cu K\beta$ ), un détecteur à bande de silicium LynxEye et des fentes de Soller 2,5 anti-diffusion de 8 mm et à divergence de 1 mm. Le générateur a fonctionné à 40 kV et 40 mA.

Les spectres ont été mesurés pour les cinq échantillons, dont trois ont été sélectionnés dans une unité et les deux derniers dans deux unités différentes. Des échantillons de films minces sur silicium ont été préparés par dépôt de gouttes d'une suspension à 2 % de CNCD-1. Un spectre représentatif est montré à la figure 7. Les spectres ont été ajustés à une structure de cellulose 1 par déconvolution à l'aide d'une analyse de Rietveld-Ruland<sup>5</sup>. La fraction cristalline est obtenue sous forme de rapport de l'intensité totale des régions cristallines, divisée par la somme des régions cristallines et amorphes dans le spectre de diffraction des rayons X.

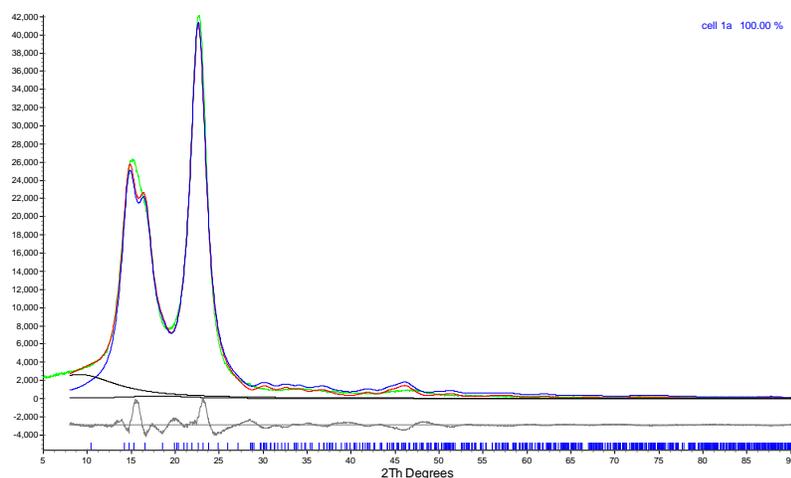


Figure 7. Spectre de diffraction des rayons X pour le CNCD-1 après correction du bruit de fond et déconvolution.

### Résonance magnétique nucléaire en phase solide

La cristallinité du CNCD-1 a été évaluée par RMN en phase solide avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MAS) de  $^{13}\text{C}$  sous un champ externe de 11,75 T sur une console spectrométrique Bruker Avance III avec une fréquence de rotation d'échantillon de 4 kHz, et une tête de sonde à double résonance Varian de 4 mm. Le CNCD-1 sec a été placé dans des rotors Varian de 4 mm et recouvert pour l'installation dans le spectromètre. Des expériences de polarisation croisée à amplitude croissante et contact simple, avec un temps de contact de 1,0 ms, ont été réalisées par découplage de protons avec l'aide des séquences XiX<sup>6,7</sup> lors de la détection du signal RMN du  $^{13}\text{C}$ . Un échantillon d'adamantane (groupe méthylène à 37,77 ppm) a été utilisé comme référence secondaire pour l'échelle de déplacement chimique du  $^{13}\text{C}$ . Les spectres ont été modélisés à l'aide de sept formes de ligne pseudo-Voigt utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt comme suit : trois pics dans la plage spectrale C4 et quatre pics dans la région C2,3,5.

Des spectres CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  ont été mesurés pour cinq échantillons, dont trois ont été sélectionnés dans une unité et les deux derniers dans deux unités différentes. Les spectres pour les cinq échantillons sont présentés à la figure 8. Les résonances attribuées aux sites de carbone C6 se trouvent dans la région de 58 à 68 ppm, les pics C2/C3/C5 dans la région de 69

à 79 ppm, les résonances C4 dans la région de 80 à 92 ppm et les pics C1 dans la région de 100 à 110 ppm. Deux pics C4 et C6 présentent des lignes de résonance nettes de 86 à 92 ppm et de 63 à 68 ppm, respectivement, qui sont assignées à la cellulose cristalline avec de larges étalements latéraux pour les déplacements chimiques faibles (80 à 86 ppm en C4 et 58 à 63 ppm en C6) assignées à la cellulose désordonnée. Comme il est décrit dans la littérature<sup>8</sup>, le rapport de l'intensité du signal intégré des étalements latéraux pour C4 et de la zone C4 totale a été utilisé pour évaluer la cristallinité des échantillons de cellulose. Cette approche comprend le site C4 de surface avec la fraction désordonnée ou amorphe, ce qui conduit généralement à des valeurs de cristallinité inférieures à celles déterminées par XRD.

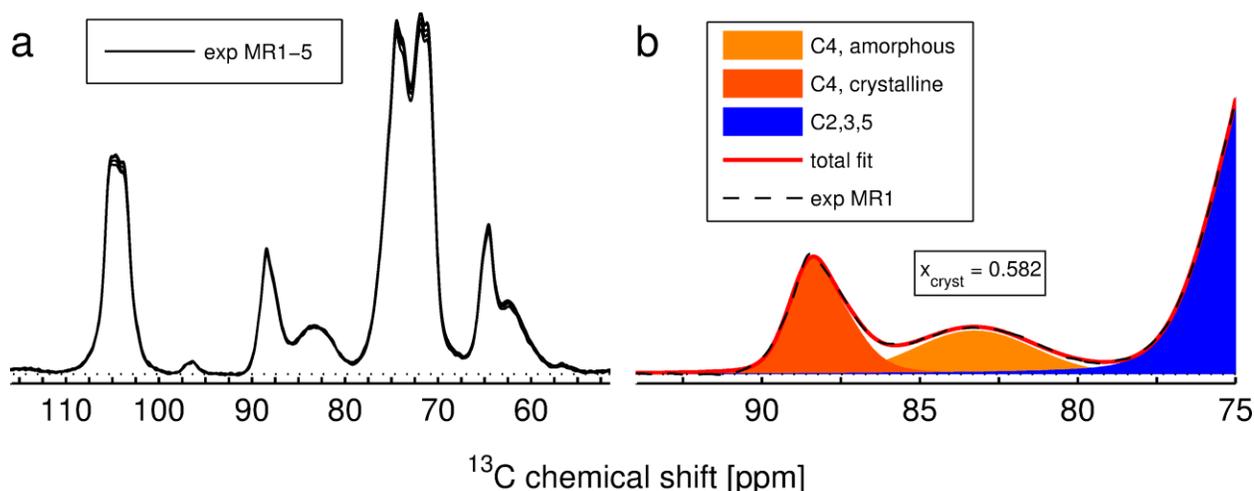


Figure 8 : Spectres CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  pour le CNCD-1, montrant une superposition de spectres pour cinq échantillons (à droite) et la région C4 pour un échantillon avec les ajustements pour les régions cristallines et amorphes en rouge et orange, respectivement.

## Spectroscopie Raman

Les spectres Raman du CNCD-1 ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre microRaman (Horiba LabRAM HR, Horiba Jobin Yvon) équipé d'un laser de 785 nm (30 mW) et d'un objectif à longue distance de travail (NA 0.55, 50XLWD). Deux bouteilles ont été choisies au hasard dans deux boîtes. Les bouteilles sélectionnées ont été retirées de l'entreposage à faible température (5 °C) afin qu'elles atteignent l'équilibre pendant la nuit à la température ambiante avant les mesures. Des échantillons ont été préparés par dépôt en gouttes. Les spectres ont été mesurés à trois endroits différents au point de vue macroscopique pour chaque échantillon. Chaque spectre a été enregistré avec cinq accumulations de dix secondes. Les spectres ont été moyennés pour chaque échantillon et sont représentés à la figure 9.

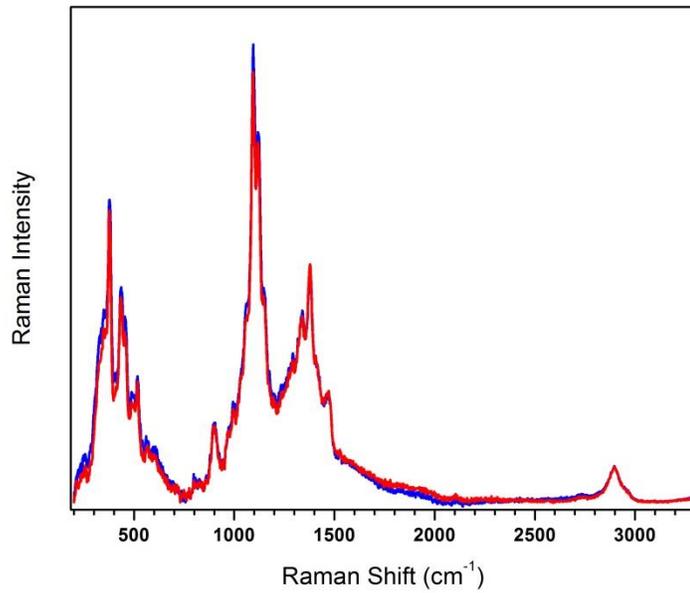


Figure 9 : Spectres Raman mesurés pour des échantillons de CNCD-1 provenant de deux unités différentes (traces rouge, bleue). Chaque spectre est une moyenne de trois spectres mesurés à trois endroits différents

## Références

- (1) Taurozzi, J. S., V. A. Hackley et M. R. Wiesner. "Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. *Nanotoxicology* **2011**, 5, 711-729.
- (2) Beck, S., J. Bouchard et R. Berry. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* **2012**, 13, 1486-1494.
- (3) Beck, S., M. Methot et J. Bouchard. General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose* **2015**, 22, 101-116.
- (4) Brinkmann, A., M. Chen, M. Couillard, Z. J. Jakubek, T. Leng et L. J. Johnston. Correlating cellulose nanocrystal particle size and surface area *Langmuir* **2016**, 32, 6105-6114.
- (5) Hamad, W. Y. et T. Q. Hu. Structure-property-yield inter-relationships in nanocrystalline cellulose extraction *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, 88, 392-402.
- (6) Tekely, P., P. Palmas et D. Canet. Canet effect of proton spin exchange on the residual  $^{13}\text{C}$  MAS NMR linewidths. Phase-modulated irradiation for efficient heteronuclear decoupling in rapidly rotating solids. *J. Magn. Reson.* **1994**, 107.
- (7) Detken, A., E. H. Hardy, M. Ernst et B. H. Meier. Simple and efficient decoupling in magic-angle spinning solid-state NMR : the XiX scheme. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 298-304.
- (8) Park, S., J. O. Baker, M. E. Himmel, P.A. Parilla et D. K. Johnson. Cellulose crystallinity index : measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotech. Biofuels* **2010**, 3, 10.



## Annexe A Protocole pour la dispersion des CNC dans l'eau

1. Retirer les CNC secs de leur entreposage à faible température et garder le contenant fermé jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante (habituellement plusieurs heures).
2. Utiliser une balance de précision pour peser la quantité souhaitée de CNC dans un tube de centrifugeuse en polypropylène. Des quantités comprises entre 50 et 300 mg de CNC ont été utilisées avec des tubes de centrifugeuse de 15 ou 50 mL dans le présent protocole pour la préparation de suspensions de 2 % en masse de CNC. Des tubes en verre peuvent aussi être utilisés, bien qu'il puisse être nécessaire d'effectuer une certaine optimisation du protocole.
3. Ajouter de l'eau désionisée fraîche (18,2 M $\Omega$  cm) filtrée avec un filtre de 0,22  $\mu$ m (qui fait généralement partie du système de purification) dans le tube en quantité nécessaire pour obtenir une suspension de 2 % en masse de CNC, fermer le bouchon du tube et agiter le tube vigoureusement à la main pendant quelques secondes pour favoriser la dispersion des CNC.
4. Laisser reposer le mélange à la température ambiante pendant 24 heures pour que les CNC se dispersent. On peut agiter le mélange périodiquement à la main pour accélérer la dispersion; on peut également employer un agitateur de tubes.
5. Immerger la sonde à ultrasons de 6 mm (¼ po) d'un sonicateur à sonde dans la suspension de sorte que la pointe soit centrée dans le tube et à au moins ½ po à la fois sous la surface de la suspension et au-dessus du fond du tube.
6. Traiter par sonication la suspension avec une énergie totale de 4 850 J/g de CNC secs à température ambiante et à une puissance moyenne d'environ 10 W (l'énergie est basée sur l'étalonnage calorimétrique de l'efficacité de transfert d'énergie). S'assurer que la surface de la suspension reste aussi plate que possible et qu'aucune production excessive d'aérosols ou de bulles ne se manifeste. Si l'on centre la sonde dans un tube conique, on obtient habituellement des conditions d'ultrasonication appropriées. Si l'on observe une production excessive d'aérosols ou de bulles ou la fluctuation de la surface de la suspension, la position de la sonde doit être immédiatement corrigée. On peut minimiser la perte de suspension attribuée à la production d'aérosols en recouvrant le tube d'une feuille d'aluminium.
7. Retirer l'échantillon du processeur à ultrasons, et le stocker pendant une courte période de temps à la température ambiante (~ 21-22 °C) ou le réfrigérer (~ 5 °C) pour un stockage à long terme.

Remarque 1 : Ce protocole a été testé avec des quantités comprises entre 50 et 300 mg de CNC secs; la préparation de suspensions avec de plus grandes quantités de CNC peut nécessiter une optimisation des conditions de sonication.

Remarque 2 : La concentration optimale de CNC pour la dispersion par ultrasonication est de 2 % en masse. Si des suspensions de concentration inférieure sont nécessaires, il est recommandé de diluer la concentration de suspension de CNC de 2 % en masse soumise à la sonication désirée avec de l'eau désionisée.



Remarque 3 : La sonication est plus efficace à faible température. On doit donc éviter de chauffer trop longtemps la suspension pendant la sonication. L'augmentation de la température ne devrait pas être plus de 2 ou 3 °C pour les quantités de CNC secs et les énergies de traitement recommandées dans le présent protocole si la sonde est en bon état de fonctionnement, correctement installée dans le processeur et immergée dans la suspension comme il est recommandé ci-dessus. Le tube peut être placé dans un bain d'eau à température ambiante pendant la sonication. L'utilisation d'un bain de glace est déconseillée.

Remarque 4 : Pour préparer des suspensions non soumises à la sonication, suivre uniquement les étapes 1 à 4 de la procédure ci-dessus.

## Annexe B Protocole pour le titrage conductimétrique des CNC

### Purification de l'échantillon par dialyse

Diluer environ 30 mL de suspension de CNC de 2 % en masse (annexe A) à ~ 0,55 % avec de l'eau désionisée. Ce volume est suffisant pour trois répétitions du titrage.

Dialyser la suspension de CNC contre l'eau désionisée dans des tubes à dialyse en cellulose régénérée Spectra/Por® 4 (coupure à 12-14 kDa). Faire tremper les membranes de dialyse dans de l'eau désionisée pendant 30 minutes, puis rincer à l'eau fraîche avant leur utilisation. Remplir aux deux tiers tout au plus les tubes à dialyse avec la suspension et dialyser la suspension contre l'eau désionisée. Changer l'eau de 3 à 4 fois par jour et surveiller la conductivité de l'eau jusqu'à ce que le pH et la conductivité soient constants pour deux changements d'eau consécutifs (généralement de 1 à 2 jours).

Remarque : Il est recommandé de dialyser les suspensions de CNC à < 1 % en poids, car l'efficacité de la dialyse diminue avec l'augmentation de la viscosité de la suspension.

### Protonation de l'échantillon par échange d'ions

On réalise la protonation de l'échantillon en faisant circuler la suspension de CNC à travers une colonne contenant un lit de la résine et en recueillant l'éluat traité.

Rincer la résine échangeuse de cations fortement acide sous forme hydrogène Dowex™ Marathon C avec un grand excès d'eau désionisée (5 L ou plus) jusqu'à ce que le filtrat soit incolore et à ce qu'il présente une conductivité similaire à celle de l'eau de lavage d'origine (<5 µS/cm). Une quantité d'environ 21 g de résine humide par gramme de CNC est suffisante pour une résine ayant une capacité d'échange de 1,8 mEq/mL et un volume de 0,81 mL/g. Avec cette proportion, la capacité d'échange de la colonne est < 1 % de la quantité nécessaire pour protoner les CNC à 240 mmol/kg de demi-ester de sulfate avec des contre-ions Na<sup>+</sup>. Éliminer l'eau par filtration avec un papier filtre ou filtre à microfibres de verre GF/F jusqu'à ce que la résine soit juste légèrement humide (similaire à la résine initiale).

Former une bouillie de résine fraîchement rincée à l'eau désionisée, puis verser dans une colonne avec un disque en verre fritté au fond, en s'assurant qu'il ne reste pas de bulles d'air dans la résine. Un rapport d'aspect d'au moins 10/1 est nécessaire pour que la colonne de résine assure un échange d'ions efficace.

Rincer la résine rapidement avec au moins 10 volumes de lit d'eau, puis avec 10 volumes de lit d'eau à un débit d'environ 1,3 mL/min/cm<sup>2</sup>, ou jusqu'à ce que la conductivité de l'éluat soit stable et proche de celle de l'eau utilisée pour le lavage (<5 µS/cm). Ne pas laisser le niveau d'eau baisser sous le sommet du lit de résine.

Passer la suspension de CNC dialysée à travers la colonne de résine à un débit d'environ 1,3 mL/min/cm<sup>2</sup> et recueillir la suspension traitée. Pour assurer une pleine protonation, passer à nouveau la suspension traitée à travers la colonne; la conductivité devrait être identique à la conductivité de l'échantillon après le premier passage. La conductivité de la suspension de



CNC augmente au cours du traitement de la résine, car d'autres cations sont remplacés par des protons, lesquels ont une plus grande mobilité.

- Peser exactement 10 mL ou plus de la suspension finale de CNC traité avec la résine dans une nacelle de pesée en aluminium jetable; répéter avec un deuxième échantillon. Sécher à masse constante et à une température de  $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ . Faire refroidir l'échantillon dans un dessiccateur et peser. Calculer  $w$ , la teneur en solides de la fraction massique, exprimée en pour cent, selon l'équation suivant, où  $m_o$  est la masse de l'échantillon initial, en grammes et  $m_d$  est la masse de l'échantillon sec, en grammes.

$$w = 100 \left( 1 - \frac{m_o - m_d}{m_o} \right)$$

Remarque : Les résines échangeuses de cations fortement acides sous forme hydrogène peuvent subir une déréticulation de la matrice de polystyrène pendant le stockage, ce qui libère de petites quantités d'oligomères de polystyrène sulfonés et protonés qui causeront une surestimation de la teneur en demi-ester de sulfate par titrage. On doit soigneusement rincer ces résines avec de grands volumes d'eau ultrapure immédiatement avant leur utilisation.

### Titration conductimétrique

Étalonner le pH-mètre avec des étalons de pH frais conformément aux instructions du fabricant. Préparer une solution d'hydroxyde de sodium de 0,010 M et normaliser par rapport à l'étalon primaire hydrogénophthalate de potassium sec comme suit :

a) Faire sécher l'hydrogénophthalate de potassium pendant au moins 4 h dans un four à  $105 \pm 3\text{ °C}$ . Laisser refroidir à température ambiante dans un dessiccateur. Peser avec précision dans un bécher, ajouter de l'eau et remuer jusqu'à dissolution. On recommande d'utiliser au moins 100 mg dans ~ 70 mL d'eau.

b) Titrer la solution d'hydrogénophthalate de potassium par rapport à la solution fraîche d'hydroxyde de sodium à 0,010 M en trois exemplaires et déterminer la concentration précise (le titre) d'hydroxyde de sodium à partir du volume de solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour atteindre le point d'équivalence. La solution peut être purgée avec de l'azote avant le titrage.

c) Calculer  $c$ , la concentration (le titre) d'hydroxyde de sodium en mol/L à l'aide de l'équation, où  $m_{khp}$  est la masse de l'étalon hydrogénophthalate de potassium, en grammes; 204,22 est la masse molaire de l'hydrogénophthalate de potassium, en g/mol;  $V_e$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour atteindre le point d'équivalence, en L.

$$c = \frac{m_{KHP}}{204.22V_e}$$

Régler le titre automatique Titrino (unité de dosage 807 et sonde 856) pour l'expérience.

Peser un volume de suspension de CNC traitée à la résine contenant environ 0,15 g de CNC dans un bécher. Ajouter suffisamment d'eau pour que l'échantillon ait un volume total de 198 mL.



Ajouter 2 mL de solution de chlorure de sodium à 0,1 M à l'échantillon avec le mélange pour donner un échantillon ayant une concentration finale en chlorure de sodium de 1 mM; remuer pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que la lecture de la conductivité soit stable. Minimiser les bulles d'air afin d'éviter l'incorporation de dioxyde de carbone qui générera de l'acide carbonique. Le chlorure de sodium est ajouté pour amener la conductivité de l'échantillon dans une plage acceptable permettant la détection précise des variations de conductivité.

En agitant constamment l'échantillon, effectuer le titrage conductimétrique des échantillons de CNC en ajoutant l'hydroxyde de sodium à 0,010 M normalisé par incréments de 0,05 ou 0,10 mL et en laissant la conductivité se stabiliser entre les lectures (un temps d'équilibration de 30 à 60 secondes est recommandé). On fait barboter de l'azote dans la suspension pour empêcher l'incorporation de CO<sub>2</sub> dans la solution. L'ajout de NaOH se poursuit au-delà des points d'équivalence jusqu'à ce que la valeur de la conductivité se rapproche de la valeur d'origine. On obtient ainsi suffisamment de points de données après les points d'équivalence pour réaliser avec précision les ajustements linéaires et l'extrapolation.

### Calculs

Pour corriger la dilution due à l'ajout du titrant hydroxyde de sodium, multiplier les mesures de conductivité par le facteur  $(V_t + v)/V_t$ , où  $V_t$  est le volume de la solution d'échantillon d'essai initial exprimé en L et  $v$  est le volume ajouté de titrant exprimé en L.

Tracer les conductivités corrigées exprimées en mS/cm par rapport au volume ajouté du titrant hydroxyde de sodium exprimé en mL, comme le montre la courbe représentative de la figure 10 ci-dessous. Extrapoler les ajustements linéaires des données près du volume zéro de titrant ajouté et près du volume final de titrant ajouté. Effectuer une troisième extrapolation à partir d'un ajustement linéaire des points de données dans la région horizontale de l'acide faible intermédiaire (c.-à-d. des groupes acide carboxylique). L'intersection des courbes extrapolées comme il est indiqué sur la figure donne le volume d'hydroxyde de sodium ajouté au point d'équivalence pour le titrage des groupes demi-ester de sulfate dans l'acide fort. La détermination graphique des points d'équivalence cause un certain biais qui peut être attribué à l'opérateur dans la sélection des points de données pour la petite région centrale d'acide faible, ce qui peut donner des différences possibles dans les pentes obtenues par différents analystes.

Calculer la quantité de groupes de demi-ester de sulfate protonés [OSO<sub>3</sub>H] présents sur la surface des CNC, exprimée en moles par kilogramme de CNC secs, à l'aide de l'équation  $[\text{OSO}_3\text{H}] = \frac{100V_e c}{m_t w}$ , où  $V_e$  est le volume de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée au point d'équivalence (L);  $c$  est la concentration (titre) de la solution de NaOH (mol/L);  $m_t$  est la masse initiale de la suspension de CNC traitée à la résine et qui est titrée (kg);  $w$  est la teneur en solides de la fraction massique dans l'échantillon de suspension de CNC traitée à la résine (%).



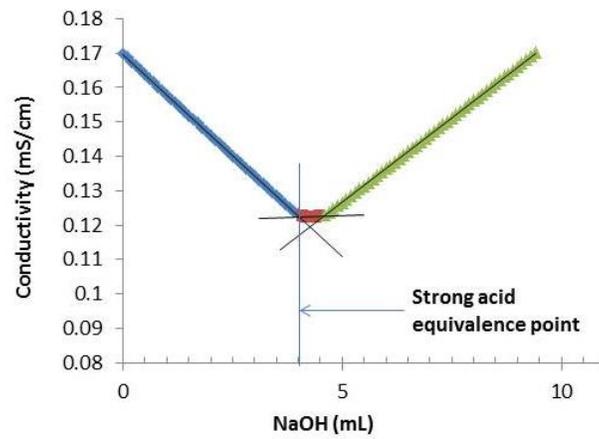


Figure 10 Courbe représentative du titrage conductimétrique le CNCD-1.