



**HAL**  
open science

# Gels poreux biosourcés : production, caractérisation et applications

Gisèle Amaral-Labat

► **To cite this version:**

Gisèle Amaral-Labat. Gels poreux biosourcés : production, caractérisation et applications. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0081 . tel-01749842

**HAL Id: tel-01749842**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749842>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Présentée par :

**GISELE AMARAL-LABAT**

---

## **Gels poreux biosourcés : production, caractérisation et applications**

---

Thèse soutenue publiquement le 8 juillet 2013 à Epinal devant le jury composé de :

Mme Françoise QUIGNARD	Directeur de Recherches au CNRS, Institut Charles Gerhardt-Montpellier	Rapporteur
M. Lionel FLANDIN	Professeur, LEPMI-Université de Savoie	Rapporteur
M. Cordt ZOLLFRANK	Professeur, BFP-Technische Universität München	Examinateur
M. Antonio PIZZI	Professeur, LERMAB-Université de Lorraine	Examinateur
M. Alain CELZARD	Professeur, IJL-Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Vanessa FIERRO	Chargée de Recherches au CNRS, HDR, IJL	Co-directeur de thèse

*Institut Jean Lamour – UMR 7198- Département N2EV – Equipe 402  
ENSTIB - CS 60036- 88026 EPINAL Cedex*

*Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*



## **Remerciements**



Je remercie vivement Madame Françoise QUIGNARD, Directeur de Recherches CNRS à Institut Charles Gerhardt de Montpellier, et Monsieur Lionel FLANDIN, Professeur au LEPMI et à l'Université de Savoie, d'avoir accepté d'être rapporteurs, et qui ont consacré du temps à lire, relever des erreurs et des omissions, et à proposer des explications de certaines parties.

Je tiens aussi à remercier à Monsieur Cordt ZOLLFRANK, Professeur à l'Université Technique de Munich, qui a fait un long voyage et accepté de présider le jury. Sa venue a été très appréciée.

J'exprime tous mes remerciements à Alain Celzard qui a été attentif et disponible comme directeur de thèse malgré ses nombreuses charges. J'ai beaucoup appris de sa compétence et de sa rigueur scientifique. Je voudrais encore le remercier, et également remercier Vanessa Fierro pour la confiance qu'ils m'ont accordée dans le cadre du poste d'Ingénieur d'Etudes qu'ils m'ont confié dans le laboratoire IJL à Epinal.

Ma reconnaissance va également à Antonio Pizzi pour ses conseils et suggestions à propos de diverses formulations, et pour avoir accepté de partager ses précieuses connaissances.

Ma gratitude va aussi à tous mes collègues de travail : Flavia, Andrzej, Prasanta, Maxime, Alicia et Sébastien. Je remercie encore Cecilia pour toute l'aide et les suggestions sur ma thèse.

J'adresse également tous mes remerciements aux personnel de l'atelier, mais spécialement à Jean-Jacques BALLAND et à John THOMAS pour leurs disponibilité, leur minutie et leur sens de l'humour.

Je remercie de tout mon cœur Ludo pour son aide pendant mes premiers mois en France. Les mots ne sont pas assez grands pour encore le remercier et également remercier Iman et Luda pour l'amitié et tous les moments de détente, mais surtout pendant les moments les plus difficiles.

Un grand merci à Elisabeth, ma professeur de français, pour toutes les règles de français apprises avec les amusantes dictées, toujours accompagnées de bonne humeur.

Je voudrais remercier Paola et Jérôme pour toute l'aide, la gentillesse et le sens de l'humour depuis mon arrivée en France.

Je remercie les amis qui ont été présents au cours de ce travail : Clément, Marion, Marie-Christine, Li, Zhou, César, Karin et Umami. Mais aussi les amis qui sont maintenant partis : Aurélien, Vanessa, Hong et Gianluca.

Je voudrais aussi remercier mes amies "sœurs de cœur" Ana Paula, Ana Cristina, Ésoly, Heide, Flavia, Ligia et Sueli pour tous les moments de détente et les conseils dans les moments difficiles.

Je remercie mes frères et sœur Arnaldo, Márcio et Adriana, ainsi que mes neveux et nièce Gustavo, Douglas et Maiara pour leur tendresse et leurs encouragements.

Je voudrais également remercier ma mère pour le soutien moral qu'elle m'a toujours apporté au cours de ce travail.

Enfin, je remercie Rodrigo, mon mari et mon rayon de soleil de tous les matins qui rend la vie plus belle... "You and I just have a dream : to find our love a place, where we can hide away. You and I we were just made to love each other now, forever and a day (Scorpions, you and I)". Je t'aime.



"Aucune grande découverte n'a jamais été faite  
sans une conjecture audacieuse"

[Isaac Newton]



## **Sommaire**



<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Partie 1. État de l'art et notions fondamentales</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1. Préparation de gels</b>	<b>9</b>
1.1 Procédé sol-gel	11
1.2 Précurseurs de gels	13
1.2.1 Précurseurs synthétiques	13
1.2.1.1 Composés silico-organiques	13
1.2.1.2 Résorcinol	14
1.2.1.3 Phénol	15
1.2.2 Précurseurs naturels	15
1.2.2.1 Farine de soja	15
1.2.2.2 Les tanins	17
1.2.2.2.1 Extraction du tanin de mimosa	17
1.2.2.2.2 Classification des tannins	19
1.2.2.2.3 Réactivité des tanins condensés	21
1.2.2.2.4 Influence du pH	23
1.3 Tensioactifs	25
<b>Chapitre 2. Production de matériaux poreux</b>	<b>27</b>
2.1 Modes de séchage	29
2.1.1 Séchage sous-critique	30
2.1.2 Lyophilisation	31
2.1.3 Séchage supercritique	33
2.2 Préparation de gels de carbone	35
2.2.1 Le carbone	36
2.2.2 Le processus de pyrolyse (carbonisation)	38
2.2.3 Influence de la vitesse de chauffage et de la température	39
<b>Chapitre 3. Propriétés des matériaux poreux, applications et aspects environnementaux</b>	<b>43</b>
3.1 Matériaux poreux	45
3.1.1 Classification de la porosité	45
3.1.2 Caractéristiques de la porosité des gels organiques et carbonés	46
3.1.3 Contrôle de la porosité des gels	51
3.1.4 Applications	52
3.1.4.1 Applications des gels organiques	52
3.1.4.1.1 Isolation thermique	53
3.1.4.1.2 Applications demandant de bonnes propriétés mécaniques	54
3.1.4.2 Applications des gels de carbone	55
3.1.4.2.1 Electrodes de supercondensateurs électrochimiques à capacité de double couche	56
3.2 Aperçu environnemental, sanitaire et économique	57
3.3 Autres applications possibles	60

<b>Partie 2. Résultats et discussions</b>	<b>63</b>
<b>Chapitre 4. Aérogels</b>	<b>69</b>
4.1 Optimisation de la production des aérogels	71
4.1.1 Introduction	71
4.1.2 Préparation et séchage des gels à l'acétone et au CO <sub>2</sub> supercritiques	72
4.1.3 Pureté du gel	75
4.1.4 Paramètres texturaux des aérogels	77
4.1.5 Conclusions	84
4.2 Aérogels de tanin-formaldéhyde : impact du pH et de la fraction massique de résine sur la structure poreuse	85
4.2.1 Diagramme de phase des hydrogels de tanin	85
4.2.2 Analyse de la texture poreuse	87
4.2.3 Propriétés thermiques et mécaniques	96
4.2.4 Conclusions	100
4.3 Aérogels mixtes tanin - soja	100
4.3.1 Préparation des aérogels	101
4.3.2 Mécanismes réactionnels proposés et structure chimique	103
4.3.3 Morphologie des aérogels	109
4.3.4 Texture poreuse	111
4.3.5 Conductivité thermique	115
4.3.6 Conclusions	116
<b>Chapitre 5. Cryogels</b>	<b>119</b>
5.1 Préparation des cryogels de tanin-formaldéhyde	121
5.1.1 Introduction	121
5.1.2 Influence du pH et de la concentration massique sur la texture poreuse des cryogels organiques de tanin	121
5.1.3 Pyrolyse des cryogels de carbone	124
5.1.4 Texture poreuse des cryogels carbonés	125
5.1.5 Conclusions	130
5.2 Production des cryogels carbonés de tanin et leur utilisation en électrodes de condensateur à capacité de double-couche	131
5.2.1 Préparation des cryogels tanin-formaldéhyde	131
5.2.2 Caractéristiques structurales de cryogels de carbone ex tanin-formaldéhyde	132
5.2.3 Performances des cryogels de carbone TF comme électrodes de condensateur à capacité de double-couche	135
5.2.4 Conclusions	143
<b>Chapitre 6. Xérogels</b>	<b>145</b>
6.1 Préparation de xérogels tanin - formaldéhyde	147
6.1.1 Introduction	147
6.1.2 Synthèse de xérogels tanin - formaldéhyde	148
6.1.3 Porosité des xérogels tanin - formaldéhyde	148
6.2 Xérogels de tanin – formaldéhyde – Pluronic® (F-127)	150
6.2.1 Préparation des xérogels à base de Pluronic F-127	150

6.2.2	Morphologie et caractérisation texturale des xérogels	151
6.2.3	Propriétés mécaniques des xérogels tanin-formaldéhyde-Pluronic	159
6.2.4	Conclusions	160
6.3	Effet du pH et de la concentration en Pluronic sur les xérogels carbonés	161
6.3.1	Introduction	161
6.3.2	Texture poreuse des séries CXTFP (1) et CXTFP (2)	162
6.3.3	Xérogels de carbone bimodaux	173
6.3.4	Conclusions	174
<b>Conclusion Générale</b>		<b>177</b>
<b>Annexes</b>		<b>185</b>
<b>Annexe 1</b>		<b>187</b>
A1.1	Adsorption - désorption d'azote	187
A1.2	Porosimétrie par intrusion de mercure	188
A1.3	Densités apparente et réelle	189
A1.4	Spectroscopie infrarouge (IR)	190
A1.5	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du <sup>13</sup> C	191
A1.6	Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)	192
A1.7	Caractérisation électrochimique	192
A1.8	Analyse élémentaire (AE) et Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	193
A1.9	Conductivité thermique	194
A1.10	Propriétés mécaniques	194
A1.11	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)	194
<b>Annexe 2</b>		<b>197</b>
A2.1	Publications dans des ouvrages avec ISBN	197
A2.2	Publications dans des revues internationales avec comité de lecture	197
A2.3	Publications dans des revues nationales avec comité de lecture	199
A2.4	Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture	199
A2.5	Conférences et communications	200
A2.6	Prix et distinctions	203
<b>Bibliographie</b>		<b>205</b>





# **Introduction Générale**



Dans leur ouvrage fondateur sur la chimie sol-gel, C.J. Brinker et G.W. Scherer définissent un gel comme un système semi-solide contenant deux phases, liquide et solide, imbriquées l'une dans l'autre de telle manière que les pores du solide, saturés de solvant, sont de dimensions colloïdales<sup>1</sup>. Cette définition est bien vérifiée à chaque fois qu'une solution diluée de polymère se fige en un solide semi-élastique, généralement translucide, ayant la consistance et même l'aspect de certaines gelées alimentaires ou cosmétiques courantes. Dans le domaine de la science des matériaux, auquel se rattachent les travaux décrits dans ce mémoire de thèse, de tels objets ont un grand intérêt dans la mesure où ils sont les précurseurs de solides à porosité ajustable, conférant au matériau tout entier des propriétés particulières, notamment en adsorption ou en thermique par exemple.

En effet, un gel peut être vu comme une molécule géante, de la taille du récipient dans lequel il a été formé par agrégation plus ou moins aléatoire de fragments de solide ou de monomères dissous dans un solvant. La texture est donc d'une grande finesse, en raison de l'état de dispersion très élevé du solide, et présente un grand nombre de pores très étroits, remplis du solvant d'origine. Tout l'art du procédé revient alors à préserver cette porosité si particulière après élimination du solvant. Si ce dernier pouvait être retiré sans modification aucune du squelette solide, on obtiendrait un matériau qui aurait non seulement une très basse densité mais qui présenterait aussi des pores très étroits. De tels matériaux portent ainsi le nom d' « aérogels », en référence à leur légèreté. Ils se préparent par extraction supercritique du solvant, procédé qui permet de minimiser la contraction du solide due aux forces capillaires, en évitant que les phases liquide et vapeur du solvant ne coexistent avec formation d'un ménisque.

Ces solides sont connus depuis plusieurs dizaines d'années, et demeurent un sujet d'étude très actif. Les deux principales familles de matériaux étudiés sont les gels de silice d'une part, et les gels organiques d'autre part. Ces derniers sont essentiellement dérivés du système résorcinol – formaldéhyde, qui donne des gels à la fois faciles à faire, bien reproductibles et d'excellente qualité pour les différentes applications qui leur ont été proposées : adsorbants, isolants thermiques, supports de catalyseur, précurseurs de gels de carbone, etc. Le résorcinol est cependant une molécule à la fois coûteuse et toxique, alors que le formaldéhyde est reconnu cancérigène pour l'homme et est banni d'un nombre croissant de formulations, notamment celles de matériaux pour les applications intérieures.

---

<sup>1</sup> Brinker CJ, Scherer GW. Sol – gel science. The physics and chemistry of sol–gel processing. Academic Press, 1990.

Compte tenu de l'état de l'art très bref qui vient d'être fait, et qui sera développé dans les premières pages de ce mémoire, cette thèse avait alors plusieurs buts clairement identifiés :

1. Rechercher des substituts au résorcinol afin d'obtenir de nouveaux types de gels organiques. Les monomères testés devaient par ailleurs permettre de réduire significativement la quantité de formaldéhyde dans les formulations correspondantes, à défaut de l'éliminer totalement.

2. Proposer des alternatives au séchage supercritique au CO<sub>2</sub>, qui reste le procédé habituel d'obtention d'aérogels, pour obtenir des gels secs conservant en grande partie leur porosité de départ.

3. Enfin, étudier quelques propriétés d'intérêt de tels gels après séchage, non seulement à l'état organique mais, dans certains cas, après pyrolyse pour obtenir des gels de carbone.

Les travaux présentés dans ce mémoire font suite à ceux de la thèse d'Andrzej Szczurek, soutenue en novembre 2011 au laboratoire, et dont l'objectif principal était de montrer que les formulations d'adhésifs thermodurcissables peuvent être modifiées et adaptées à la préparation de gels hautement poreux. Cette précédente thèse avait donc permis d'ouvrir la voie vers de nouveaux matériaux. La nouvelle thèse présentée ici a, entre autres, retravaillé, optimisé et élargi leurs formulations à d'autres conditions de préparation.

L'essentiel du présent mémoire est dédié aux gels à base de tanin, pour lesquels de multiples formulations ont été testées de manière systématique, ce qui n'avait jamais été fait auparavant. Cependant, avant de les préparer et de manière à être strictement reproductible, il a fallu étudier très soigneusement le procédé de séchage supercritique. Dans ce but, ce sont des gels résorcinol-formaldéhyde qui ont été préparés et testés. Ces matériaux étant en effet les plus étudiés dans la littérature, des comparaisons avec des données publiées ont été possibles. Les autres modes de séchage, sous-critique et lyophilisation, n'ont pas été oubliés et ont fait l'objet d'études séparées avec, selon les cas, des modifications des formulations pour en optimiser les résultats.

Enfin, dans la plupart des cas, la pyrolyse de ces matériaux a été menée pour obtenir leurs homologues carbonés. Les conditions de réalisation de gels de carbone sont d'une part la nécessité que les précurseurs organiques soient infusibles, et d'autre part que leur rendement en carbone soit suffisamment élevé, typiquement supérieur à 30%. La première condition a été remplie avec la majorité des formulations, celles-ci ayant principalement donné lieu à des

gels chimiques, donc irréversibles. La seconde condition a été réalisée avec les formulations les plus riches en composés aromatiques, ce qui a toujours été le cas des gels organiques dont le seul monomère était le tanin.

À chaque fois que des matériaux nouveaux ont été préparés, la caractérisation a été toujours minutieusement faite de manière précise. La caractéristique essentielle de ces gels étant leur porosité, celle-ci a été quantifiée en termes de micropores (largeur < 2 nm), mésopores (2 – 50 nm) et macropores (> 50 nm), selon la classification IUPAC<sup>2</sup>, distributions de tailles de pores et surfaces spécifiques. Des corrélations ont été recherchées entre les conditions de préparation et les textures poreuses observées. A chaque fois que cela a été possible, des propriétés physiques comme la conductivité thermique, le module et la résistance à la compression ont été mesurés. Toutes ces caractérisations nous ont amenés à envisager des applications qui n'ont, cependant, pas toujours pu être testées.

Le mémoire de thèse est organisé comme suit. Le Chapitre 1 décrit la préparation des gels basés sur une structure macromoléculaire, en phase solvant et leurs précurseurs traditionnels. Une partie plus détaillée concerne les tanins flavonoïdes, ces homologues naturels du résorcinol à partir desquels l'essentiel de nos gels a été obtenu. Les différentes manières de préparer des matériaux poreux, secs, à partir des gels initialement saturés de solvant sont abordées dans le Chapitre 2. Les matériaux résultants sont des aérogels, des cryogels ou des xérogels selon qu'ils ont subi un séchage supercritique, une lyophilisation ou un séchage évaporatif, respectivement. Ils sont soit organiques si le séchage est le seul procédé auquel ils ont été soumis, soit carbonés si une pyrolyse contrôlée s'en est suivie. Le Chapitre 3 expose les différents types de porosité qu'il est possible de rencontrer dans tous ces matériaux et leurs propriétés correspondantes, et donc les applications, qu'il y a lieu d'en attendre.

Ces notions essentielles étant introduites, les travaux expérimentaux et leurs résultats sont décrits et discutés dans les trois chapitres qui suivent. Le Chapitre 4 traite de tous les aérogels qui ont été préparés, la mise au point de leur mode de préparation, leurs caractéristiques, leurs propriétés. Les Chapitres 5 et 6 ont la même structure mais abordent les cryogels et les xérogels, respectivement. Chaque chapitre est ainsi consacré à une famille de matériaux selon leur mode de séchage, indépendamment de leur nature organique ou carbonée. Une conclusion générale vient clore le mémoire, suivie de deux annexes. La

---

<sup>2</sup> Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.

première évoque brièvement les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées de manière quasi routinière, et la seconde est une liste de travaux publiés dont une partie seulement correspond aux recherches décrites dans cette thèse.

En effet, en marge de ces travaux sur les gels, d'autres types de matériaux ont été conçus et leurs propriétés physiques mesurées et modélisées : mousses de tanin, mousses de carbone dérivées, et mousses composites Si-SiC préparées à partir de ces dernières. Les résines à base de tanin ont ainsi la propriété, outre celle d'être polymérisées en phase solvant pour donner des gels, d'être moussées et stabilisées grâce à une réticulation rapide des monomères en milieu acide. Ces études ont donné lieu à 5 articles qui ont été publiés dans des journaux internationaux pendant la durée de la thèse. Nous avons fait le choix de ne pas traiter ces travaux dans ce mémoire qui, pour d'évidentes raisons d'auto-cohérence, reste centré sur les gels et leurs matériaux dérivés.

Partie 1.  
État de l'art et  
notions fondamentales





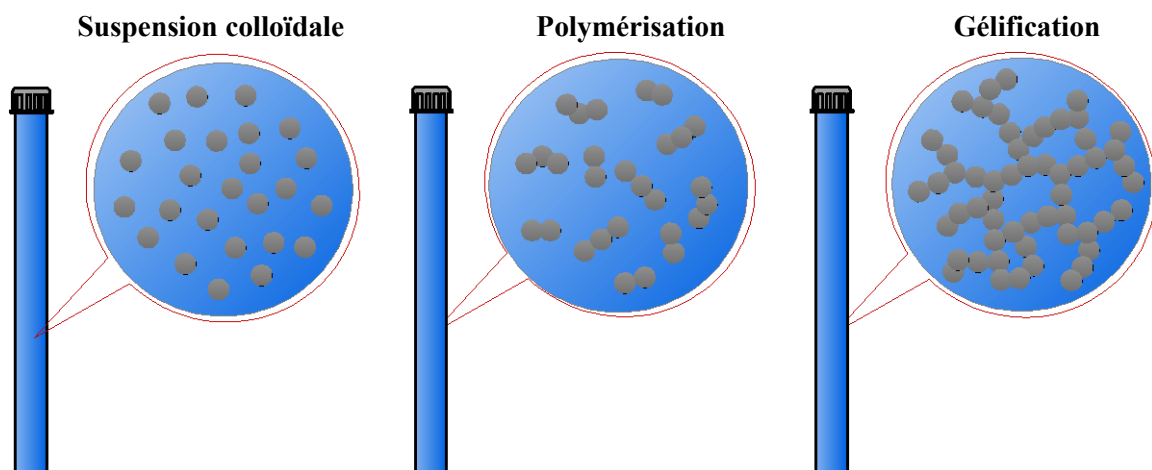
# **Chapitre 1. Préparation de gels**



## 1.1 Procédé sol-gel

La préparation de gels est basée sur le procédé sol-gel qui, comme son nom l'indique, consiste à obtenir une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide, le sol, à partir de précurseurs initialement solubles, et à le convertir en gel [1]. Cette méthode présente plusieurs avantages tels que la possibilité d'utiliser des précurseurs de haute pureté, d'obtenir une excellente homogénéité au niveau moléculaire, et de contrôler les propriétés du produit obtenu selon les paramètres initiaux de la synthèse [2 et réfs. citées].

Dans le procédé sol-gel, la première réaction entre les précurseurs est l'hydrolyse qui conduit d'abord à des espèces réactives, susceptibles de se condenser en des oligomères initialement de faible poids moléculaire. En s'allongeant et/ou en se ramifiant, les chaînes polymériques ainsi formées deviennent insolubles, et des particules solides extrêmement petites apparaissent. Les particules partiellement hydrolysées grossissent et peuvent s'assembler à leur tour par des réactions de polycondensation en libérant des molécules d'eau ou d'alcool, selon les précurseurs. Si bien qu'au final un amas géant, i.e. de taille macroscopique et dont le volume est celui de la solution de départ, apparaît soudainement [1]. C'est la transition sol-gel, qui se manifeste par une divergence de la viscosité. Ce phénomène se manifeste lorsque la dernière liaison nécessaire pour former un réseau connecté à longue distance est formée (figure 1).



**Figure 1. Représentation schématique du procédé sol-gel.**

La gélification est un processus facile à observer. Le gel survient dès lors qu'on ne peut plus mesurer une viscosité mais un module élastique. Le moment auquel la viscosité devient infinie, et donc que le module cesse d'être nul, définit le point ou temps de gel ( $t_{gel}$ )

[3]. Le gel résultant est un matériau hautement poreux constitué d'un réseau solide continu très ténu, emprisonnant le solvant dans lequel il s'est formé. Les deux phases en présence, solide et liquide, sont tridimensionnelles et interpénétrées. Leur état de division est très élevé, si bien qu'un solide de très basse densité, à la porosité très étroite, et de même volume que le gel initial devrait pouvoir être obtenu si la phase liquide pouvait être éliminée de manière non destructive [4].

Néanmoins, les réactions de polymérisation ne sont pas encore terminées au moment où survient la transition sol-gel, puisque celle-ci ne correspond qu'à la première apparition du gel. Le réseau fraîchement formé est en effet très souple car différents segments du réseau peuvent encore se déplacer relativement les uns par rapport aux autres, permettant une polycondensation additionnelle [5]. De plus, des particules de sol et des amas de particules de taille finie non connectées au réseau macroscopique existent encore [1, 3, 5]. Ainsi, une étape dite de maturation est nécessaire pour compléter la formation du polymère et densifier le réseau, de telle sorte que ses propriétés mécaniques augmentent et qu'il puisse ensuite supporter les forces capillaires qui apparaîtront aux interfaces liquide-gaz pendant le séchage [5].

De ce qui vient d'être dit, il ressort que la grande majorité des gels ont une structure nodulaire, vestige de ces clusters qui se sont agglomérés les uns aux autres. Pekala [6], l'auteur à l'origine des travaux fondateurs sur les gels de résorcinol-formaldéhyde et de leurs dérivés carbonés, en a proposé le mécanisme de formation. Selon lui, les clusters en croissance deviennent subitement instables, et une décomposition spinodale se produit, les clusters les mieux réticulés conduisant à des particules de polymère plus petites et plus interconnectées [7]. Il en résulte que les paramètres de synthèse pouvant influencer ces phénomènes auront des conséquences très importantes sur la texture des gels finaux. D'une manière générale, on trouvera les pores les plus étroits dans les nodules eux-mêmes, et les pores plus larges entre les nodules. Le plus souvent, il s'agit de micropores (largeur  $< 2$  nm) et de mésopores ( $2 < \text{largeur} < 50$  nm), respectivement, et les nodules ont en effet un diamètre du même ordre de grandeur que les mésopores qui en sont typiquement les interstices.

Une distinction essentielle entre les différents gels qu'il est possible de préparer concerne leur nature dite chimique ou physique des gels, appréciée en considérant le type de liaisons sur la base desquelles le solide existe. Un gel physique est ainsi obtenu à partir de liens réversibles entre les chaînes de polymères. Ces liaisons sont de faible intensité comme des liaisons hydrogène [8] ou de van der Waals [9]. A l'inverse, les gels chimiques sont à base

de liaisons fortes, i.e., covalentes, constituant un réseau réticulé et irréversible [9]. Les gels chimiques sont alors insolubles et infusibles, contrairement à leurs homologues physiques.

## 1.2 Précurseurs de gels

### 1.2.1 Précurseurs synthétiques

Les composés métallo-organiques du silicium ont été les premiers précurseurs de gels étudiés dans la littérature. En 1932, Steven S. Kistler a prouvé, avec un gel de silice, que le "gel" était un réseau solide continu de même taille et forme que le gel initial, ce qui a permis la préparation du premier aérogel [10]. Actuellement, des composants phénoliques, essentiellement le résorcinol et le phénol, sont largement étudiés dans la production de gels organiques et de gels de carbone. Ces gels possèdent en effet des porosités très développées après séchage et ont été proposés pour de nombreuses applications dont il sera question plus loin. Néanmoins, ces produits sont toxiques et onéreux (voir chapitre 3). Ainsi, leur substitution par des produits naturels aurait un grand intérêt.

#### 1.2.1.1 Composés silico-organiques

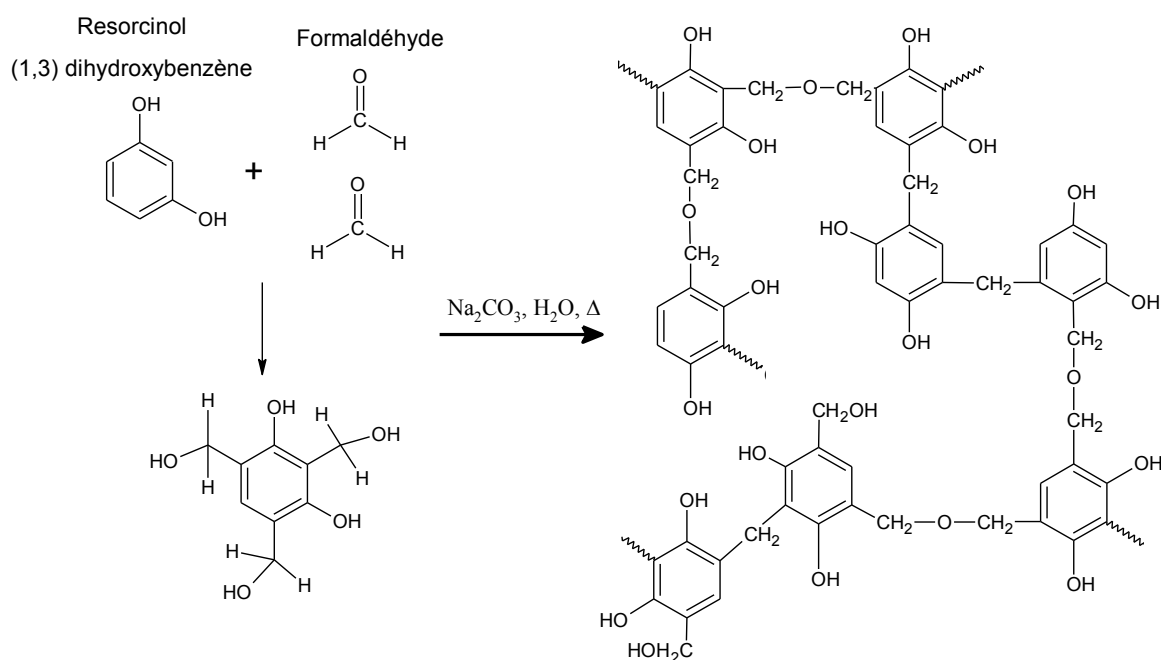
La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est l'un des matériaux les plus communs sur terre. C'est le composant principal du sable et la principale matière première pour la production de verre [11]. Alors que ce dernier est par définition produit par fusion de la silice en présence de sels alcalins, la méthode sol-gel permet d'obtenir du verre ou de la silice dans des conditions très douces, à des températures proches de l'ambiante. Il en est de même pour produire des gels de silice.

Pour cela, des composés silico-organiques susceptibles de s'hydrolyser et de se polycondenser sont utilisés. Le tétraéthoxysilane (TEOS) est le précurseur le plus étudié dans ce but. La polymérisation des composés silico-organiques repose sur la formation de ponts siloxane ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) entre tétraèdre  $\text{Si}(\text{OR})_n(\text{OH})_{n'}$ , où  $n + n' = 4$ . Dans son principe, ce type de réaction est équivalent à celui qu'on rencontre dans la polymérisation des résines phénoliques, pour lesquelles on obtient des chaînes linéaires ou ramifiées selon les caractéristiques des monomères réactifs et des agents de réticulation utilisés [10].

### 1.2.1.2 Résorcinol

Le résorcinol (1,3 - dihydroxybenzène) est un composé phénolique trifonctionnel capable de réagir avec le formaldéhyde en position 2, 4 ou 6 de l'anneau aromatique [12]. Le rapport molaire R/F (résorcinol/formaldéhyde) égal à 1/2 est le plus couramment utilisé dans la littérature puisqu'il correspond à la stœchiométrie [13].

La polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde comprend deux étapes principales : (1) l'addition de formaldéhyde au résorcinol en position 2, 4 et/ou 6 de l'anneau, conduisant à la formation de dérivés méthylol, et (2) la condensation de ces groupes méthylol en un réseau tridimensionnel avec élimination d'eau (figure 2). Le taux d'avancement de chaque étape dépend des conditions de synthèse comme la dilution, le pH de la solution, le rapport (R/F) et la température [5,14,15]. La polycondensation peut se produire dans des conditions acides comme alcalines, avec des conséquences sur la structure du matériau final.



**Figure 2. Mécanisme de polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde [6].**

En effet, et puisque les étapes d'addition et de condensation se déroulent simultanément, la texture finale du gel dépend du rapport des taux d'avancement de ces réactions. Lorsque que l'étape d'addition est la plus rapide, de nombreux dérivés méthylol sont formés avant gélification, ce qui conduit à l'apparition de petits clusters primaires, et ainsi à des structures solides avec des pores étroits, probablement au travers d'un phénomène de séparation de phase [5,6]. En revanche, lorsque l'étape de condensation est la plus rapide,

chaque dérivé méthylol réagit rapidement avec une autre molécule de résorcinol, ce qui conduit à de grands clusters primaires, et donc à de structures macromoléculaires avec de larges pores [5].

### **1.2.1.3 Phénol**

En règle générale, le phénol peut subir les mêmes types de réactions que le résorcinol, mais avec une moindre efficacité en raison d'une densité d'électrons plus faible en positions 2, 4 et 6 de l'anneau. Par conséquent le phénol nécessite une concentration nettement plus élevée de catalyseur (par exemple NaOH) pour augmenter sa vitesse de réaction [16]. Le phénol est un acide faible et donc réagit rapidement avec une base comme NaOH pour former des ions phénolates. La délocalisation des électrons dans ces ions leur donne une densité électronique plus importante en positions 2, 4, 6 de l'anneau [17], augmentant ainsi sa réactivité.

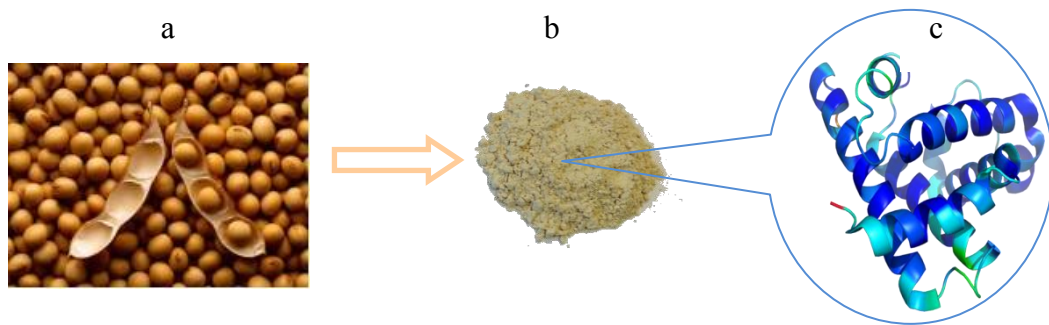
## **1.2.2 Précurseurs naturels**

L'utilisation de précurseurs naturels pour la production de gels est de plus en plus souvent suggérée dans la littérature. Les premiers gels organiques à avoir été synthétisés à partir d'un produit naturel sont les gels de cellulose [18], suivis de gels lignocellulosiques [19]. De tels gels ont été obtenus en utilisant de l'isocyanate pour former un réseau tridimensionnel à partir de groupes uréthanes (O-CO-NH-). Dans ce qui suit, et en rapport direct avec le travail effectué dans ce mémoire, un intérêt particulier a été porté à deux types de ressources naturelles : le soja d'une part, et le tanin d'autre part.

### **1.2.2.1 Farine de soja**

Le soja a été proposé comme source de protéines pour la formulation de colles à bois [20]. Les protéines sont des polymères naturels qui possèdent une structure complexe. Depuis les années 60, les colles à base de protéines ont été remplacées par des produits dérivés du pétrole qui présentent une meilleure résistance à l'eau. Toutefois, étant donné les préoccupations environnementales croissantes, les colles à base de protéines apparaissent actuellement plus attractives [21,22]. Il est intéressant de noter que les résines et les adhésifs thermodurcissables, dilués dans des conditions idéales, peuvent être utilisés comme matières premières pour la préparation de gels [23]. Dans ce contexte, une partie des études rapportées

ici porte sur l'utilisation dans ce but de la farine soja provenant de graines de soja broyées (figure 3).



**Figure 3. a) Graines de soja ; b) Farine de soja ; c) Structure d'une protéine en 3D.**

Le soja contient environ 42% de protéines, 20% d'huile, 33% de glucides et 5% de cendres sur une base de matière sèche. La protéine de soja est principalement composée d'acides aminés tels que les acides aspartique et glutamique, et contient aussi des acides aminés non polaires (glycine, alanine, valine et leucine), basiques (arginine et lysine) et moins de 1% de cystéine [24]. Dans le soja, différentes protéines sont présentes ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ -conglycinines, glycinines, et d'autres globulines) ayant des poids moléculaires d'environ 140 à 300 kDa, et qui diffèrent par leurs propriétés physicochimiques [25].

La première étape de la préparation des adhésifs à base de soja est la dénaturation des protéines, qui consiste à les chauffer à des températures supérieures à 70°C pour permettre le déploiement de leur structure, initialement repliée. Ce faisant, on expose les groupes amides polaires du squelette et les groupes polaires latéraux de ces chaînes. L'exposition de groupes hydrophiles par dénaturation de la protéine est en effet reconnue comme l'étape la plus critique dans la production d'adhésifs [26]. La formation de nouvelles liaisons intra et intermoléculaires telles que liaisons hydrogènes, électrostatiques ou hydrophobes devient alors possible [27].

Ensuite, la formylation des protéines de soja est faite par l'addition de formaldéhyde, ce qui rend les protéines réactives pour favoriser la copolymérisation avec des produits phénoliques. Une telle copolymérisation est absolument nécessaire, dans la mesure où les réactions de condensation entre les chaînes latérales de lysine et de tyrosine de la protéine avec le formaldéhyde sont souvent, et facilement, réversibles. En revanche, une réaction irréversible est prévue entre la lysine de la protéine et des composés phénoliques, notamment le phénol [26], donnant des réseaux thermodurcissables avec des agents de réticulation



appropriés. C'est sur ce principe que des gels phénoliques en partie à base de soja ont pu être préparés pour la première fois (Chapitre 4).

### *1.2.2.2 Les tanins*

Les tanins étant à la base de la majorité des formulations détaillées dans ce mémoire, ils font l'objet d'une attention toute particulière et méritent que quelques paragraphes leur soient consacrés dans ce chapitre. Les tanins sont des métabolites secondaires qui se trouvent dans toutes les plantes, mais en différentes proportions. Ils sont présents dans l'ensemble du cytoplasme de toutes les cellules végétales [28] et sont considérés comme étant le quatrième groupe de composés d'origine végétale le plus abondant après la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, représentant ainsi une part importante du carbone de la biomasse terrestre [29,30]. Mais ce sont les écorces des arbres, et plus particulièrement leur partie interne, qui en contiennent en général la quantité la plus significative.

Lorsqu'ils sont très purs les tanins sont incolores, mais ils se colorent rapidement après extraction en raison de la facilité d'oxydation des unités phénoliques, en formant des quinones [31]. Ils sont amorphes et sans point de fusion précis. Les tanins ont la propriété de se lier avec les protéines de la peau des animaux, ce qui les rend imputrescibles, d'où leur emploi dans l'industrie du cuir [32]. Les solutions aqueuses de tanin sont toujours acides et sont de nature colloïdale en raison des oligomères présents, et de leur tendance à se polymériser par oxydation.

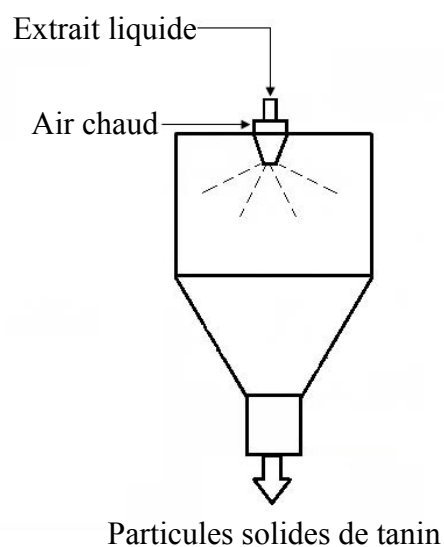
#### *1.2.2.2.1 Extraction du tanin de mimosa*

L'extrait de mimosa est préparé à partir des écorces de l'arbre *Acacia mearnsii*. La première étape consiste à écorcer les arbres. Les écorces sont ensuite découpées en plaquettes de tailles idéales pour l'étape d'extraction (figure 4). La solution obtenue par lessivage méthodique des écorces est ensuite concentrée par évaporation d'une partie de l'eau [33]. L'extrait tannique obtenu est une solution contenant environ 50 % en masse de matière sèche.



**Figure 4. Voie d'obtention des extraits tanniques.**

Les extraits tanniques ne sont que rarement fournis à l'état liquide, mais le sont plus généralement à l'état de poudre. Cette poudre est obtenue par déshydratation du liquide concentré précédemment obtenu. Le tanin de mimosa utilisé dans ce travail est ainsi obtenu par séchage par atomisation (spray drying) (figure 5). L'extrait liquide est pulvérisé sous forme de très fines gouttelettes dans une enceinte traversée par un courant d'air chaud, donnant une poudre fine, brun clair, constituée d'oligomères de flavonoïdes. Les unités prédominantes sont des trimères et des tétramères ayant des poids moléculaires d'environ 900 et 1180 Da, respectivement [34].



**Figure 5. Représentation schématique du séchage par atomisation des extraits tanniques.**

#### 1.2.2.2.2 Classification des tannins

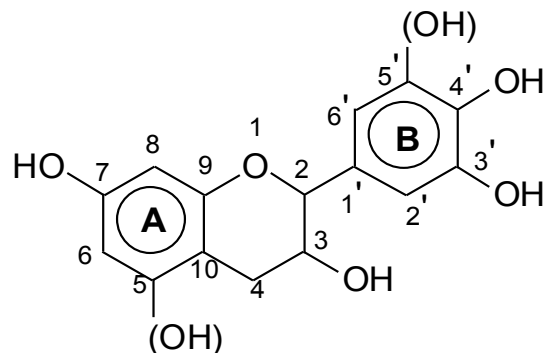
Le terme de "tanins végétaux naturels" est utilisé au sens large pour définir deux grandes classes de composés chimiques de nature phénolique : les tanins condensés d'une part, et les tanins hydrolysables d'autre part. La nature oligomérique des tanins condensés contraste avec le caractère non polymérique des tanins hydrolysables [35].

Les tanins hydrolysables, comme leur nom l'indique, s'hydrolysent aisément par des acides et des bases, par l'intermédiaire d'enzymes [36]. Ce sont des mélanges de phénols simples, comme le pyrogallol et l'acide ellagique, de sucres, principalement le glucose, et des acides gallique et digallique [34,37]. Leur utilisation dans ce travail est inappropriée en raison, d'une part de leur faible réactivité avec le formaldéhyde, et d'autre part de leur production limitée.

Les tanins condensés, au contraire, constituent plus de 90% de la production mondiale de tanins (actuellement 220 000 tonnes par an pour le mimosa) [34]. Ils peuvent être présents dans les écorces, les tiges, le phloème, les graines et les feuilles [38]. Ce type de tanin est produit par le métabolisme normal des végétaux [36] et aide les plantes à se défendre contre les insectes et les champignons. De plus, leur caractère astringent limite la consommation de végétaux riches en tanin par les animaux herbivores [39].

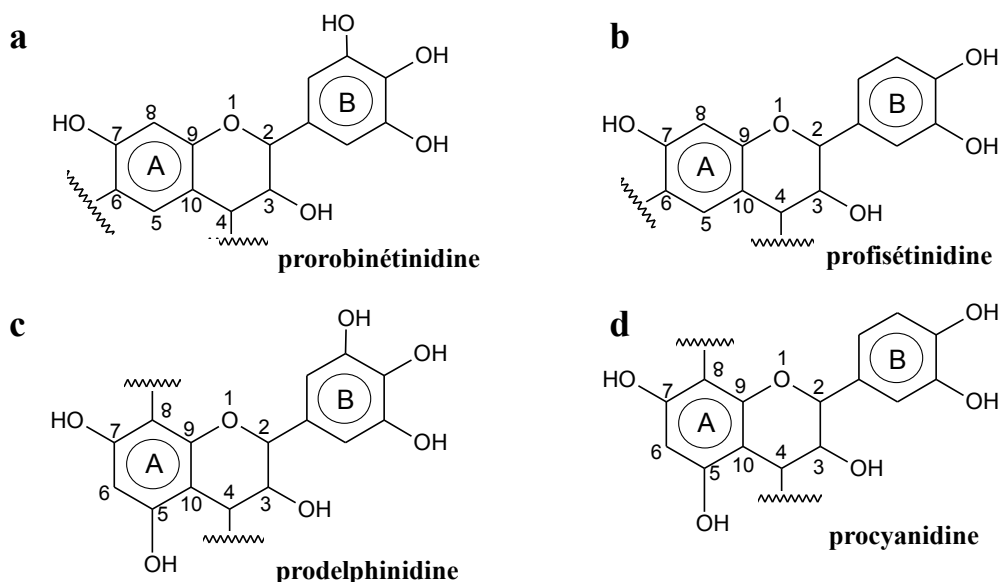
Dans le présent travail, nous avons concentré notre attention sur le tanin d'*Acacia mearnsii* en raison de sa disponibilité et de son coût. Ce type de tanin est déjà commercialement exploité dans la production du cuir [40], du vin [41] et de certains types d'adhésifs [34]. Ces tanins sont en effet très intéressants pour préparer des résines car les réseaux polymères formés sont denses et présentent de bonnes propriétés vis-à-vis de l'adhésion. Comme déjà indiqué, les adhésifs thermodurcissables peuvent être convertis en gels hautement poreux, moyennant une profonde adaptation de leur formulation.

Les tanins condensés sont des polyflavonoïdes de nature phénolique qui peuvent être réticulés et ainsi donner des solides infusibles et insolubles, par exemple par réaction avec le formaldéhyde [42] ou par autocondensation induite [43]. Ils sont constitués de différentes unités flavonoïdes et présentent différents degrés de polymérisation. Deux types de noyaux phénoliques, dits A et B, présentant différentes réactivités avec le formaldéhyde sont présents dans chaque flavonoïde (figure 6).



**Figure 6. Structure chimique générale d'un monomère de tanin flavonoïde [42].**

Pour être encore plus précis, les extraits de tanins condensés sont majoritairement constitués d'un mélange de quatre types de polyflavonoïdes (figure 7) en proportions diverses, notamment prorobinetidine, profisétidine, procyanidine et prodéphinidine. Ils contiennent aussi des glucides, des gommages hydrocolloïdales et des traces d'acides aminés et iminés [44]. Les tanins condensés provenant des extraits d'écorces de mimosa possèdent en majorité l'unité prorobinetidine (figure 7-a), qui représente environ 70% de la teneur totale. Ce flavonoïde est répété entre 2 et 11 fois dans la structure [44]. Le deuxième flavonoïde plus abondant est la profisétidine, à hauteur de 25% [42].



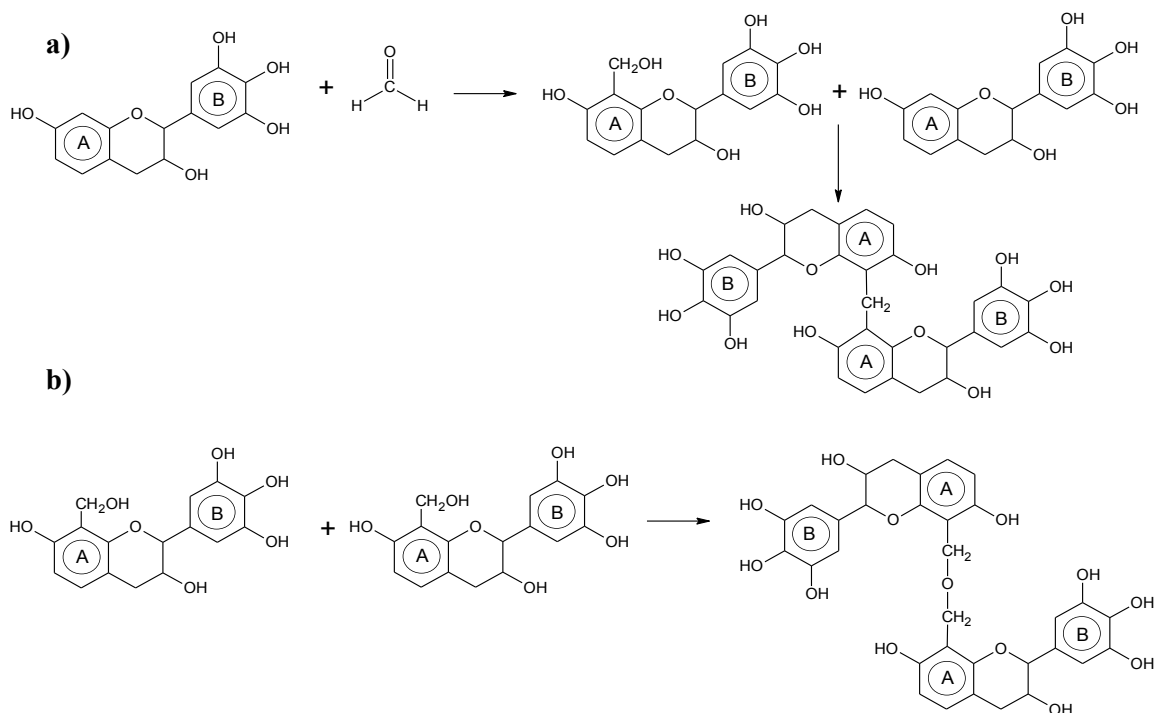
**Figure 7. Les quatre unités monoflavonoïdes possibles dans les extraits de tanin condensé, et numérotation habituelle des atomes [42]. a) Noyau: A (résorcinol) et noyau: B (pyrogallol) ; b) Noyau: A (résorcinol) et noyau: B (catéchol) ; c) Noyau: A (phloroglucinol) et noyau: B (pyrogallol) ; d) Noyau: A (phloroglucinol) et noyau: B (catéchol).**

### 1.2.2.2.3 Réactivité des tanins condensés

Pour les noyaux A, la fréquence du type phloroglucinol par rapport au type résorcinol permet de prévoir la réactivité du tanin avec un aldéhyde. Pour les noyaux B, la fréquence du type pyrogallol par rapport au type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques [45,46]. La substitution en méta du noyau A de type résorcinol par les groupes hydroxyles ou par des groupes oxygénés de l'hétérocycle crée une très forte nucléophilie en positions C6 et C8. Ainsi, les unités des tanins condensés sont principalement liées entre elles par des liaisons C4-C6 ou C4-C8. Le premier type de liaison prédomine dans les tanins composés principalement de prorobinetinidine et profisetinidine. En revanche, les unités répétées dans les procyanidines et prodelphinidines sont liées en C4-C8 [34,47]. Les sites C6 et/ou C8 libres du noyau A sont ceux qui réagissent avec le formaldéhyde pour former des réseaux polymères, du fait de leur forte nucléophilie.

La polymérisation de produits phénoliques est basée sur la formation de ponts méthylène. Dans le cas des tanins, ces liens sont produits par réaction d'un aldéhyde avec des unités flavonoïdes [44,48,49]. Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus souvent utilisé comme agent réticulant pour la préparation de gels phénoliques. Les autres composants présents dans le tanin comme les glucides simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) réagissent certainement aussi avec le formaldéhyde et favorisent à leur tour la formation du réseau [44].

Le formaldéhyde réagit avec le tanin pour amorcer la polymérisation à travers la formation de ponts méthylène au niveau des sites actifs des molécules de flavonoïdes, i.e. principalement sur les noyaux A [44]. Deux réactions compétitives peuvent alors se produire : (1) la formation de ponts méthylènes (-CH<sub>2</sub>-) et (2) la formation de ponts de type diméthyléther (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-) qui sont instables (figure 8). Ces derniers se réarrangent facilement pour former des ponts méthylène avec libération de formaldéhyde [44].



**Figure 8. Mécanismes de la réaction d'un monomère de tanin condensé avec le formaldéhyde : (a) formation de ponts de type méthylène ; (b) formation de ponts de type diméthyléther [50].**

En général, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, à un faible degré de condensation avec le formaldéhyde, les molécules de tanins peuvent devenir rapidement inaccessibles aux réactifs en raison de leur taille et de leur forme, induisant des contraintes stériques associées à un manque de flexibilité. Les sites réactifs devenant trop éloignés pour produire des ponts méthylènes, il en résulte une polymérisation incomplète qui amoindrit les propriétés mécaniques du produit final [34]. Néanmoins, cet aspect n'est pas critique pour la préparation de gels puisqu'il favorise au contraire l'obtention de matériaux de haute porosité. Tout au plus les pores seront-ils plus larges que ceux obtenus avec des précurseurs mieux réticulés et de plus petite taille. La quantité de formaldéhyde devient donc un paramètre de synthèse envisageable pour moduler les propriétés des gels de tanin, alors qu'elle ne l'est jamais avec les gels de résorcinol par exemple, pour lesquels la quantité ajoutée est toujours celle de la stœchiométrie.

Des études expérimentales suggèrent que les noyaux B de type pyrogallol sont aussi capables de réagir avec le formaldéhyde, même en présence de noyaux de type résorcinol, dans les milieux légèrement acides ou basiques où ils sont plus réactifs. Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante contenant une quantité limitée de pyrogallol, il a été observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de

trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'il existe une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tanin-formaldéhyde [42].

#### 1.2.2.2.4 Influence du pH

Plusieurs études ont démontré que le pH de la solution de départ joue un rôle déterminant dans le schéma réactionnel des molécules phénoliques utilisées pour produire des gels [5,7,15]. Dans le système résorcinol-formaldéhyde, l'apparition de dérivés méthylolés est favorisée aux « hautes » ( $> 6$ ) et « faibles » ( $< 4$ ) valeurs de pH, soit par déprotonation du résorcinol (l'anion résorcinolate est plus sensible à l'addition de formaldéhyde que le résorcinol), soit par protonation du formaldéhyde (le formaldéhyde protoné  $[H_2COH]^+$  est plus réactif que le formaldéhyde  $H_2COH$ ). À pH élevé, l'étape de condensation est probablement induite par séparation de phase, alors qu'à pH faible les espèces  $H_3O^+$  catalysent la réaction de condensation [5].

Dans le cas des tanins, le pH est aussi un paramètre qui doit être contrôlé, puisque les caractéristiques texturales finales des gels changent largement en fonction de ce paramètre, comme cela sera montré dans les pages suivantes. Le pH change le mécanisme de réaction, probablement d'une manière similaire à celle du système résorcinol-formaldéhyde, les réactions s'effectuant très majoritairement sur le noyau A du flavonoïde. Toutefois, à des pH relativement élevés ( $\approx 10$ ), les noyaux B (pyrogallol ou catéchol) des tanins condensés peuvent aussi être réactifs, en fonction de la formation d'anions phénolates. Ceux-ci provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A [44 et réfs. citées]. Tandis qu'à pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais aussi en C2' et C6' (revoir figure 6) dans les noyaux B de type catéchol ou pyrogallol, cependant beaucoup plus lentement [42].

D'autre part, les noyaux B de type catéchol peuvent contribuer à la formation du réseau à la suite d'une autocondensation à des températures très élevées ( $> 200^\circ C$ ) [51]. Il faut en effet considérer que la température est un paramètre à prendre aussi en compte. De plus, lorsque chauffés en présence d'acides minéraux forts, les tanins condensés sont soumis à deux réactions compétitives. La première est une réaction de dégradation conduisant à des produits de bas poids moléculaire, et la deuxième est une condensation à la suite de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyl éther). Les ions p-

hydroxybenzylcarbonium créés se condensent avec des centres nucléophiles d'autres unités de tanin pour former les phlobaphènes [34]. Ces composés sont de couleur rougeâtre et sont insolubles dans l'eau [52].

Ces types de réactions, caractéristiques des tanins mais pas des résines phénoliques synthétiques, doivent être pris en compte lors de la formulation des adhésifs à base de tanin et par conséquent lors de la préparation de gels. Certains phlobaphènes se forment naturellement et sont des mélanges complexes de haut poids moléculaire qui ont, dans certains cas, été trouvés associés à des glucides [52]. Dans ce contexte, la quantité stœchiométrique exacte de formaldéhyde nécessaire à la formation de réseaux polymériques dérivés de tanin est difficile à prévoir. Ainsi, la quantité de formaldéhyde a été maintenue constante pour la synthèse de tous les gels dérivés de tanin présentés dans ce mémoire.

Pour une meilleure démonstration de l'influence du pH, le temps de gel du système tanin-formaldéhyde est montré en figure 9 [34]. Le système est composé de tanin de mimosa dans l'eau, ayant réagi avec du formaldéhyde. Les temps de gels courts aux pHs extrêmes de la courbe indiquent des mécanismes de réaction distincts, comme expliqué plus haut. Le temps de gel passe par un maximum lorsque le pH initial de la solution est autour de 3 – 4, pour lequel le taux de condensation est le plus faible. La position du maximum de la courbe dépend aussi de la température de synthèse [5].

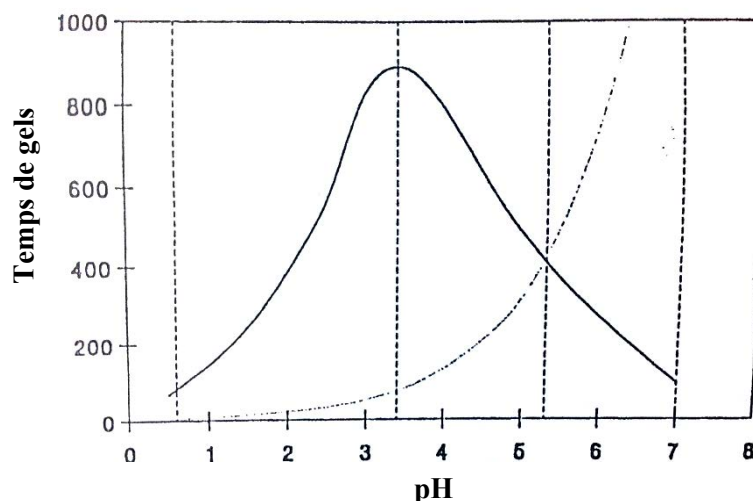


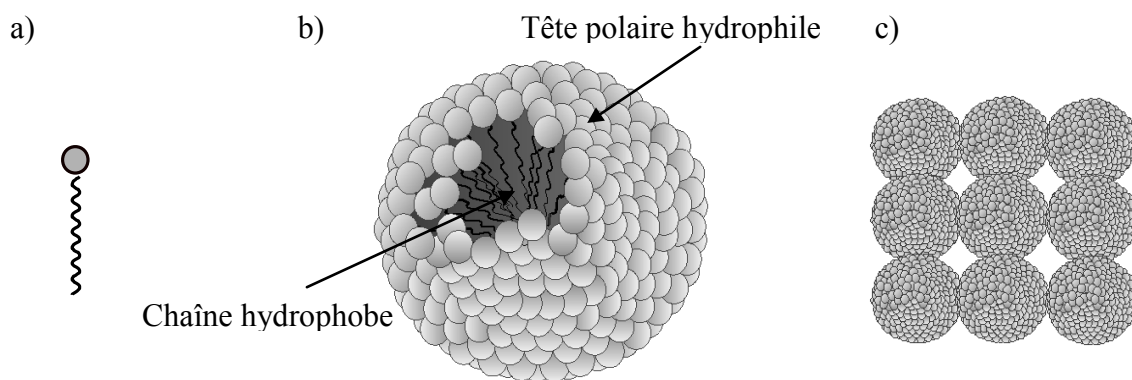
Figure 9. Temps de gel du système tanin-formaldéhyde en fonction du pH [34].



### 1.3 Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui diminuent la tension de surface entre deux phases. Ces molécules sont constituées d'une partie hydrophile, i.e. soluble dans l'eau, et d'une partie hydrophobe, i.e. capable d'interagir avec des solvants non miscibles à l'eau. En raison de leur caractère amphiphile, les tensioactifs forment des micelles en solution huileuse ou aqueuse pour diminuer l'énergie libre du système. Lorsque ce dernier est une dispersion de deux phases non miscibles entre elles, les tensioactifs se positionnent spontanément aux interfaces, par exemple huile/eau, avec la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'huile [53].

Dans une solution aqueuse et à une faible concentration, les tensioactifs se présentent sous la forme de molécules individuelles (figure 10-a) situées à l'interface air/eau et abaissent la tension superficielle de la solution. Une augmentation de la concentration du tensioactif dans la solution conduit à une agrégation moléculaire (figure 10-b) et par conséquent réduit encore l'énergie de surface jusqu'à une valeur critique. A ce stade, la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte et des agrégats de tensioactifs (micelles) sont formés (figure 10-c) [54].

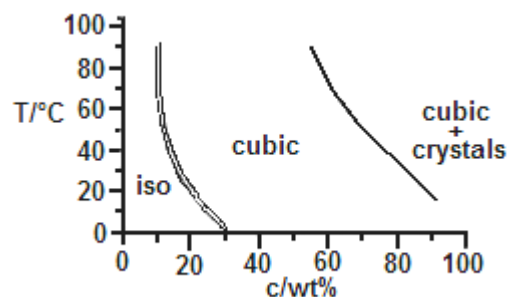


**Figure 10. Représentation schématique de l'assemblage de molécules de tensioactif : a) molécule isolée; b) micelle sphérique ; c) agrégats de micelles (3D).**

Ces agrégats peuvent servir d'objets « modèles » (templates) pour la synthèse de matériaux poreux ordonnés [55]. Ainsi, le matériau commercial connu sous le nom de Pluronic® F-127 a été utilisé dans la production de gels phénoliques. Le Pluronic F-127 est un copolymère composé de trois blocs non ioniques constitués d'oxyde de polyéthylène hydrophile (PEO) et de chaînes d'oxyde de polypropylène hydrophobe (PPO) [56,57]. Les

chaînes PEO-PPO-PEO en solution aqueuse ont une tendance naturelle à s'auto-associer et à former des micelles sphériques [58,59] constituées d'un noyau central de chaînes hydrophobes entouré par des têtes à base de chaînes hydrophiles [56].

La température de formation des micelles pour le F-127 ( $T_m$ ) est de 23,1°C à une concentration micellaire critique (CMC) de 1%. Lorsque la température est d'environ 20°C supérieure à la  $T_m$ , la taille de la micelle est indépendante de la concentration et de la température. Néanmoins, dans une région de transition autour de  $T_m$ , la taille micellaire augmente fortement avec la température [60]. La CMC et la forme des micelles sont déterminées par la nature du tensioactif, sa concentration dans la solution, et la température. Wanka et al. [60] ont construit un diagramme de phase pour le Pluronic F-127 (figure 11).



**Figure 11. Diagramme de phases du Pluronic® F-127.**

A des températures plus basses que  $T_m$ , ou à des concentrations inférieures à la CMC, les micelles ne se forment pas et seules des molécules de copolymères à blocs sont présentes dans la solution. En augmentant la concentration et la température, les micelles forment des phases cubiques. Toutefois, aux concentrations et températures beaucoup plus élevées, les solutions qui contenaient des micelles sphériques forment une phase transparente, optiquement isotrope, très visqueuse, élastique et cubique (région cubique + cristaux) [60]. Par conséquent, le choix de paramètres tels que la température et la concentration de tensioactif est très important pour la synthèse de matériaux poreux.

Le F-127, aussi appelé Poloxamer 407, s'est révélé d'une grande importance dans la production de nouveaux nanomatériaux [61], de matériaux mésoporeux ordonnés [62,63], de matériaux contenant des macropores et des mésopores bien définis [64], et aussi de matériaux poreux à structures hiérarchisées [65]. D'où l'intérêt de son utilisation avec des précurseurs naturels dans la production de nouveaux gels, et en particulier de xérogels (Chapitre 6).

## **Chapitre 2. Production de matériaux poreux**



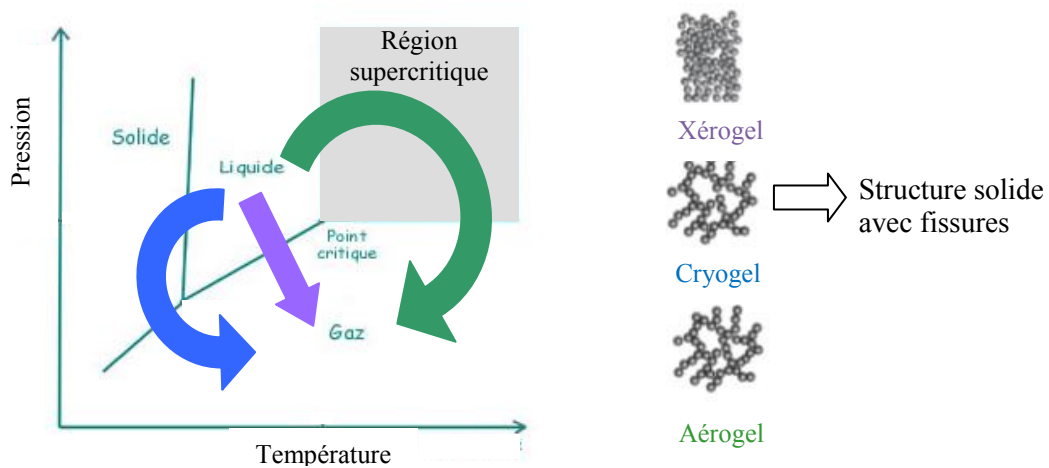
## 2.1 Modes de séchage

Le gel obtenu juste après la transition sol-gel est appelé hydrogel ou aquagel lorsque l'eau est utilisée comme solvant, ou alcogel lorsqu'un alcool est employé à la place de l'eau [12]. Comme indiqué au chapitre précédent, il se présente sous la forme d'un solide humide semi-élastique. Ses propriétés mécaniques sont très médiocres, car un tel amas géant n'existe qu'avec le nombre minimal de liaisons nécessaires à son observation, et coexiste avec des clusters de taille finie, plus ou moins liés par des liaisons faibles [5]. La maturation est donc indispensable, consistant simplement à donner le temps requis à ces amas et aux autres molécules qui n'ont pas encore réagi d'établir des liaisons covalentes avec l'amas infini. Ce faisant, ce dernier se densifie et ses propriétés mécaniques tendent vers un plateau. Les pores de gel sont saturés d'eau et/ou de solvant, de quelques produits résiduels n'ayant pu réagir, et éventuellement d'autres sous-produits de la polycondensation sol - gel.

Ainsi, l'élimination de l'eau ou du solvant et de ces produits ne doit pas se faire immédiatement après la gélification. En effet, les réactions de polycondensation ne sont pas encore terminées, et donc la porosité est encore susceptible d'évoluer, et enfin l'eau à éliminer n'est pas complètement libre, une partie étant sous la forme de groupes -OH dans les dérivés méthylols [5]. Tous les gels préparés dans ce travail ont donc passé 5 jours à l'étuve à 85°C pour garantir une polymérisation aussi complète que possible. C'est seulement ensuite que ces gels ont subi une étape de séchage.

Le séchage du gel humide est l'étape finale et la plus critique dans la production de matériaux poreux. Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide de l'hydro/alco-gel sans effondrer la nanostructure délicate et éviter ainsi le retrait ultérieur et la fissuration du gel après séchage [66]. Pour éviter ce problème, les gels peuvent être synthétisés directement dans des solvants de tension superficielle inférieure à celle de l'eau, acétone ou éthanol par exemple. Néanmoins, l'eau est toujours produite pendant l'étape de polycondensation et les problèmes de tension capillaires ne peuvent pas être complètement exclus [5].

Dans ce contexte, trois types de séchages ont été proposés (figure 12). Le premier est le séchage « traditionnel » dans des conditions atmosphériques, i.e. sous-critiques, qui conduit à la formation de xérogels (du grec "xeros" = sec), le deuxième est la lyophilisation qui produit des cryogels, et le troisième est le séchage supercritique, conduisant aux aérogels. Chaque mode de séchage a un impact différent sur la structure poreuse du matériau final.

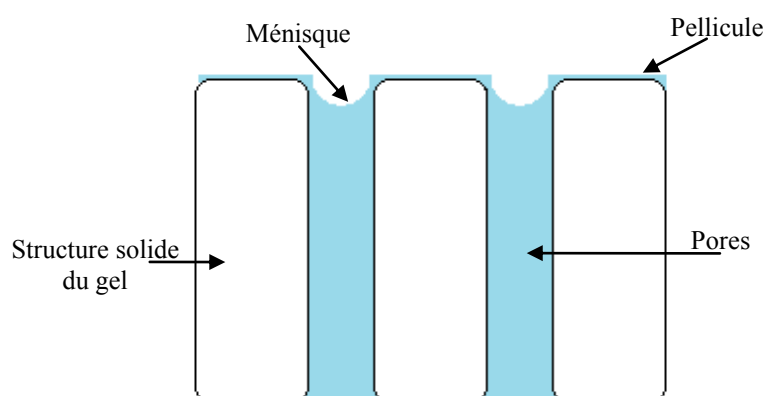


**Figure 12. Diagramme de phase du solvant à l'intérieur du gel, et représentation des différents modes de séchage et de leurs structure nodulaires des matériaux poreux résultants.**

### 2.1.1 Séchage sous-critique

Le séchage traditionnel est le plus simple et aussi le plus intéressant en termes de coût. Un des objectifs de cette étude est de synthétiser des xérogels à partir de précurseurs naturels par évaporation directe. Cette méthode se résume à laisser simplement sécher l'échantillon par évaporation, soit à température ambiante, soit dans une étuve.

Lors d'un séchage sous-critique, i.e. à pression et température ambiantes ou dans des conditions très inférieures au point critique du solvant considéré, le liquide s'évapore à partir de la surface et un ménisque liquide se forme au niveau de chaque pore. Une pellicule de liquide de faible épaisseur reste alors à la surface du solide tandis que le liquide contenu dans la porosité commence à s'évaporer (figure 13) [67].



**Figure 13. Représentation de la formation de ménisque et de la pellicule de liquide à la surface d'un gel soumis à évaporation.**

Pendant l'élimination du solvant, l'effet des forces capillaires exercées par le solvant dans les pores de faible diamètre génère une différence de pression de part et d'autre du ménisque. Ces forces peuvent atteindre des valeurs comprises entre 100 et 200 MPa [68], et par conséquent les pores ont tendance à se refermer, aboutissant à un retrait très important du xérogel et souvent à sa fissuration. Afin de réduire ces forces capillaires, un échange de solvant peut être réalisé avant l'étape de séchage. Des solvants ayant une tension de surface inférieure à celle de l'eau sont ciblés (voir tableau 1) pour limiter la perte de porosité du gel de départ.

**Tableau 1. Tension superficielle de différents solvants.**

<b>Solvant</b>	<b>Tension de surface (<math>\gamma</math>) à 20°C N/m</b>
eau	$72,8 \times 10^{-3}$
acétone	$23,7 \times 10^{-3}$
éthanol	$22,8 \times 10^{-3}$
cyclohexane	$25,5 \times 10^{-3}$
toluène	$28,5 \times 10^{-3}$
<i>tert</i> -butanol	$20,7 \times 10^{-3}$

L'évaporation peut aussi être dans un four à micro-ondes [69], toutefois la rapidité du séchage peut facilement entraîner des fissures et rendre plus difficile la conservation de l'état monolithique. Quelques auteurs n'utilisent pas d'échange de solvant, en contrepartie les gels sont séchés sous vide [7,70,71] ou par convection [5,72], qui sont des techniques plus coûteuses.

Les produits du séchage sous-critique sont, en général, denses et par conséquent leur porosité est inférieure à celle des aérogels et cryogels, puisque les xérogels sont susceptibles d'avoir un plus grand retrait. Toutefois, cet effet peut être minimisé lorsque les gels sont synthétisés à de hautes concentrations de précurseur dans la solution initiale, résultant en des gels de plus haute résistance mécanique en raison de leur densité plus élevée.

### 2.1.2 Lyophilisation

Cette technique est fréquemment utilisée dans l'industrie pharmaceutique. Dans l'agroalimentaire, elle est aussi largement mise en œuvre pour la production de denrées à

longue durée de conservation, qu'il s'agisse d'épices, de fruits et légumes, de lait ou de café instantané. Au cours des dernières années, cette méthode a aussi été utilisée pour produire des matériaux poreux. La lyophilisation consiste à abaisser la température en-dessous du point de congélation du solvant qui, une fois solide dans le matériau, est ensuite éliminé par sublimation sous vide partiel, le faisant ainsi passer directement à l'état gazeux.

Ce processus est divisé en trois étapes : (i) le prétraitement du matériau, consistant à congeler le solvant en le refroidissant à des températures de l'ordre de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$  ; (ii) la dessiccation primaire sous vide, qui consiste à sublimer la glace libre interstitielle. A ce stade, la pression est abaissée afin d'initier la sublimation, qui commence dans les zones les plus externes du matériau et qui progresse vers le cœur ; (iii) la dessiccation secondaire, permettant d'extraire par désorption les molécules de solvant piégées à la surface des produits séchés [73]. Le produit final de ce processus est appelé un cryogel.

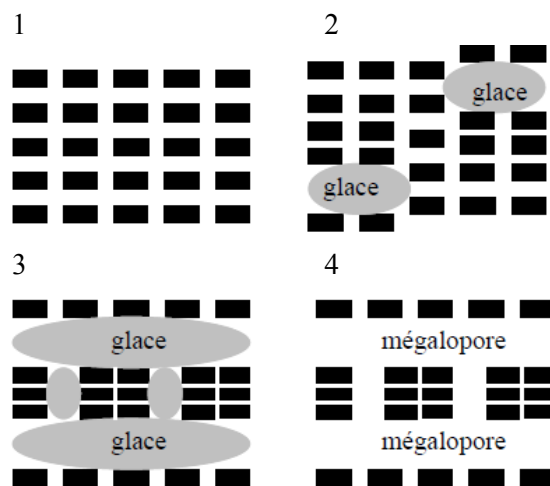
L'inconvénient éventuel de cette méthode de production de matériaux poreux est lié aux variations dimensionnelles du solvant lors de sa congélation. Lorsque le solvant est de l'eau, une expansion a lieu qui induit des contraintes à l'intérieur du gel, entraînant une modification importante de la structure poreuse. Ce sujet est fréquemment rapporté dans la littérature, faisant que le matériau final obtenu est souvent sous forme de poudre [66]. Lorsque le solvant est organique, l'apparition de cristaux ayant des morphologies bien particulières peut parfois conduire au même résultat [71].

Ainsi, avant toute lyophilisation de gels, il est préférable que le liquide présent dans leurs pores soit préalablement remplacé par un solvant présentant un minimum de variation de volume pendant la congélation. Idéalement, ce solvant devrait aussi avoir une pression de vapeur élevée, de manière à faciliter sa sublimation. Le solvant le plus connu et le plus utilisé dans ce but est le tert-butanol (2-méthyl-2-propanol). Sa variation de densité au point de congélation ( $26^{\circ}\text{C}$ ) est en effet de  $-3,4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  contre  $-7,5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  pour l'eau à  $0^{\circ}\text{C}$ . Sa pression de vapeur à  $26^{\circ}\text{C}$  est enfin de 821 Pa contre 61 Pa pour l'eau à  $0^{\circ}\text{C}$  [74].

Néanmoins, malgré l'utilisation de *t*-butanol, de grands cristaux de glace de solvant peuvent se former dans les gels soumis à lyophilisation, en particulier lorsque le gel en question présente un haut taux de dilution. L'apparition de cristaux peut modifier la texture conduisant à des fissures dans le matériau [71]. Les cristaux de glaces, en grandissant, peuvent former des « mégapores » (pores de taille supérieure à  $10 \mu\text{m}$ ) en plus des habituels mesopores ( $2 < \text{largeur} < 50 \text{ nm}$ ) et macropores (largeur  $> 50 \text{ nm}$ ) (figure 14) [71]. Ces



derniers peuvent d'ailleurs être comprimés et voir leurs volumes respectifs diminuer en conséquence au profit des mégapores, comme suggéré en figure 14-3 et 14-4.



**Figure 14. Croissance de cristaux de glace de solvant, à l'intérieur d'un gel soumis à congélation [71].**

Les cryogels échangés par le *t*-butanol, moins sujets au phénomène décrit en figure 14 qui concerne surtout le solvant eau, présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus élevés que ceux des échantillons lyophilisés sans passer par une étape d'échange de solvant. Une étude prouve également que deux lavages prolongés des gels avec du *t*-butanol est suffisant pour un échange complet du solvant [75].

### 2.1.3 Séchage supercritique

La troisième méthode est le séchage supercritique, conduisant à des aérogels. Cette technique est la plus fréquemment utilisée pour minimiser le retrait du gel, en raison des très faibles forces capillaires engendrées [66,76]. Comme pour les autres méthodes, les gels produits ne peuvent pas être séchés directement après leur synthèse puisque le liquide emprisonné dans la structure poreuse est le plus souvent de l'eau. L'eau a un point critique trop élevé compte tenu de la faible stabilité thermique supposée des gels organiques. De trop hautes températures entraîneraient aussi une perte de porosité lors du processus de séchage. Un agent de séchage plus approprié, autrement dit avec un point critique plus proche des conditions ambiantes, est alors nécessaire. Les solvants tels que l'acétone, l'isopropanol, l'éthanol et le méthanol, mais surtout le dioxyde de carbone, peuvent être employés. Dans la littérature, la majorité des auteurs font l'échange de leurs hydrogels pendant trois jours afin

d'assurer un échange efficace du solvant à l'intérieur du gel. Ensuite ces gels sont soumis au séchage supercritique.

La méthode consiste à augmenter la pression et la température simultanément, et bien au-delà du point critique du solvant. Ce procédé évite la formation d'un ménisque liquide-vapeur dans les pores des gels humides. Le passage de liquide à gaz ne traverse alors aucune courbe d'équilibre du diagramme de phase du solvant, si bien que la distinction entre liquide et gaz s'estompe par l'apparition de la phase supercritique. Au final, comme le liquide s'est transformé progressivement en gaz sans discontinuité de phase, les retraits et les pertes correspondantes de porosité sont minimisés.

Ce séchage peut se produire par deux processus : (1) dans des solvants organiques dans leur état supercritique, connu comme processus chaud (HOT process) parce que le séchage supercritique de ces gels est réalisé à des températures plutôt élevées, i.e. largement supérieures à 100°C (tableau 2). L'échange de ces gels est alors évidemment fait avec le solvant qui sera utilisé dans le procédé supercritique ; (2) dans le CO<sub>2</sub> à une température légèrement supérieure à celle du point critique, aussi nommé processus froid (COLD process) en raison de la faible température d'usage, typiquement 40°C [10,66]. Cette technique demande deux échanges, la première étant l'échange de l'eau par de l'acétone ou de l'alcool, et la deuxième étant l'échange de ce solvant par du CO<sub>2</sub> liquide. L'échange de l'eau par le CO<sub>2</sub> n'est en effet pas faisable directement, en raison de la trop faible solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau.

**Tableau 2. Solvants utilisables pour la production d'aérogels. L'eau est donnée à titre de comparaison.**

<b>Solvant</b>	<b>Température et Pression critiques</b>	<b>Température et Pression utilisés dans la littérature</b>
eau	647 K/22,1 MPa	-
CO <sub>2</sub>	304 K/7,4MPa	323K ; 21 MPa [71]
Acétone	508 K/4,7 MPa	523K ; 6,5MPa [78]
Isopropanol	508 K/4,76 MPa	523 K, 10MPa [79]
Ethanol	514 K/6,14 MPa	528 K; 12MPa [80]

Le séchage avec des solvants organiques dans leur état supercritique (procédé chaud) est intéressant car il permet d'obtenir des aérogels de faibles densités apparentes, et de

porosité et surface spécifique bien développées. Ce procédé permet d'ailleurs d'éviter le CO<sub>2</sub>, coûteux [77,74], en le remplaçant par des fluides beaucoup moins onéreux. Néanmoins, les solvants pertinents pour cette méthode impliquent l'utilisation de températures et de pressions bien supérieures lors du séchage, rendant le processus plus délicat à mettre en œuvre, d'autant que de trop hautes températures peuvent causer une décomposition thermique partielle du gel [78].

L'emploi du CO<sub>2</sub> dans le séchage supercritique est largement utilisé pour la production des aérogels. Cette méthode, outre son coût, nécessite des conditions de sécurité bien contrôlées [77,71] car l'utilisation d'une pression proche de 100 bars est indispensable. Toutefois, son avantage est que CO<sub>2</sub> est un fluide non inflammable et chimiquement inerte dans les conditions où il est employé. Par ailleurs, et surtout, CO<sub>2</sub> est un fluide courant dont le point critique est l'un des plus faibles [81].

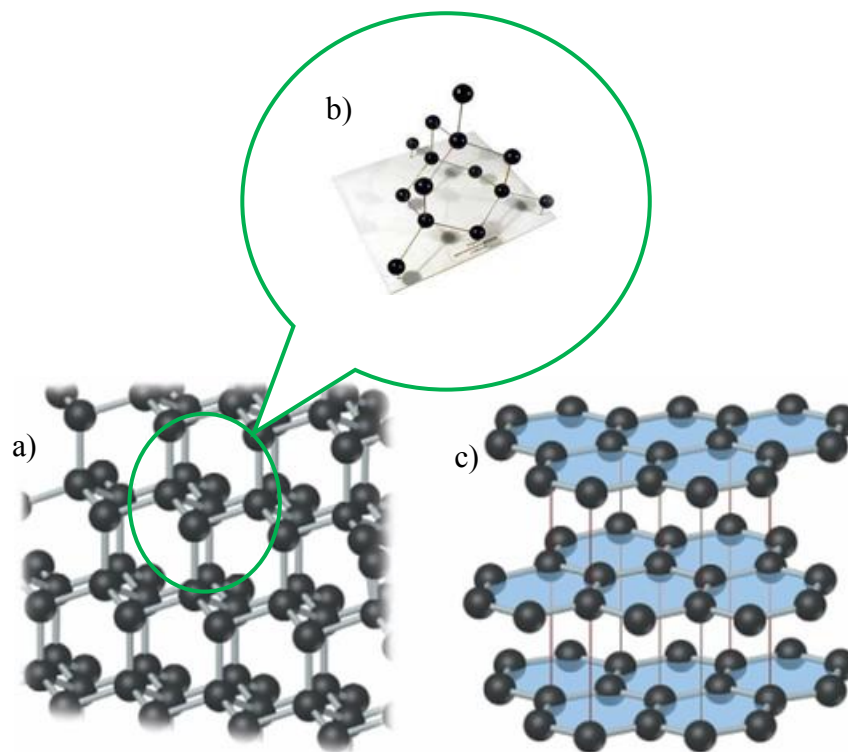
Au niveau microscopique, les aérogels résultants maintiennent une grande partie de leur porosité initiale et la structure typique en collier de perles n'est pas trop affectée. Ainsi, ils présentent des valeurs de surface spécifique et de volumes de pores remarquablement élevées [12]. Dans ce travail, le séchage au CO<sub>2</sub> supercritique a été utilisé dans la production d'aérogels en raison de ses avantages évoqués ci-dessus, et pour sa possibilité de produire des aérogels très purs, grâce à la pureté du CO<sub>2</sub> lui-même. La dernière raison repose sur l'utilisation massive de ce solvant dans cette application, pour laquelle de nombreuses données publiées sont disponibles et peuvent être comparées à nos propres résultats.

## 2.2 Préparation de gels de carbone

Les trois types de séchage proposés conduisent à des matériaux poreux organiques nommés xérogels, cryogels et aérogels, respectivement, pour lesquels de multiples applications ont été proposées [82-86], notamment en catalyse, isolation thermique, adsorption, etc. Le champ d'application varie en fonction des propriétés texturales finales [87]. D'autres applications, telles que le stockage et la conversion d'énergie électrochimique deviennent possibles si les matériaux sont aussi électriquement conducteurs et possèdent une bonne inertie chimique. Dans ce cas, et tant qu'ils sont infusibles, il est toujours possible de convertir les gels organiques précurseurs en gels de carbone de structure poreuse voisine par pyrolyse contrôlée.

### 2.2.1 Le carbone

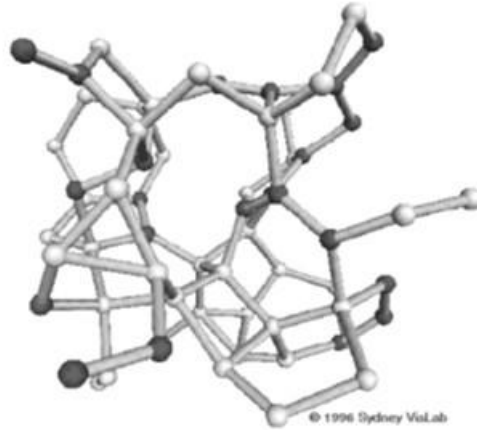
Le carbone est l'un des éléments les plus abondants sur terre. A l'état pur, il peut se rencontrer sous des formes cristallines telles que le diamant et le graphite (figure 15). Dans le cristal de diamant, extrêmement dur et dont la maille a une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées, les atomes sont arrangés en configuration tétraédrique. Le graphite, d'autre part, est souple et constitué de feuillets dans lesquels chaque atome de carbone se trouve au sommet d'un hexagone régulier. Dans un feuillet, chaque atome de carbone est relié à trois autres par des liaisons covalentes, et les feuillets sont liés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals [88].



**Figure 15. Structure : (a)-(b) du diamant [89,90], et (c)du graphite [89].**

La structure la plus commune reste de loin celle du graphite, et de nombreux matériaux carbonés, sans être du graphite, présentent une structure apparentée à l'échelle de quelques nanomètres. C'est en particulier le cas lorsque les dimensions des feuillets sont de taille réduite, et non plus « infinie » comme pour le graphite, et que la distance interplanaire est supérieure à celle du graphite, soit 0.335 nm. Les feuillets peuvent en outre être tournés les uns par rapport aux autres, être ondulés, présenter des défauts avec des cycles à 5 et 7 atomes de carbone, des hétéroéléments en quantité importante, etc. Ce type de carbone désordonné est parfois qualifié de carbone vitreux. Lorsque la structure lamellaire est perdue, même à

courte distance, on parle alors de carbone amorphe. La figure 16 montre une proposition de structure pour un tel matériau.



**Figure 16. Proposition de structure d'un carbone amorphe [91].**

La transformation des carbones désordonnés en graphite dépend de leur structure et de leur composition, elles-mêmes liées à la nature de leurs précurseurs organiques. Quelques matériaux peuvent devenir graphitisables après un traitement thermique, en d'autres termes, leurs structures se rapprochent de celle du graphite, un grand nombre de défauts ne pouvant toutefois être complètement éliminés. Ainsi, les carbones sont habituellement classés en deux familles, celle des carbones tendres ou graphitisables d'une part, et celle des carbones durs ou non-graphitisables d'autre part.

Les carbones tendres sont formés à partir de la carbonisation de précurseurs hautement aromatiques, du type brai ou coke de pétrole et brai de houille. Un traitement thermique à haute température permet l'agencement d'unités structurales de base en une structure lamellaire qui, après réarrangement et évacuation de défauts, donnent des matériaux dits graphites artificiels. Les carbones durs, fragiles et cassants, sont obtenus par pyrolyse de précurseurs riches en oxygène, tels que les polymères thermodurcissables (par exemple les résines phénol-formaldéhyde, l'alcool furfurylique polymérisé, le copolymère styrène - divinylbenzène, ...), la cellulose, et la biomasse en général [88]. L'incapacité des carbones durs à former une structure graphitisable par simple traitement thermique est due à la présence de fortes liaisons de réticulation qui empêchent le mouvement et la réorientation des atomes de carbone pour former la structure de type graphite [88].

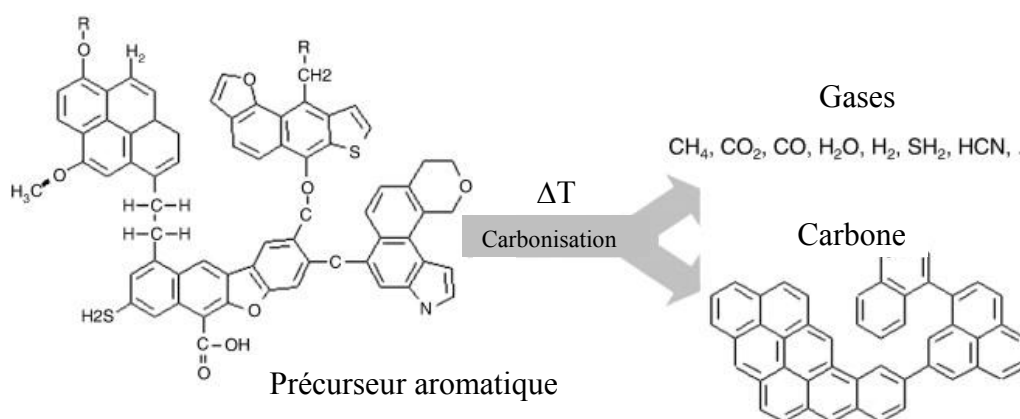
Dans notre étude, l'obtention de carbones durs est attendue car nos précurseurs principaux sont des résines thermodurcissables dérivés de matériaux phénoliques, en

particulier le tanin en présence de formaldéhyde. Leur transformation en carbone a été toujours faite sous atmosphère inerte d'azote jusqu'à une température de 900°C.

## 2.2.2 Le processus de pyrolyse (carbonisation)

La carbonisation est un processus par lequel des matières organiques sont transformées en solides enrichis en carbone, en général par pyrolyse lente dans une atmosphère inerte. Azote (N<sub>2</sub>) et argon (Ar) sont les plus utilisés dans ce but. En fonction de l'application envisagée, la température maximale se trouve dans la gamme de 600 à 2100°C [12 et réfs. citées]. En effet, les températures plus basses ne permettent pas d'obtenir un authentique carbone, alors que les températures supérieures à 2100°C ne sont utiles qu'à la graphitisation si tant est qu'elle soit possible. Au cours de la carbonisation, les solides formés présentent une teneur croissante en élément carbone et développent de la porosité.

En effet, diverses réactions se produisent simultanément telles que la déshydrogénation, la condensation, le transfert d'hydrogène et l'isomérisation [92]. Ces réactions se font par trois voies principales : rupture de liaisons libérant des composés volatils, formation de nouvelles liaisons à partir de différents radicaux, et réarrangement moléculaire pour donner des produits plus stables (figure 17). De petites molécules telles que : eau, dioxyde et monoxyde de carbone, et hydrogène, entre autres, sont libérées des précurseurs sous l'effet de la chaleur [92,93].



**Figure 17. Schéma du processus de carbonisation d'un précurseur aromatique (ici un charbon de bas rang) [94].**

Des pores sont formés par l'élimination de ces matières volatiles durant la pyrolyse. Leur développement peut toutefois être limité ou même annulé par le dépôt de goudrons et

d'autres composés aromatiques, eux aussi libérés pendant la pyrolyse. Ces dépôts se produisent lorsque certaines matières volatiles entrent en contact avec les parois des pores.

Le réseau de carbone en formation est initialement très désorganisé et peut éventuellement devenir plus structuré avec un chauffage prolongé à plus haute température, comme expliqué plus haut. La variation des conditions de pyrolyse occasionne des changements dans les propriétés finales du produit. Les paramètres les plus significatifs de ce point de vue sont le type de précurseurs, la vitesse de chauffage et la température finale atteinte.

Le type de précurseur a aussi une grande influence sur le rendement. Par exemple, la carbonisation de matériaux contenant déjà une grande quantité de carbone dans leur structure, et en particulier sous forme aromatique, donnera un rendement en carbone élevé. A l'inverse, les précurseurs plus prompts à se décomposer thermiquement en composés de faible poids moléculaire, donc plus volatiles, auront un rendement plus faible en carbone fixe, comme les sucres. Enfin, les paramètres de pyrolyse tels que la vitesse de chauffage et la température finale de traitement influencent aussi les proportions de carbone fixe et de substances volatiles, avec des conséquences sur la porosité du carbone final [95].

### **2.2.3 Influence de la vitesse de chauffage et de la température**

Ces deux paramètres influencent directement le rendement final en carbone, qui est calculé comme le rapport de la masse finale du résidu carboné sur celle du précurseur organique. La vitesse de chauffage peut diminuer significativement le rendement si elle est trop élevée. Cet effet a été dans plusieurs études, comme dans la production de matériaux carbonés à partir de noyaux de cerise [96] ou de colza [97]. Une autre étude, basée sur la production de carbones à partir des noyaux de longanes, a associé le rendement à la taille des particules de solide, et a proposé une relation entre rendement en carbone et vitesse de chauffage. L'augmentation brutale de la température de traitement diminue la résistance au transfert de chaleur entre les particules du matériau d'origine lorsque ces particules sont très petites [95], et occasionne une grande perte de carbone sous forme de volatils. Ainsi, la vitesse de chauffage doit rester assez lente pour donner un bon rendement en solide. La pyrolyse à haute vitesse de chauffage favorise surtout le rendement en gaz.

La température est aussi un paramètre important en ce qu'elle contrôle le degré de carbonisation et par conséquent la teneur résiduelle en carbone. Par exemple, une température

typiquement supérieure à 900°C donne une teneur en carbone dans les résidus généralement supérieure à 90% avec la plupart des précurseurs, alors qu'il faut des températures encore plus élevées, au moins 1300°C, pour tendre vers 99% de carbone [92,93]. Néanmoins, ce pourcentage dépend directement du matériau organique de départ car les transformations subies pendant le processus de carbonisation varient d'un matériau à l'autre. Les deux techniques les plus utilisées pour l'étude de ces processus sont l'analyse thermogravimétrique (TG) et la spectroscopie infrarouge (IR).

Ces techniques ont été utilisées dans l'étude de la carbonisation de xérogels de résorcinol-formaldéhyde. Les transformations les plus importantes dans les solides soumis à pyrolyse ont été trouvées dans deux zones spécifiques de température. La première, entre 150°C et 200°C, correspond à la libération du solvant restant et de l'eau formée par la condensation de groupes -OH. La deuxième, dans l'intervalle de 400°C à 500°C, correspond à l'élimination d'hydrogène, d'oxygène et d'hydrogène sous forme de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ou d'autres molécules organiques volatiles [7]. Une autre étude, basée sur l'analyse TG de la carbonisation de résines naphthalène-sulfonate-formaldéhyde, a démontré qu'à des températures entre 300°C et 400°C des groupes sulfonés se décomposent et sont dégagés tandis qu'à des températures supérieures à 500°C le nombre de cycles benzéniques condensés augmente pour former le squelette carboné [98].

Ainsi, ces études permettent de faire une estimation de la température de carbonisation la plus adaptée à l'application finale du matériau. L'analyse TG est aussi un outil important pour savoir à quelle température le matériau perd de la masse le plus rapidement. Idéalement, de manière à favoriser les réarrangements structuraux du carbone, limiter les fissures et la perte de matières volatiles, des paliers doivent être effectués à ces températures pendant la carbonisation. Après pyrolyse complète de gels organiques dérivés de précurseurs phénoliques, une perte de masse d'environ 50% est observée. En général, les matériaux cessent de perdre de la masse lorsque la température s'approche de 1000°C. Toutefois, cette température finale ne doit pas être trop élevée puisqu'une importante perte de porosité peut se produire par réarrangement du carbone en une structure plus compacte [99].

Le fait d'augmenter la température de pyrolyse des gels de résorcinol-formaldéhyde réduit leur teneur en oxygène, leur porosité et leur surface spécifique d'une part, et élargit leur distribution de tailles de macropores d'autre part. En cas d'utilisation de faibles pHs lors de leur préparation, la distribution de tailles de micropores (largeur < 2 nm) résultante est plutôt étroite [12,100]. En général, à des températures plus basses que 1000°C, les gels organiques



subissent un retrait homogène durant la pyrolyse, dont la structure est globalement maintenue. La quantité de macropores diminue lors du traitement thermique, alors que les volumes de mesopores et de micropores, et donc la surface spécifique, augmentent [12].

Les températures inférieures à 1000°C sont donc souvent suffisantes et utilisées par la majorité des auteurs [101-103]. De très hautes températures tendent à réduire la surface spécifique des gels [15]. Sur la base de ces faits expérimentaux et d'études de spectroscopie d'infrarouge, montrant la disparition progressive des groupements fonctionnels et des diverses signatures chimiques, la température de 900°C a été utilisée dans ce travail pour convertir des gels organiques en gels de carbone.



## **Chapitre 3. Propriétés des matériaux poreux, applications et aspects environnementaux**

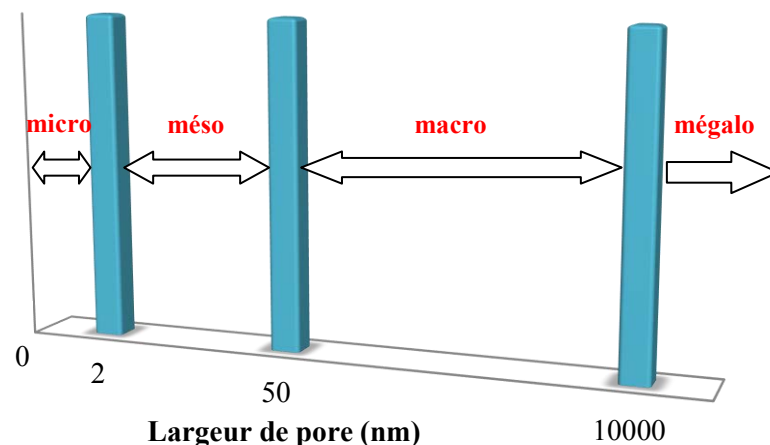


### 3.1 Matériaux poreux

La désignation générale de "matériaux poreux" convient autant à des monolithes contenant des pores de diverses formes ou tailles qu'à des solides intrinsèquement non poreux mais divisés, auquel cas la porosité se situe entre leurs grains. Dans ce mémoire de thèse, seule la première catégorie sera considérée, suite à la préparation de gels monolithiques. La texture poreuse, i.e. l'organisation spatiale et les dimensions de ces pores, a une influence directe sur les applications possibles de tels matériaux.

#### 3.1.1 Classification de la porosité

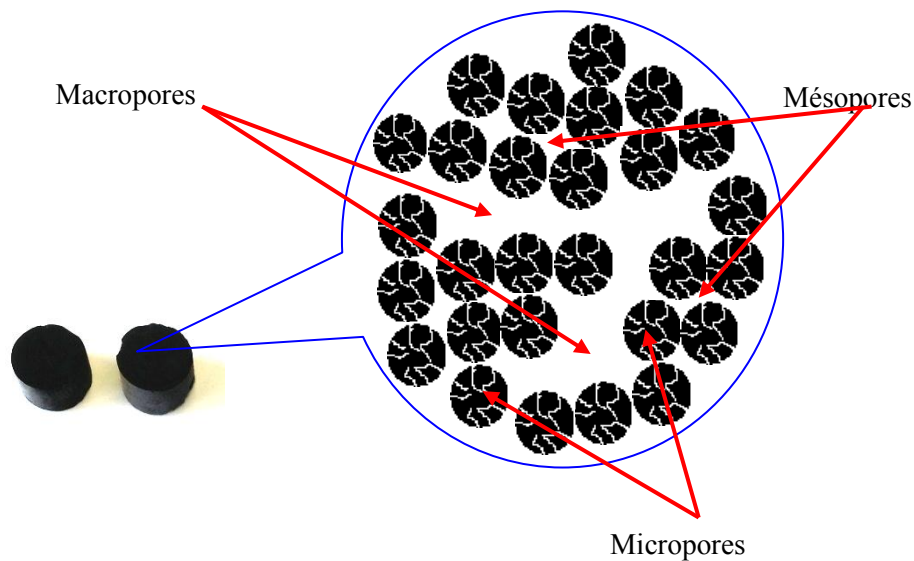
Les pores sont classés en fonction de leurs tailles selon trois groupes principaux [104] : les micropores (taille des pores  $< 2$  nm) qui sont subdivisés en ultramicropores ( $< 0,7$  nm) et supermicropores (0,7-2,0 nm), les mesopores (2-50 nm) et les macropores ( $> 50$  nm). Cette distinction, qui semble a priori arbitraire, repose sur les différents comportements que ces pores présentent vis-à-vis de l'adsorption d'azote à 77K. Dans les cryogels résorcinol-formaldéhyde, les pores plus larges que  $10 \mu\text{m}$  ont été qualifiés de "mégapores" [71] (figure 18).



**Figure 18. Classification de la porosité en fonction des largeurs de pores.**

La disposition de ces pores dans les gels est plus ou moins hiérarchisée (figure 19), les micropores étant plutôt situés à l'intérieur des nodules, les mesopores correspondant plutôt aux espaces entre les nodules, et enfin les macropores correspondant aux espaces entre les

chaînes de nodules [105]. Cette disposition correspond à la structure de la majorité des gels, évoquée au Chapitre 1.



**Figure 19. Représentation très générale de la texture poreuse des matériaux poreux.**

La structure hiérarchisée facilite l'accès de tout fluide extérieur aux pores les plus étroits, ce qui rend le matériau efficace pour adsorber des molécules liquides ou gazeuses par exemple. Des cinétiques élevées d'adsorption/désorption sont donc prévisibles [93]. D'une manière générale, les matériaux carbonés plutôt microporeux sont plus aptes à adsorber de petites molécules, donc en phase gaz, alors que les carbones plutôt mésoporeux sont plus adaptés à l'adsorption de molécules intrinsèquement plus grandes ou solvatées, donc en phase liquide [93, 106].

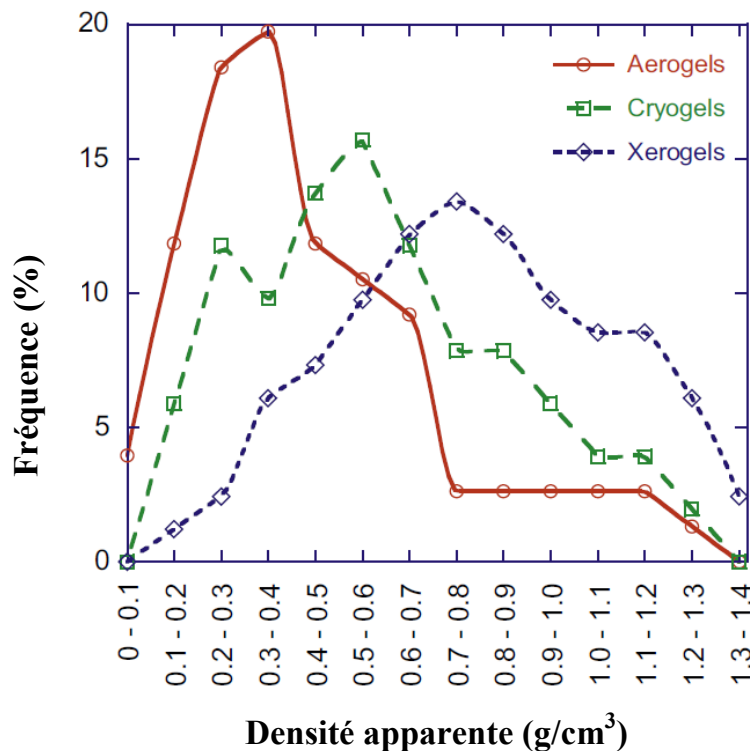
### 3.1.2 Caractéristiques de la porosité des gels organiques et carbonés

La porosité des gels permet leur emploi sous forme organique ou carbonée, et chaque type de pore, individuellement ou en combinaison avec les autres, a son importance selon les applications envisagées. Les paramètres les plus étudiés lors de la production de gels sont la densité apparente, la distribution de tailles des pores, la surface spécifique et les volumes de micro-, méso- et macropores.

La densité apparente des matériaux poreux est inversement proportionnelle à leur porosité. Ainsi, de nombreux travaux visent à produire des gels de faible densité. De tels gels peuvent être préparés par dilution du réseau solide, mais peuvent présenter en conséquence

une macroporosité importante, une distribution de tailles de pores très large et des propriétés mécaniques insuffisantes [71]. Des propriétés mécaniques médiocres peuvent ainsi être vaincues par les forces capillaires, et donc faciliter le retrait du gel lors de son séchage, ce qui revient à perdre une partie de la porosité acquise. Il y a donc un compromis à trouver entre la haute porosité souhaitée et la résistance mécanique requise pour la conserver, que ce soit lors du séchage ou lors de la pyrolyse.

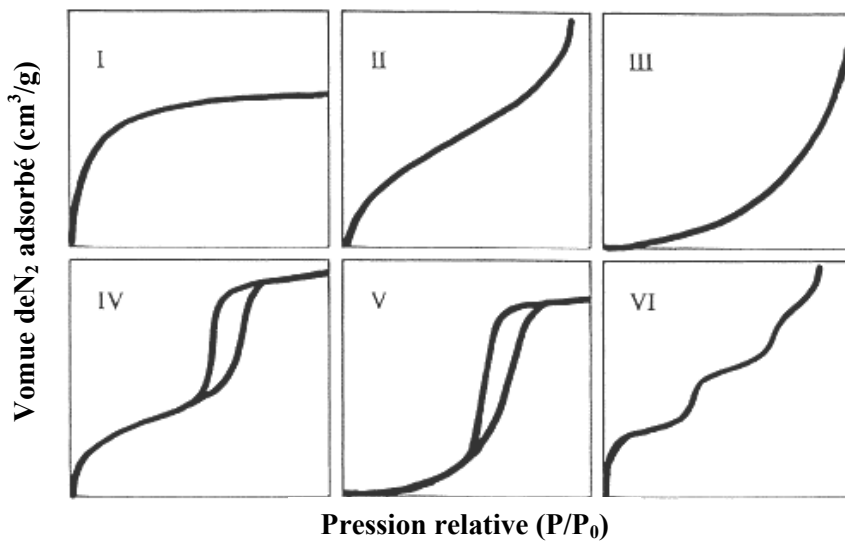
Les matériaux organiques phénoliques possèdent une densité réelle, i.e. du squelette solide, dont la valeur moyenne est proche de  $1,5 \text{ g/cm}^3$  [71]. Celle des matériaux carbonés dérivés est d'environ  $2 \text{ g/cm}^3$ . A partir de la densité apparente d'une part, et de la densité de squelette d'autre part, la porosité des gels organiques et carbonés peut être calculée par l'équation (A5). Leurs valeurs moyennes oscillent typiquement de 47 à 80%, et de 60 à 85%, respectivement. Les données de la figure 20, spécifiques aux gels de carbone, ont ainsi été obtenues par la compilation d'une centaine d'articles scientifiques [105]. La figure 20 donne les valeurs de densités apparentes les plus fréquentes, qui ont toutefois une distribution assez large, typiquement de  $10^{-2} \text{ g/cm}^3$  à  $1,4 \text{ g/cm}^3$ .



**Figure 20.** Fréquence de la densité apparente des gels de carbone (d'après les données d'environ une centaine d'articles scientifiques) [105].

La distribution de tailles de pores dans la structure des gels est aussi un paramètre essentiel. Elle s'étudie habituellement par adsorption d'azote à 77K pour les micropores et la fraction des mésopores étroits, et par porosimétrie au mercure pour la fraction supérieure des mésopores et pour les macropores (voir Annexe 1). Un volume de pores mesuré par adsorption d'azote à saturation (pression relative 0.99) qui soit inférieur au volume total de pores calculé par l'équation (A6) à partir des valeurs de densité, indique nécessairement que de la macroporosité est présente dans le gel, et que des analyses de porosimétrie au mercure peuvent être utiles.

L'adsorption d'azote concerne tant les gels organiques que carbonés. La forme des isothermes d'adsorption-désorption dépend des interactions intermoléculaires entre le gaz et la surface du solide. Ainsi, elle est extrêmement importante pour savoir à quel type de porosité l'on a affaire. Les isothermes d'adsorption (figure 21) ont été classées en six catégories par l'IUPAC [107,108].



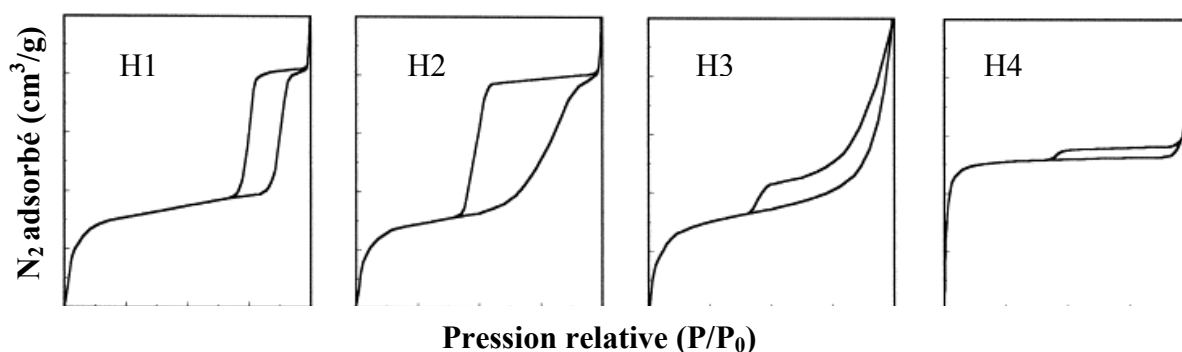
**Figure 21. Types d'isothermes d'adsorption-désorption.**

- ✓ Type I - Isotherme concave à très basse pression relative, caractéristique de matériaux essentiellement microporeux.
- ✓ Type II - Isotherme typique d'un matériau non poreux ou macroporeux.
- ✓ Type III - Isotherme d'adsorption d'un matériau non poreux ou macroporeux avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant.
- ✓ Type IV - Isotherme typique d'un matériau mésoporeux, avec une hystérésis dont l'origine est la condensation capillaire dans les mésopores.



- ✓ Type V - Isotherme liée au type IV, avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant. C'est un type rare qui ne se rencontre qu'avec quelques adsorbants particuliers.
- ✓ Type VI – Isotherme à marches, correspondant à une l'adsorption couche par couche sur une surface homogène.

Généralement, les isothermes des gels phénoliques sont soit de type I ou IV, i.e. révèlent une structure essentiellement microporeuse ou mésoporeuse [102], respectivement, soit une combinaison des types I et II (structure micro-macroporeuse) ou des types I et IV (structure micro-mésoporeuse) [5,71]. La majorité des gels phénoliques étant à la fois micro et mésoporeux, ils présentent des isothermes combinant les caractéristiques des types I et IV. Ces isothermes exhibent par conséquent des boucles d'hystérésis, qui ont aussi une classification selon leur forme (figure 22) [107,108].



**Figure 22. Types de boucles d'hystérésis.**

Type H1 – Les pores sont supposés avoir des formes et des tailles uniformes, donc ont une distribution de tailles plutôt étroite.

Type H2 – Les pores sont dits « en bouteille », en d'autres termes le corps du pore est plus large que le col qui y donne accès.

Type H3 – Les pores ont une très large distribution de tailles.

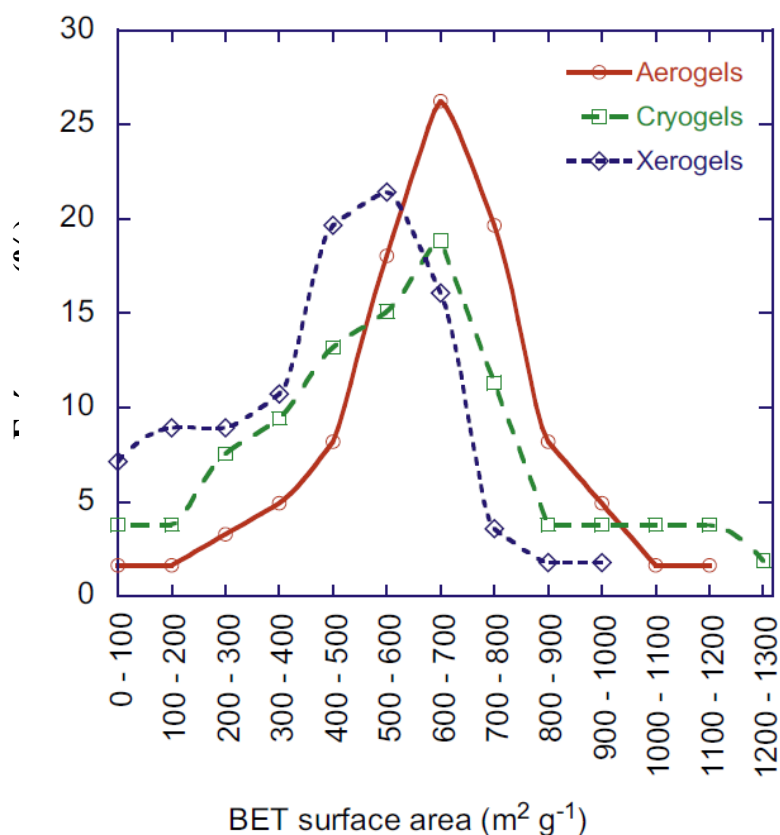
Type H4 – Les mésopores présents sont peu nombreux et leur accès est limité par des micropores.

La plupart des gels ont des boucles d'hystérésis de type H2 ou H3 et, dans certains cas, la boucle est si étroite que l'attribution des types H2 ou H3 est délicate [105]. L'hystérésis de type I est souvent trouvée pour les gels ayant une structure mésoporeuse ordonnée, i.e. dont la taille des pores est uniforme et la structure poreuse très organisée. Ces gels sont normalement

synthétisés en présence de tensioactifs qui jouent le rôle d’empreintes (templates) [101,102,109].

A partir des isothermes d’adsorption-désorption, les paramètres texturaux tels que la surface spécifique, le volume des différentes familles de pores, et la distribution de tailles de pores peuvent être déterminés (voir Annexe 1). Les gels organiques et carbonés présentent une surface spécifique élevée en lien avec l’état de division de leur porosité. Ce paramètre, en combinaison avec les volumes de micro-, méso- et macropores auxquels il est d’ailleurs corrélé, permet de proposer des applications potentielles aux matériaux considérés. Une surface développée permet de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide dont l’aire est extrêmement étendue, ce qui est par exemple très favorable pour un adsorbant.

Comme mentionné dans le chapitre précédent, chaque type de séchage produit un matériau avec différentes propriétés texturales. Une étude récente a compilé les surfaces spécifiques les plus fréquemment rencontrées dans les aérogels, cryogels et xerogels de carbone [105] (figure 23). Celles-ci, déterminées par plusieurs méthodes différentes, sont distribuées dans une large gamme variant typiquement de 10 à 1300 m<sup>2</sup>/g.



**Figure 23. Fréquence de la surface spécifique des gels de carbone (d’après les données d’environ une centaine d’articles scientifiques) [105].**

La détermination des volumes de pores et de la distribution de tailles des pores peut être faite par différentes méthodes (voir Annexe 1). Il n'existe pas une règle générale pour le choix de la meilleure méthode d'analyse. Normalement, le choix doit dépendre du type d'isotherme. La méthode DFT (Density Functional Theory) est particulièrement bien adaptée aux matériaux microporeux, donc est très utilisée lorsque les isothermes sont de type I, tandis que la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) concerne les matériaux mésoporeux, donc ceux dont les isothermes sont de type IV.

### 3.1.3 Contrôle de la porosité des gels

Les gels organiques ou carbonés présentent en général une structure tridimensionnelle à base de nodules sphériques, dont la taille et la compacité dépendent directement des conditions de synthèse. Les paramètres fondamentaux pour contrôler la texture finale sont le pH de la solution et la concentration en réactifs (précurseur et agent de réticulation) [110,111]. La structure et la densité finale des gels peuvent en effet être ajustées principalement par la combinaison de ces deux paramètres [112], et évidemment aussi par la méthode de séchage comme détaillé au Chapitre 2.

Pour des gels phénoliques, en règle générale, les pHs acides conduisent à des nodules de grande taille, et par conséquent à des gels ayant des pores plus larges et des volumes poreux plus élevés [5,6,7,71]. Les pHs alcalins donnent au contraire des matériaux moins poreux avec des pores plus étroits, voire des matériaux non poreux. Lorsque le pH est réduit, la quantité d'anions phénolates diminue, et en même temps la formation de dérivés hydroxyméthyl et les réactions de condensation sont favorisées. Les clusters obtenus sont faiblement ramifiés, la décomposition spinodale est retardée, le nombre de particules dans le gel diminue mais leur taille augmente. Ce système moins ramifié persiste probablement plus longtemps dans le régime de nucléation, conduisant à des particules plus grosses [7]. En revanche, un pH basique favorise la formation de dérivés hydroxyméthyl dans le système résorcinol – formaldéhyde, et produit des clusters très ramifiées qui, in fine, conduisent à des nodules plus petits et plus interconnectés [7].

Ainsi, le pH est un facteur essentiel lors de la préparation des gels organiques. Par exemple, les gels produits à partir de résorcinol-formaldéhyde peuvent être micro-macroporeux, micro-mésoporeux, microporeux ou non-poreux, seulement en changeant la valeur du pH initial de la solution [5].

La dilution de la fraction de solide a également un impact considérable sur la densité apparente résultante, et ainsi sur les tailles de pores. Une concentration élevée de solides dans la solution initiale donne des gels de densité élevée, avec des tailles de pores plus faibles [12]. La taille de pores et la densité ont aussi une influence sur le retrait, et donc sur les volumes poreux finaux. Lors d'un séchage, les effets de tension de surface sont minimisés lorsque la taille de particules est plus large, ce qui conduit à de faibles retraits et ainsi à de plus grandes pores et volumes de pores [6,12]. Le contraire est observé pour les gels ayant des nodules plus petits.

Le fait d'avoir deux paramètres qui contrôlent la texture poreuse est très intéressant puisque leur combinaison conduit à un grand nombre de matériaux poreux possibles, ayant des propriétés texturales différentes. Pour les gels résorcinol-formaldéhyde (RF), c'est surtout l'effet du pH qui a été étudié, la plupart des travaux publiés n'utilisant essentiellement qu'une fraction massique de résine RF de 40%. Dans ce mémoire de thèse, une étude très détaillée des aérogels de tanin-formaldéhyde (TF) préparés à différents pH et à différentes fractions massiques de résine TF a été réalisée.

### **3.1.4 Applications**

Les applications potentielles des gels sont nombreuses et couvrent plusieurs domaines différents. Ces matériaux sont utilisables notamment dans les procédés de séparation, de purification, de stockage de gaz, de catalyse, etc. Les applications peuvent être différentes selon leur nature organique ou carbonée, mais toutes requièrent un minimum de résistance mécanique. Dans ce travail, les propriétés thermiques, mécaniques et, pour les gels de carbone, de stockage électrochimique, ont été étudiés.

#### **3.1.4.1 Applications des gels organiques**

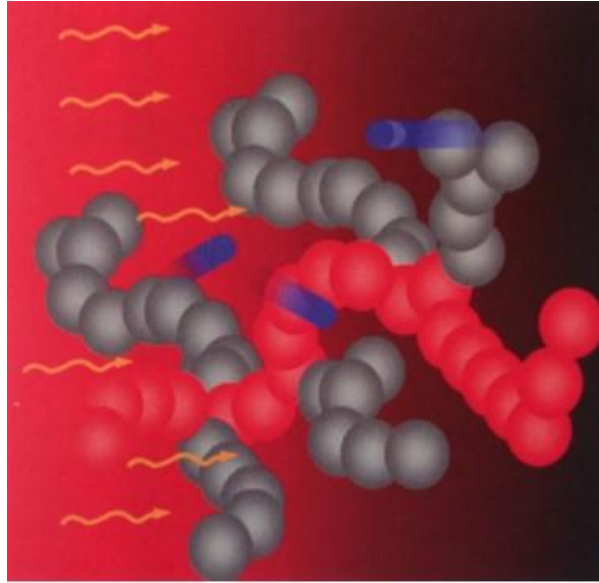
Sous leur forme organique, les gels peuvent être utilisables dans une grande variété d'applications telles que vectorisation de médicaments [8,82], isolation thermique [83,84], adsorption de composés volatils [85], isolation acoustique [86] et catalyse [113,114].

#### 3.1.4.1.1 Isolation thermique

C'est l'une des applications les plus en vue des matériaux poreux en général. Actuellement, l'un des plus performants est la mousse de polyuréthane. Ce produit est synthétisé à partir d'isocyanates coûteux et toxiques. Théoriquement, les aérogels sont encore plus indiqués pour cette application non seulement en raison de leur porosité considérable, plus de 90%, mais surtout pour leur structure poreuse particulière, hautement mésoporeuse et à base d'un réseau de nodules faisant des contacts nanométriques entre eux. Cette structure rend très difficile le transport de chaleur par conduction et convection et favorise donc l'isolation thermique. Si en plus l'aérogel est opaque à l'infrarouge, les propriétés attendues doivent être encore meilleures.

En effet, comme dans tout autre matériau poreux, le transport de chaleur dans les aérogels a lieu par conduction solide et gazeuse, et par transfert radiatif (figure 24) [10]. La convection y est négligeable compte tenu des dimensions très réduites des pores. La conduction solide dépend de la structure du réseau et de la connectivité de la phase solide. La structure nodulaire habituelle des aérogels, est très favorable à l'isolation car donnant des points de contact presque ponctuels entre les nodules. Les tailles de ces derniers ont aussi un rôle important, puisque la conduction solide est amoindrie lorsque les nodules sont plus petits. Quant à la taille des pores, elle a une influence considérable sur la conductivité gazeuse lorsqu'elle est dans la gamme 1-100 nm [115]. Ainsi, le transfert de chaleur de la phase gazeuse à l'intérieur de la structure de l'aérogel est significativement plus faible que celui du gaz libre. Quant au transfert radiatif, il dépend de l'épaisseur optique de l'aérogel et de sa transparence à l'infrarouge [10].

De manière générale, les aérogels de faibles densités devraient présenter de faibles conductivités thermiques. Toutefois, la diminution de la densité entraîne habituellement l'augmentation de la taille des pores, et par suite favorise la conductivité thermique gazeuse. Par conséquent, la production d'aérogels combinant une faible densité et des pores très étroits est encore un vrai défi [116].



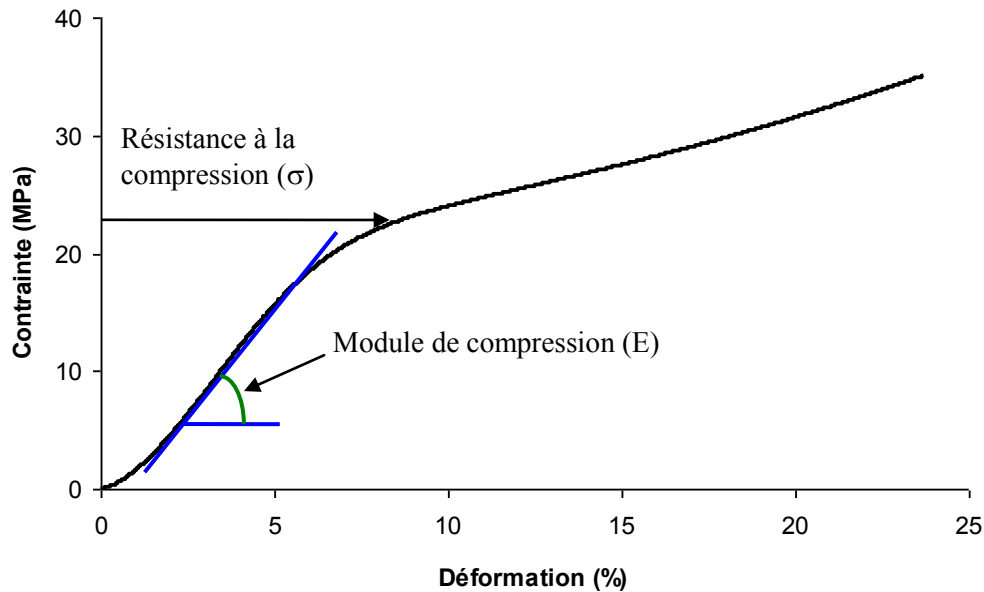
**Figure 24. Représentation du transport de chaleur dans les gels : par conduction solide (chaîne rouge), par conduction gazeuse (flèches bleues) et par transfert radiatif (flèches jaunes) [10].**

#### 3.1.4.1.2 Applications demandant de bonnes propriétés mécaniques

Tout en présentant des densités extrêmement faibles, un certain nombre de gels poreux se sont vus présenter des résistances mécaniques intéressantes [117], leur permettant d’être utilisés pour leur pouvoir isolant dans des applications aérospatiales [118] et dans la construction [119]. Ces applications exigent en effet du matériau une résistance mécanique minimale, à adapter selon les circonstances. Une caractérisation mécanique s’avère donc souvent utile.

De tels tests impliquent généralement compression, traction, torsion, flexion, voire contraintes multiaxiales [10]. Toutefois, un test de compression est souvent suffisant, qui permet la détermination du module et de la résistance à la compression.

Le module est défini comme la pente de la partie initiale, linéaire, de la courbe contrainte – déformation. Il s’agit d’un module d’élasticité, ou module d’Young, quand le matériau reprend sa forme et ses dimensions initiales après relâchement de la contrainte. Il s’agit d’un module de compression si la déformation est irréversible, alors même que la zone de la courbe considérée est bien linéaire, mais pas élastique. Le tout début de la courbe n’est jamais, lui, complètement linéaire, car il correspond à la parallélisation des faces opposées de l’échantillon entre les deux plateaux de compression. La contrainte maximale est calculée au niveau du pseudo-plateau survenant immédiatement après la région linéaire (figure 25).



**Figure 25. Courbe de compression typique de gels phénoliques.**

Le module et la résistance à la compression sont des grandeurs qui varient fortement avec la densité. Des comportements en loi de puissance, tels que ceux des équations (1) et (2) ci-dessous, ont été suggérés pour de nombreux matériaux poreux [120] ainsi que pour les aérogels [121,122 et réfs. cités]:

$$E = A \rho_b^x \quad (1)$$

$$\sigma = B \rho_b^y \quad (2)$$

où A et B sont des pré-facteurs, et x et y sont des exposants dont les valeurs dépendent de la structure poreuse. Ainsi, x est un exposant qui varie habituellement entre 2 et 4 [121]. Pour des mousses très régulières et à cellules ouvertes, il est proche de 2,0, tandis que les mousses idéales avec des cellules fermées présentent un exposant de 3,0 [121 et réfs. cités]. Concernant la résistance à la compression, l'exposant y présente des valeurs de 1,5 ; 2 et 1,36 pour les mousses à base de cellules ouvertes, de cellules fermées et de sphères creuses, respectivement [123].

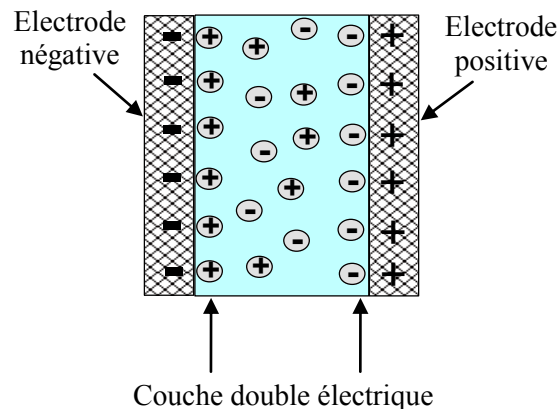
### **3.1.4.2 Applications des gels de carbone**

Les gels de carbone présentent en général des surfaces spécifiques et des porosités plus élevées que celles de leurs homologues organiques avant pyrolyse. Ces qualités sont nécessaires à plusieurs applications d'intérêt industriel telles que les adsorbants [124,125], les

supports de catalyseur [126,127], les matériaux pour électrodes de piles à combustible [128], de batteries lithium-ion [129] et de supercondensateurs [130], et les matériaux de remplissage pour colonnes HPLC [131].

#### 3.1.4.2.1 Electrodes de supercondensateurs électrochimiques à capacité de double couche

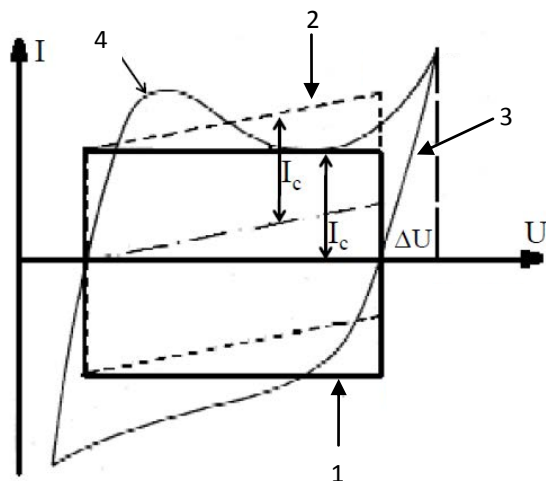
Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage d'énergie électrochimique basés sur le principe de la double-couche électrique, et présentant une capacité de stockage d'énergie modérée mais une puissance élevée [10]. Le supercondensateur est constitué de deux électrodes à base de carbone poreux imprégné d'un électrolyte, et séparées par une membrane perméable aux ions mais isolante électrique. Une double-couche électrique se développe à chaque interface électrode-électrolyte (figure 26), et la capacité augmente globalement avec la surface spécifique du carbone poreux. Les autres aspects à considérer sont la taille des pores, qui doit permettre d'accueillir les ions de l'électrolyte, et leur agencement spatial, pour faciliter le transport des ions vers la surface du carbone.



**Figure 26. Représentation schématique d'un supercondensateur.**

Un condensateur à capacité de double-couche possède un comportement idéal, c'est-à-dire purement capacitif, lorsque les courbes de voltammétrie cyclique sont de forme rectangulaire (figure 26) [132]. Si les matériaux d'électrode possèdent des propriétés redox, une pseudocapacitance, qui correspond à des réactions faradiques, peut apparaître. Une déviation de la forme rectangulaire des cycles est alors constatée avec des pics redox bien visibles. Dans ce cas, la charge accumulée dans le condensateur est fortement dépendante du potentiel de l'électrode [132].





ideal  
 avec résistance  
 avec matériau carboné  
 réactions d'oxydo-

**Figure 27. Exemples de courbes de voltammétrie cyclique [131].**

L'utilisation de carbone provenant de ressources naturelles comme le tanin pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs est très intéressante car de tels dispositifs ont des débouchés croissants dans les appareils portables et les véhicules électriques. Ainsi, la production de gels de carbone poreux pour le stockage d'énergie, ou de gels organiques pour l'isolation thermique est très innovante quand les matières premières sont d'origine renouvelable, comme le sont le tanin des écorces ou le soja. Dans ce contexte, une comparaison des précurseurs utilisés dans le présent travail a été réalisée par rapport aux précurseurs traditionnels pour la production de gels, en prenant également en compte leur toxicité et leur coût.

### 3.2 Aperçu environnemental, sanitaire et économique

Les biopolymères de soja et tanin ont été proposés en tant que précurseurs naturels, par exemple dans la production de biocarburants [133], de colles à bois [134] et d'adsorbants pour piéger des métaux tels que le plomb, le cuivre, le zinc, le cadmium et chrome [135,136]. L'intérêt pour de tels précurseurs est double, car d'une part ce sont des matériaux renouvelables, peu coûteux et écologiques, et d'autre part ils répondent à une préoccupation sociétale croissante sur les questions de durabilité [133].

La proposition de la réutilisation d'un résidu, comme les écorces, pour obtenir des produits de haute valeur ajoutée tient en effet compte des facteurs économiques, des enjeux environnementaux et de santé humaine. Il y a donc des avantages à remplacer des produits synthétiques par des matières naturels permettant de préserver la santé des ouvriers en

réduisant leur exposition à des produits toxiques, et aussi à garantir des plus-values puisque le coût des résidus est en général faible, voire négatif quand leur enlèvement ou leur destruction est onéreuse.

Par ailleurs, une attention toute particulière a été portée aux questions environnementales, avec la création d'organismes de réglementation et de lois. Ces lois limitent la quantité de rejets de substances toxiques dans l'air, dans l'eau et dans les sols, et visent à réduire l'exposition humaine à ces substances. En conséquence, il est important de considérer l'utilisation de produits autres que phénol, résorcinol et silice dans la production de gels.

Le phénol et résorcinol sont classés par l'IARC (International Agency for Research on Cancer) dans le groupe 3. Les composés classés dans ce groupe ne sont pas cancérogènes pour l'homme [137,138], néanmoins l'exposition humaine à ces composés peut causer de graves dommages à la santé. Par exemple, l'exposition de la peau au phénol cause des irritations et des nécroses. Ces dommages sont dus à la réaction du phénol avec les acides aminés contenus dans la peau [139]. D'autre part, une exposition prolongée de la peau peut provoquer des inflammations, des érythèmes et des brûlures [140]. L'inhalation faible du phénol endommage aussi les reins, le foie, les muscles et les yeux [139], tandis que l'inhalation chronique peut causer une anorexie, une perte de poids, des maux de tête, des faiblesses musculaires et des lésions hépatiques et rénales.

Le résorcinol, en cas de contact avec les yeux, peut entraîner une irritation et même produire des lésions oculaires 24 heures ou plus après le contact. La cornée peut être touchée et un traitement inadéquat peut causer une perte de vision permanente. Immédiatement après un contact direct ou après un délai plus ou moins long, ce produit peut causer une inflammation modérée de la peau. Si le contact est maintenu, une grave irritation cutanée est produite. Lorsque le résorcinol est absorbé par la peau, le système cardiovasculaire et nerveux central sont affectés. Les effets sont notamment : transpiration, soif intense, nausées, vomissements, diarrhée, agitation, douleurs abdominales, anémie, convulsions, coma, œdème pulmonaire suivie d'une pneumonie. L'inhalation peut causer une irritation des voies respiratoires conduisant à des lésions pulmonaires. A des concentrations élevées, le résorcinol peut également causer une perte de sensations [141].

Enfin, l'exposition au TEOS, précurseur classique de la silice sol-gel, à des valeurs de 250 ppm (environ 2175 mg/m<sup>3</sup>) cause une légère irritation des yeux et du nez. La sévérité de ces effets augmente avec des concentrations croissantes (jusqu'à environ 26 000 mg/m<sup>3</sup> ou

3 000 ppm) [142,143 et réfs. cités]. D'autre part, l'exposition directe à la silice est étroitement liée au développement de maladies auto-immunes telles que la sclérodémie, la polyarthrite rhumatoïde, des maladies rénales chroniques et le lupus [11 et réfs. cités].

En comparaison, le soja et le tanin sont des biopolymères non-toxiques utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Par exemple, le soja est utilisé dans la production de sauce, d'huile et de farine, et a des vertus reconnues comme source de protéines. Les protéines sont des macronutriments nécessaires pour l'homme du fait de la présence d'azote et d'acides aminés. Les protéines participent à de nombreux processus dans le corps humain sous la forme d'enzymes et d'hormones, entre autres, et également en tant que matériaux de constitution des muscles, des tissus conjonctifs, des os, des ongles et des cheveux [144 et réfs. cités]. De plus, des études basées sur des données médicales et cliniques ont montré que 25 grammes de protéines de soja par jour réduisent significativement le cholestérol total (CT) et le cholestérol LDL (lipoprotéines de basse densité) dans le sang. Ce sont les deux plus importants facteurs modifiables de risque de cardiopathies coronariennes [145].

Les tanins sont également utilisés dans la production de vin [41] et se trouvent aussi dans de nombreux fruits rouges [146], surtout dans les peaux de ces fruits. Les fruits de type baies possèdent de nombreux composés phénoliques qui sont responsables de leur couleur (anthocyanes par exemple) et de leur saveur (tanins) [147]. Au cours des dernières années, diverses études ont ciblé la caractérisation et l'utilisation de composés phénoliques bioactifs des aliments fonctionnels, comme ceux des baies, et leurs propriétés bénéfiques pour la santé humaine [85]. Ainsi, les tanins condensés de canneberge peuvent inhiber l'adhérence d'*Escherichia coli* aux cellules du tractus urinaire [148]. D'autres études indiquent que le tanin des fruits de type baies peut agir comme un nouveau type d'agent antimicrobien qui permet de contrôler les pathogènes et peut aider à surmonter les problèmes de résistance aux antibiotiques [149]. Des produits tels que le tanin et le soja peuvent donc être largement utilisés dans le contexte de durabilité.

Pour une meilleure comparaison de la toxicité des précurseurs des gels, les valeurs de LD<sub>50</sub> de chaque produit sont indiquées en tableau 3. Les niveaux de toxicité des produits nocifs peuvent être estimés par ce paramètre. Ingérée par voie orale, LD<sub>50</sub> est la dose susceptible de causer la mort de 50% d'une population animale expérimentale, comme des rats dans le cas du tableau 3. Au contraire, le tanin et la farine de soja sont des produits naturels et en plus ne sont pas toxiques.

En ce qui concerne les coûts des précurseurs, les comparaisons parlent d'elles-mêmes. Le tanin peut être de 50 à 150 fois moins cher que les autres précurseurs, tandis que pour la farine de soja ces valeurs vont de 15 à 45. Cette disproportion peut impliquer de réels intérêts économiques dans tout processus industriel.

**Tableau 3. Valeurs de LD<sub>50</sub> et prix des précurseurs des gels.**

	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	Prix/kg (€)
<b>Résorcinol</b>	301	226,00*
<b>Phénol</b>	317	79,20*
<b>TEOS</b>	6270	75,50 (1L)*
<b>Tanin</b>	-	1,50
<b>Farine de soja</b>	-	5,00**

\* Prix liés à des produits de haute pureté (pour la synthèse), tirés du catalogue Merck (VWR) 2011-2013.

\*\* Prix vérifié sur le site Bio des Hauts de France [150].

Un autre point à souligner est l'utilisation très généralisée du formaldéhyde, un aldéhyde toxique, en tant qu'agent de réticulation pour produire les réseaux tridimensionnels des gels. La diminution des quantités, ou mieux la suppression totale, de ce produit était également un objectif de ce travail.

### 3.3 Autres applications possibles

L'augmentation des activités industrielles provoque la pollution croissante de l'environnement par des composés organiques volatiles (COV) [151] ainsi que par des métaux lourds [152]. L'usage de gels de carbone pour le traitement de ces rejets est très attrayant dû à leur porosité qui est facilement ajustable pendant leur synthèse, selon le composé à adsorber.

Les COVs proviennent en grande partie des usines de raffinerie, et de l'évaporation de solvants organiques industriels ou domestiques. Une plus faible part a pour origine le durcissement de résines thermodurcissables [24] et les émissions automobiles [151]. Certains de ces COV sont toxiques ou cancérigènes pour l'homme et les animaux à certaines doses [153], et la réduction de ces composés dans l'air est essentielle pour la santé humaine.

L'adsorption de COV par des gels de carbone est aisée de par leur structure poreuse hiérarchisée, permettant une diffusion facile des vapeurs vers les micropores. Des aérogels phénoliques de carbone ont déjà été utilisés pour l'adsorption de composés tels que le

benzène, le toluène, l'o-xylène et le m-xylène [154]. D'autre part, le 1-menthol et de 2-méthoxy pyrazine ont pu être adsorbés sur des aérogels de silice [85].

Les métaux lourds représentent une partie des contaminants des sols, des eaux, des plantes et des animaux [155], principalement parce que ces métaux ne peuvent pas être dégradés ou détruits, ce qui engendre une accumulation dans les organismes vivants et par conséquent provoque de graves problèmes physiologiques. Les principales sources de contamination par les métaux lourds correspondent à la production de Cr, Cu, Pb et Hg par des activités telles que la métallurgie, l'activité minière et la galvanoplastie [156], de Cr par l'industrie du cuir [157], et de Hg, Cr et Pb par la production et l'élimination des piles et des accumulateurs [158].

Actuellement, diverses études sur le thème de l'adsorption de métaux sont disponibles dans la littérature, et l'adsorption de ces polluants par des gels est une alternative favorable à l'environnement. Une optimisation future des gels phénoliques de tanins peut les rendre efficaces pour l'absorption de COV et aussi de métaux lourds. Des perspectives encourageantes sont en effet offertes par les résultats provenant des mousses de tanin, qui sont des matériaux contenant une porosité plus grossière et macroscopique, et qui sont déjà capables d'adsorber des métaux lourds dans des solutions aqueuses [159]. D'autre part, plusieurs travaux rapportés dans la littérature concernent des gels ou des résines de tanin pour l'adsorption de divers métaux lourds [135,136]. Toutefois ces matériaux étaient peu poreux, car produits d'une manière très différente à celle présentée dans ce mémoire. La haute porosité de nos matériaux devrait donc conduire à de bien meilleures performances en adsorption.



## Partie 2.

# Résultats et discussions





Il est utile de rappeler ici que l'objectif principal de cette thèse est la préparation de gels à partir de précurseurs naturels tels que le tanin et le soja, en utilisant le moins possible de produits nocifs et coûteux. Des gels de tanin ont ainsi été préparés à partir des trois méthodes de séchage : supercritique, sous-critique (évaporatif) et lyophilisation. Le produit de chaque séchage a des caractéristiques bien spécifiques selon la méthode employée, et fait l'objet des Chapitres 4, 5 et 6, respectivement. Des aérogels de tanin-soja ont aussi été préparés.

Les gels de tanin ont été préparés selon la méthode suivante. La première étape a été la dissolution du tanin (T) dans une solution de méthanol (20% en poids) dans l'eau, sous agitation mécanique. Ensuite une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde (F) a été ajoutée en fixant un rapport massique T/F de 1,35 sur une base de matière sèche [160]. Une solution homogène de couleur brune a été obtenue, et le pH initial était d'environ 4,3. De ce mélange initial, plusieurs solutions ayant différents pHs et différentes fractions massiques TF sur une base de matière sèche, ont été produites. De la soude (NaOH) et de l'acide para-toluène sulfonique (pTSA), tous deux à l'état solide, ont été utilisés pour faire varier le pH de 2 à 10 par pas de 2 unités. L'ajout de ces solides a toujours été considéré comme négligeable, non seulement en termes de volume mais aussi en termes de masse. Ainsi, la dilution de la résine dans le gel (% massique) a été calculée comme :

$$\% = \frac{m_{\text{tanin}} + m_{\text{formaldéhyde}}}{m_{\text{tanin}} + m_{\text{formaldéhyde}} + m_{\text{eau}} + m_{\text{méthanol}}} \quad (3)$$

où m (g) représente la masse de chacun des principaux constituants purs.

Chaque solution a été versée dans un tube en verre de diamètre intérieur 1,4 cm, qui a été ensuite fermé hermétiquement et placé verticalement dans un four à 85°C pendant 5 jours. La gélification et la maturation ultérieure se sont produits au cours de cette période. Tous les gels étudiés dans ce travail sont passés par ces mêmes étapes et par ces mêmes conditions, afin d'être toujours reproductibles.

La quasi-totalité des solutions de précurseurs ont conduit à des gels. Seul l'échantillon de fraction massique 4% à pH 10 n'a pas gélifié. D'autre part, deux échantillons (4% à pH 8 et 6% à pH 10) ont gélifié seulement après avoir été retirés de l'étuve et refroidis à la température ambiante. Cette gélification s'est montrée réversible, puisque l'échantillon est redevenu liquide une fois la température ramenée à 85°C. Une étude par analyse thermique différentielle a confirmé que le point de fusion est en effet très proche de 85°C. Toutes les

autres compositions ont conduit à des gels irréversibles, en d'autres termes à des gels chimiques donc infusibles.

Tous les échantillons ont alors été retirés de leurs tubes et coupés en morceaux cylindriques (diamètre 1,4 cm, épaisseur environ 1 cm) puis séparés en trois parties. Chaque partie a été réservée pour un type de séchage différent. Pour la production d'aérogels, les gels humides ont été échangés avec de grandes quantités d'éthanol sec, tandis que pour la production de xérogels et de cryogels, le solvant utilisé a été de l'acétone. Les matériaux amenés à être lyophilisés ont encore ensuite subi un deuxième échange avec du *tert*-butanol.

Les étapes d'échange ont été effectuées dans un agitateur orbital à 80 tr/min et à 40°C pour assurer un échange efficace et plus rapide du solvant à l'intérieur de l'échantillon. Le solvant a été remplacé par du solvant sec tous les jours, et l'échange a été considéré comme complet au bout de 3 jours.

Les gels secs obtenus ont été nommés selon leur état, carboné ou organique, leur mode de séchage et leurs conditions de synthèse, avec un système de lettres et de chiffres : C pour carbone ; A, Cr et X pour Aérogel, Cryogel et Xérogel, respectivement ; T et F pour Tanin et Formaldéhyde, respectivement, et (x%-y) pour la fraction massique de résine et la valeur du pH initial, respectivement. Par exemple, ATF4%-6 est un aérogel tanin-formaldéhyde (donc organique) préparé à pH 6 avec une concentration de 4% massique en résine TF. CATF4%-6 est son homologue carboné après pyrolyse.

\*\*\*\*\*

Dans les pages suivantes, une étude complète de la production de gels à partir de tanin a été réalisée en utilisant différents pHs, différentes fractions massiques de résine, ainsi que différentes méthodes de séchage. L'analyse texturale des gels a été faite, et divers types de porosité ont été mis en évidence. La figure 28 montre les produits de chaque séchage en partant du même gel d'origine, TF6%-2, i.e. préparé avec une fraction massique de résine TF de 6% et un pH initial de 2. Visuellement, il est déjà possible de les distinguer. L'aérogel préserve mieux le volume et la porosité de départ, les cryogels présentent des fissures dues à la formation de cristaux de glace de solvant pendant la phase de congélation, et enfin le xérogel présente un retrait considérable. L'étude détaillée de chaque produit est donnée dans les chapitres suivants.



**Figure 28. Produits du séchage de la formulation TF6%-2 : (a) supercritique à CO<sub>2</sub> (aérogel) ; (b) lyophilisation (cryogel) et sous-critique (xérogel).**



## **Chapitre 4. Aérogels**



## 4.1 Optimisation de la production des aérogels

### 4.1.1 Introduction

Avant toute préparation systématique d'aérogels, une étude minutieuse de la vitesse de dépressurisation de l'autoclave sur la qualité de ces aérogels a été réalisée. Les gels de résorcinol ont été choisis pour cette étude car ils sont abondamment décrits dans la littérature et sont connus pour leur répétabilité. Les hydrogels de résorcinol-formaldéhyde (RF) sont d'ailleurs les précurseurs les plus utilisés pour la préparation d'aérogels, de cryogels et de xérogels organiques et de carbone dérivés [12]. Parmi eux, les aérogels focalisent le plus d'intérêt car ils combinent faible densité, bonne résistance mécanique et pores étroits, qui sont des caractéristiques importantes en isolation thermique, par exemple.

Le CO<sub>2</sub> est préféré à d'autres solvants pour l'obtention d'aérogels par séchage supercritique, de manière à induire un retrait très faible, ce qui conduit à des solides secs ayant environ la même morphologie et la même taille que leurs hydrogels d'origine. Toutefois, les conditions expérimentales de la production d'aérogels, telles que la vitesse de dépressurisation et le temps de contact entre le CO<sub>2</sub> et l'hydrogel, sont très importants. A taux de dilution élevé, les hydrogels sont fragiles mécaniquement, aussi une dépressurisation rapide peut-elle entraîner l'effondrement des pores à cause de la chute brutale de la pression. De plus, un temps de contact plus court que ce qui est nécessaire pour un échange complet du solvant par le CO<sub>2</sub> peut conduire à des pertes considérables de porosité, car des forces capillaires peuvent toujours se produire dans le matériau s'il reste une fraction même faible du solvant initial dans les pores.

Cependant le CO<sub>2</sub> liquide est un fluide coûteux, et un certain nombre de fluides supercritiques moins chers ont été suggérés, comme l'acétone [78,161,162], l'éthanol [80,163], le méthanol [164], l'isopropanol [165] et l'éther de pétrole [166]. Toutes ces alternatives ont d'ailleurs conduit à d'authentiques aérogels. Toutefois, l'inconvénient du séchage supercritique dans ces solvants est l'utilisation de températures bien plus élevées que ce que nécessite CO<sub>2</sub>. Parmi ces solvants, l'acétone est un fluide soluble dans l'eau et de prix considérablement inférieur à CO<sub>2</sub>, en particulier en qualité « technique », i.e. bien moins pure mais très suffisante pour un séchage.

L'impact de la vitesse de dépressurisation lors d'un séchage supercritique à l'acétone a été sommairement étudié dans une lettre au journal Carbon par Qin et Guo [162]. Ces auteurs

ont utilisé pour cela des gels résorcinol-formaldéhyde, et seules deux vitesses de dépressurisation ont été testées. Les résultats ont démontré que les différentes vitesses de dépressurisation produisent des différences de retraits, et par conséquent de porosité finale. Mais aucune étude n'a rapporté de tels effets sur le séchage supercritique au CO<sub>2</sub>, qui est pourtant de loin le plus utilisé.

Afin de vérifier ce phénomène, des échantillons RF tous identiques ont été préparés dans cette thèse et séchés dans l'acétone ou le CO<sub>2</sub>, tous deux à l'état supercritique. Des gels de faible concentration massique en résine, 5%, ont été choisis, ayant donc un taux de dilution  $D = 40,6$  tel que défini par Job et al. [71] :  $D = \text{rapport molaire eau} / (\text{résorcinol} + \text{formaldéhyde} + \text{carbonate de potassium})$ . Après échange en conditions supercritiques, le fluide (acétone ou CO<sub>2</sub>) a ensuite été libéré de l'autoclave à différents débits. Les retraits et les densités résultantes, ainsi que les surfaces spécifiques  $S_{\text{BET}}$  et les différents volumes de pores (voir Annexe 1), ont été mesurés et comparés.

#### 4.1.2 Préparation et séchage des gels à l'acétone et au CO<sub>2</sub> supercritiques

Des hydrogels de résorcinol-formaldéhyde strictement identiques ont été préparés comme suit : du résorcinol (R) a été dilué dans de l'eau distillée (W) selon un rapport massique R/W de 0,05. La solution a été ensuite mélangée avec une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde (F), de telle sorte que la stœchiométrie a été respectée, i.e., correspondant au rapport molaire R/F=0,5. Du carbonate de potassium (K) a été ajouté pour obtenir un rapport molaire R/K de 100.

Tous les réactifs ont été mélangés et agités pendant 15 min afin d'obtenir une solution homogène qui a été versée dans des tubes de 1,4 cm de diamètre immédiatement scellés, laissés d'abord 48 h à température ambiante, ensuite transférés dans une étuve chauffée à 50 °C pendant 24 heures, puis à 85 °C pendant 4 jours. Les hydrogels obtenus, transparents et rouge-orangés, ont été ensuite retirés de leur tube, coupés en parallélépipèdes de dimensions 10 x 6 x 3 mm, puis plongés dans de l'éthanol sec ou dans de l'acétone pour les séchages au CO<sub>2</sub> et à l'acétone supercritiques, respectivement.

Le séchage supercritique au CO<sub>2</sub> a été effectué dans un appareil automatique (TOUSIMIS Autosamdri 815-A). Les échantillons, découpés à des dimensions connues et précises, ont été placés dans un porte-échantillon en acier inoxydable et plongés dans la chambre de séchage partiellement remplie avec de l'éthanol absolu. Par la suite, la chambre



dont le volume est proche de  $25 \text{ cm}^3$ , a été fermée, refroidie à  $-10^\circ\text{C}$  et remplie avec du  $\text{CO}_2$  liquide pur. Au cours de cette étape, la pression dans la chambre a augmenté de 0,1 à 4,83 MPa, et l'éthanol a été remplacé par le  $\text{CO}_2$  liquide (étape de purge) pendant 5 min. Ensuite l'appareil a été arrêté pendant 15 minutes, afin de laisser l'excès de  $\text{CO}_2$  diffuser à l'intérieur de la porosité du gel et, éventuellement, remplacer l'éthanol restant dans les pores. Les étapes de remplissage et de purge ont été répétées 4 fois, en respectant une pause de 15 minutes entre ces étapes.

Les premiers essais ont été faits sans intervalle entre ces étapes, mais les aérogels obtenus ont présenté un retrait très important et un aspect assez compact. Ces caractéristiques étaient attendues puisque le processus d'échange solvant- $\text{CO}_2$  n'est pas instantané. L'échange nécessite du temps pour que le  $\text{CO}_2$  puisse diffuser dans tout le gel, et ce temps d'échange est fortement lié à l'épaisseur de l'échantillon. Une étude [167] montre ainsi que des échantillons plats d'hydrogels de silice de 1 et de 1.5 cm d'épaisseur nécessitent 1,5 et 3 heures pour échanger l'éthanol par du  $\text{CO}_2$ . Le mécanisme d'échange a été détaillé par Moses [168] pour les gels de silice initialement saturés d'acétone. Plusieurs étapes ont été décrites : (i) le  $\text{CO}_2$  est d'abord absorbé à l'interface liquide-solide ; (ii) comme le mélange  $\text{CO}_2$ -solvant est plus dense que le solvant pur, le film adsorbé plonge dans le solvant en formant des figures de diffusion digitées, enrichissant ainsi le solvant en  $\text{CO}_2$  ; (iii) les digitations disparaissent en s'enfonçant dans le solvant, alors que l'échange continue entre le mélange qui pénètre toujours plus à cœur d'une part, et la solution qui continue à s'enrichir en  $\text{CO}_2$  d'autre part.

Ainsi, un intervalle de 15 minutes a été fixé car l'épaisseur des échantillons était très faible dans ce travail (environ 3 mm), avec en conséquence un temps requis d'échange bien moindre. A la fin de tous les cycles d'échange, la température à l'intérieur de la chambre a été augmentée jusqu'à  $40^\circ\text{C}$ . Par conséquent, la pression a augmenté elle aussi jusqu'à 10,02-10,04 MPa, soit une valeur légèrement supérieure au point critique du  $\text{CO}_2$ . Cette pression finale a été maintenue pendant 10 min. Ensuite, la chambre a été dépressurisée à une vitesse contrôlée par la vanne de purge. La figure 29 montre l'hydrogel RF initial et son aérogel après extraction supercritique du solvant au  $\text{CO}_2$ .



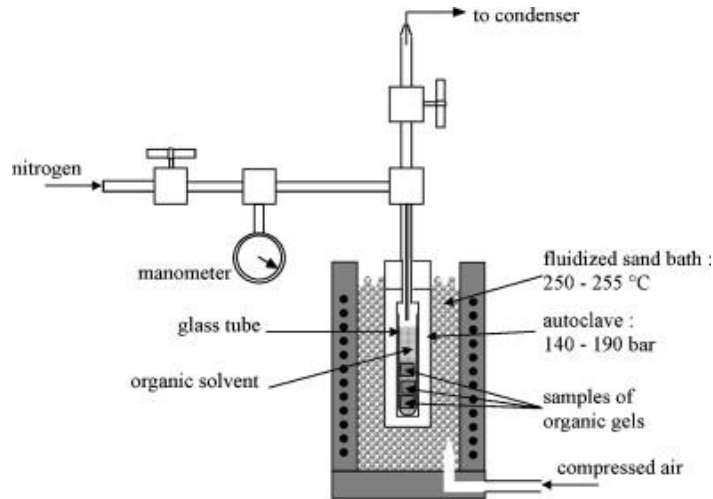
**Figure 29. Hydrogel RF et aérogel correspondant séché dans CO<sub>2</sub> supercritique.**

Le tableau 4 donne les correspondances entre position de la vanne de purge de l'autoclave, temps de dépressurisation au cours duquel la pression est passée de 10 à 0,1 MPa, et vitesse moyenne de dépressurisation du CO<sub>2</sub>.

**Tableau 4. Correspondance entre position de la vanne de purge et temps et vitesse de dépressurisation de l'autoclave de séchage supercritique au CO<sub>2</sub>.**

<b>Position de la vanne de purge (u.a.)</b>	<b>Temps de dépressurisation (min)</b>	<b>Vitesse de dépressurisation (MPa/min)</b>
0,07	473,5	0,02
0,09	20,6	0,45
0,13	6,5	1,41
0,15	4,7	1,93
0,20	2,6	3,48

Le séchage supercritique à l'acétone a pour sa part été réalisé dans un appareil construit au laboratoire, comprenant un autoclave cylindrique vertical connecté soit à l'atmosphère soit à une bouteille d'azote selon la position des vannes, et chauffé par un bain de sable fluidisé (figure 30).



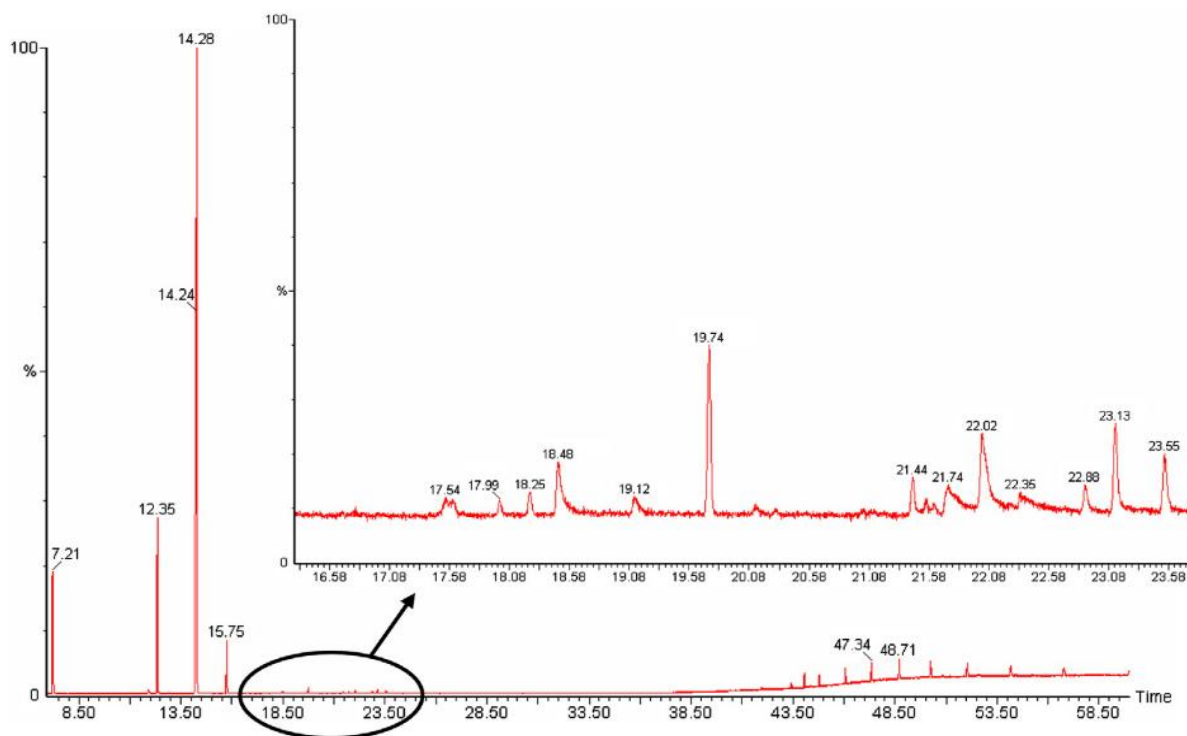
**Figure 30. Dispositif de séchage à l'acétone supercritique.**

Après leur étape d'échange avec de l'acétone, les hydrogels ont été introduits dans un tube en verre qui a été rempli partiellement avec de l'acétone de qualité technique et installé dans l'autoclave. La pression dans l'autoclave a d'abord été augmentée à environ 11 MPa à température ambiante par introduction d'azote, et ensuite le bain de sable a été chauffé à 2°C/min jusqu'à 250°C. Durant cette étape la pression a naturellement augmenté et a été ajustée à la valeur finale désirée de 14 MPa. Ces valeurs de température et de pression ont été choisies pour contourner largement le point critique de l'acétone ( $T_c = 235^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 4,7 \text{ MPa}$ ), et ont été maintenues constantes pendant 1h [163]. Ensuite, le solvant supercritique a été échangé lentement par l'azote à la même pression, à travers l'ouverture soignée et simultanée de deux vannes : l'une reliée à la bouteille d'azote et l'autre à l'extérieur. Une heure plus tard, l'échange était supposé être complet en raison du faible volume de l'autoclave (environ  $15 \text{ cm}^3$ ). Le changement de la vitesse de dépressurisation a été testé lors de plusieurs expériences identiques, entre les valeurs extrêmes de 0,08 MPa/min et 14 MPa/min. Une fois la pression atmosphérique atteinte, le bain de sable a été refroidi jusqu'à température ambiante. L'autoclave a enfin été démonté et les échantillons analysés.

#### 4.1.3 Pureté du gel

Le séchage supercritique au  $\text{CO}_2$  a été réalisé à température modérée ( $40^\circ\text{C}$ ), si bien qu'aucune modification chimique du gel n'était attendue. En revanche, le séchage à l'acétone a été fait à  $250^\circ\text{C}$ , et des réactions de dégradation/décomposition du gel organique ont donc pu se produire. Afin de vérifier cette hypothèse, l'acétone évacué de l'autoclave lors de l'échange avec l'azote a été récupéré et analysé par chromatographie en phase gazeuse

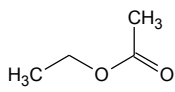
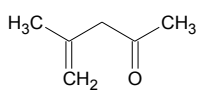
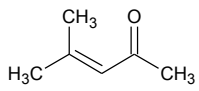
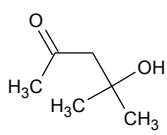
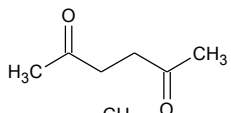
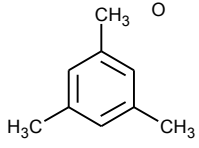
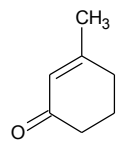
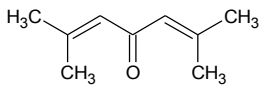
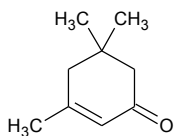
couplée spectrométrie de masse (GC-MS). Le spectre de GC-MS est présenté en figure 31, et la liste des composés correspondant aux principaux pics sont donnés dans le tableau 5.



**Figure 31. Spectre GC-MS du solvant condensé à la sortie de l'autoclave de séchage supercritique à l'acétone.**

L'analyse du solvant condensé de tous les échantillons séchés à l'acétone à différentes vitesses de dépressurisation a été faite, et les résultats ont été similaires entre eux. Un seul composé aromatique, le mésitylène, a été trouvé en faible quantité, ce qui suggère que la composition du gel de résorcinol-formaldéhyde n'a été que très légèrement altérée au cours du séchage. Cependant, plusieurs composés dérivés de l'acétone ont été mis en évidence, qui ont pu éventuellement contaminer le gel et rester piégés dans la porosité. En effet, l'acétone a complètement disparu du système en réagissant spontanément avec lui-même et/ou avec le gel. En comparaison, lorsque du CO<sub>2</sub> est utilisé pour le séchage supercritique, celui-ci devrait toujours diffuser aisément dans l'échantillon et être libéré à la fin du processus. Par conséquent, les matériaux qui nécessitent une haute pureté devraient être séchés au CO<sub>2</sub> plutôt qu'à l'acétone.

**Tableau 5. Liste des molécules détectées par GS-MS, et correspondant aux pics de la figure 31.**

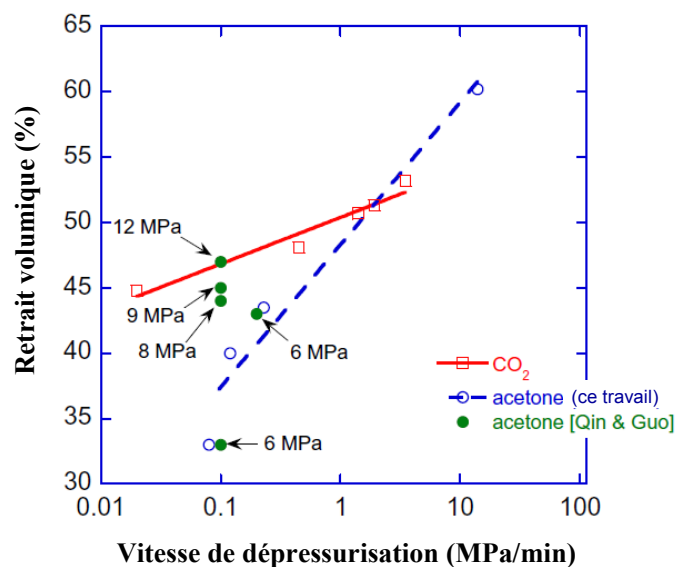
Pic (min)	Molécule	Formule	Structure
7,21	Acétate d'éthyle	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	
12,35	4-méthyl-4-pentène-2-one	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	
14,28	4-méthyl-3-pentène-2-one	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	
15,75	Diacétone alcool	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
18,48	2,5-Hexandione	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
19,74	1,3,5-triméthylbenzène (Mésitylène)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	
22,02	3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (Méthylocyclohexénone)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	
23,13	2,6-diméthyl-2,5-heptadiène-4-one (Diisopropylidène acétone)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	
23,55	3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-one	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	

#### 4.1.4 Paramètres texturaux des aérogels

Les échantillons séchés au CO<sub>2</sub> étaient tous monolithiques et transparents. En revanche, ceux qui ont été séchés à l'acétone étaient plus sombres mais non fissurés tant que l'acétone a été dépressurisée lentement. A vitesse de dépressurisation plus élevée, ces aérogels étaient tous noirs et parfois fissurés. L'effet de la vitesse de dépressurisation sur le retrait est montré en figure 32. Le retrait volumique a été calculé à partir des retraits linéaires mesurés selon chaque axe des échantillons parallélépipédiques. Les retraits linéaires ( $\alpha$ ),

variant en général de 12,5% à 26%, ont été mesurés avec une précision de 0,01 mm ce qui, en vertu de l'équation (4), conduit à des retraits volumiques ( $\beta$ ) dans la gamme 30-60%.

$$\beta = 3\alpha - 3\alpha^2 + \alpha^3 \quad (4)$$



**Figure 32. Impact de la vitesse de dépressurisation du CO<sub>2</sub> et de l'acétone sur le retrait volumique des aérogels, et comparaison avec les résultats de Qin et Guo [8].**

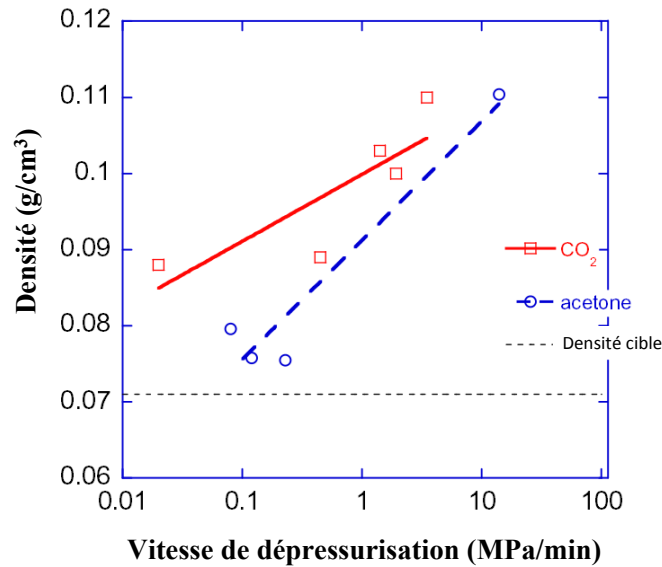
Dans les deux cas étudiés, l'augmentation de la vitesse de dépressurisation produit un retrait volumique croissant et par conséquent des pertes de porosité et des densités plus élevées. La figure 32 montre qu'à de faibles vitesses de dépressurisation (inférieures à 2 MPa/min) le séchage à l'acétone conduit à des retraits plus faibles qu'avec CO<sub>2</sub>.

Les données expérimentales de Qin et Guo [162] ont été ajoutées à la figure 32. Ces données ont été obtenues avec de l'acétone supercritique à une température identique (250°C) mais à différentes pressions initiales dans l'autoclave (6 et 12 MPa). Les résultats obtenus à 6 MPa sont en accord avec ceux de cette thèse, pour lesquels les essais avaient pourtant été réalisés à 14 MPa. Toutefois une comparaison directe ne peut pas être faite, car Qin et Guo ont utilisé un gel ayant une plus grande dilution ( $D = 62, 8$ ). Leur travail a néanmoins démontré que des pressions plus élevées entraînent des retraits plus importants.

La densité apparente est donnée pour chaque échantillon en fonction de la vitesse de dépressurisation en figure 33. Ces résultats peuvent être comparés à la densité calculée théorique à retrait nul,  $\rho_0$ , donnée par l'équation (5):

$$\rho_0 = \frac{m_d}{V_d + V_w} \quad (5)$$

où  $m_d$  est la masse de matière sèche, et  $V_d$  et  $V_w$  sont les volumes de matière sèche et d'eau dans l'hydrogel initial, respectivement. La densité calculée à retrait nul est  $\rho_0 \approx 0,071 \text{ g/cm}^3$ .



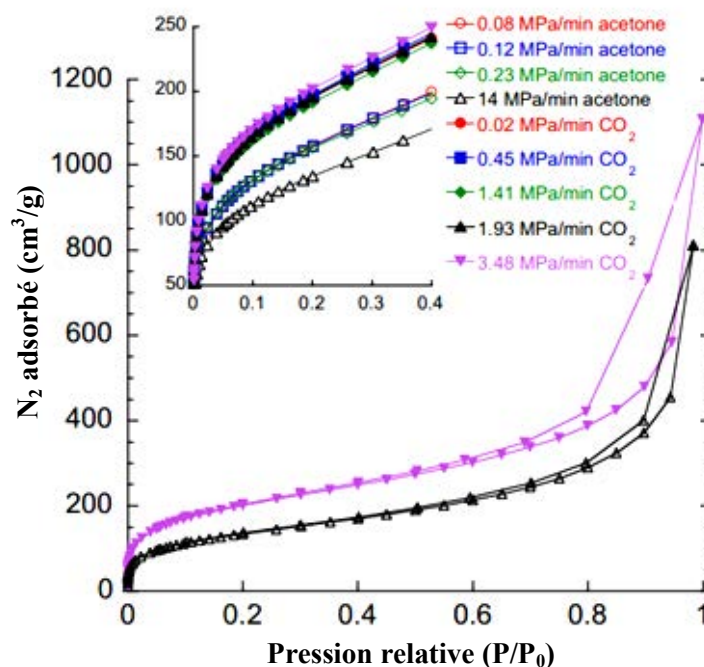
**Figure 33. Effet de la vitesse de dépressurisation sur la densité apparente des aérogels résultants. La ligne pointillée indique la densité théorique si le retrait volumique était nul.**

Ainsi, le séchage à l'acétone est avantageux puisque les aérogels obtenus à de faibles vitesses de dépressurisation présentent des densités plus faibles que celles obtenues au CO<sub>2</sub>. Un tel résultat n'avait jamais été rapporté auparavant. En outre, pour effectuer le processus de séchage, la quantité d'acétone était très faible, inférieure à 4 g, par rapport aux 2000 g requis dans le cas du CO<sub>2</sub>. Ces quantités correspondent à 0,004 et 4 € par séchage, respectivement. Ainsi, le séchage à l'acétone supercritique est 1000 fois moins cher qu'avec CO<sub>2</sub> lorsque tous les autres coûts tels que l'énergie, la main d'œuvre, les installations et les équipements sont fixés. Toutefois, le séchage au CO<sub>2</sub> supercritique reste intéressant à plusieurs points de vue.

Premièrement, le processus est plus rapide que dans l'acétone, ce qui permet de faire plusieurs séchages par jour en raison de la faible température impliquée. Au contraire, l'acétone nécessite à la fois de longues étapes de chauffage et de refroidissement de l'autoclave, ce qui nécessite plusieurs heures de sorte que seul un essai par jour est possible. Le contrôle de la vitesse de dépressurisation est également beaucoup plus facile avec du séchage au CO<sub>2</sub> car leurs autoclaves de séchage sont, en général, des systèmes automatiques commerciaux. En plus, le séchage à l'acétone demande l'utilisation de vannes haute pression, difficilement contrôlées avec précision, et le flux de gaz utilisé pour remplacer l'acétone a tendance à diminuer lorsque la pression dans l'autoclave diminue. Un troisième argument en

faveur du CO<sub>2</sub> est lié aux pentes des droites données dans la figure 32 et la figure 31, qui sont plus faibles dans le cas du CO<sub>2</sub> supercritique. Cette remarque suggère que le retrait et la densité finale sont moins sensibles à la vitesse de dépressurisation lorsque le CO<sub>2</sub> est utilisé, et par conséquent le processus est plus facilement reproductible.

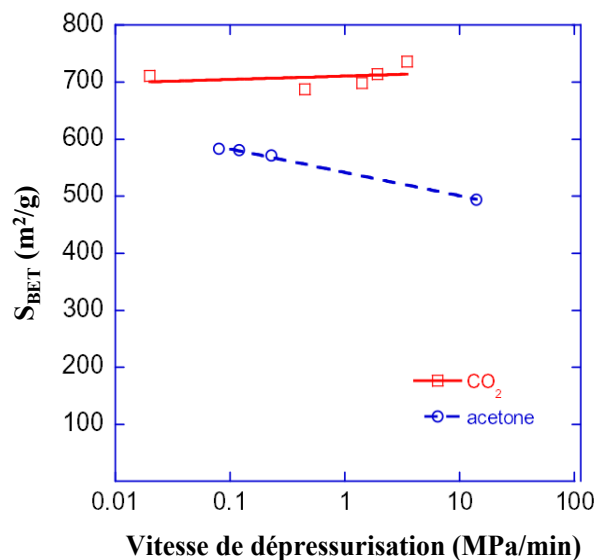
Tous les aérogels résorcinol-formaldéhyde obtenus par l'un et l'autre type de séchage ont été analysés par adsorption d'azote (voir Annexe 1 pour les détails de la technique). Seules les isothermes des échantillons séchés aux plus hautes vitesses de dépressurisation : 14 MPa/min à l'acétone, et 3,48 MPa/min au CO<sub>2</sub>, sont présentées en figure 34, car toutes les autres isothermes ont été assez similaires, à l'exception de leur partie à basse pression relative. Ainsi, un agrandissement de cette partie est donné sous forme d'encart dans la figure 34. Les isothermes peuvent se décrire par une combinaison des types I et IV indiquant la présence de micropores et de mésopores. Les boucles d'hystérésis, du type H3, suggèrent une large distribution de taille de mésopores, confirmée par le calcul (voir plus bas). De plus grandes quantités d'azote adsorbé à basse pression relative ont toujours été trouvées pour les aérogels séchés au CO<sub>2</sub>, ce qui suggère que leurs volumes de micropores sont toujours supérieurs à ceux donnés par l'acétone, et ce, quelle que soit la vitesse de dépressurisation.



**Figure 34. Isothermes (complètes) d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons préparés aux plus hautes vitesses de dépressurisation, et zoom sur les basses pressions relatives pour toutes les vitesses de dépressurisation.**



A partir de ces isothermes, les surfaces spécifiques et les volumes de pores ont été déterminés. Les gammes de valeurs diffèrent selon la nature du fluide supercritique et la vitesse de dépressurisation. Les surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) présentées en figure 35 confirment ce point. Comme déjà observé pour la densité apparente et le retrait volumique, la vitesse de dépressurisation a l'effet le plus faible pour les matériaux séchés au  $\text{CO}_2$  supercritique. En revanche, l'augmentation de la vitesse de dépressurisation provoque une diminution remarquable des valeurs de surface spécifique lorsque l'acétone est utilisée, tandis que pour le  $\text{CO}_2$  les changements sont très faibles.

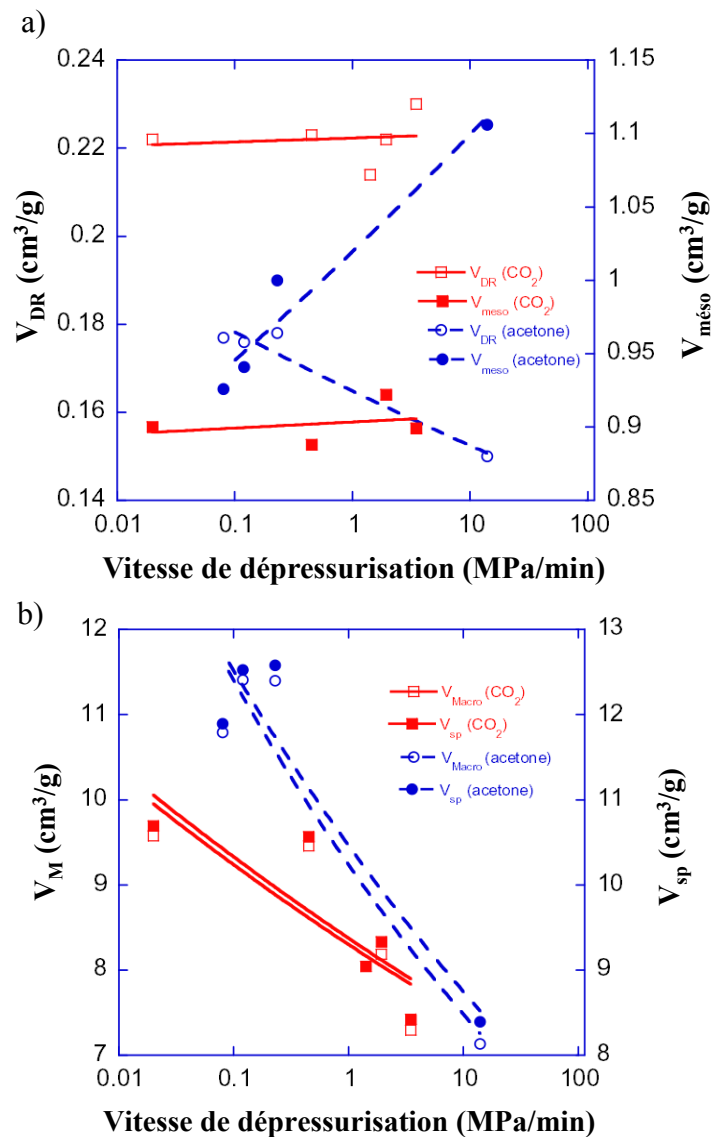


**Figure 35. Surfaces BET en fonction de la vitesse de dépressurisation pour les deux méthodes de séchage.**

Les matériaux séchés au  $\text{CO}_2$  ont présenté des surfaces spécifiques toujours plus élevées, environ 20% plus grande dans la majorité des cas, malgré des densités apparentes plus élevées. Ainsi, l'obtention de grandes surfaces est beaucoup plus facile lorsque le séchage au  $\text{CO}_2$  supercritique est utilisé, et surtout à de hautes vitesses de dépressurisation.

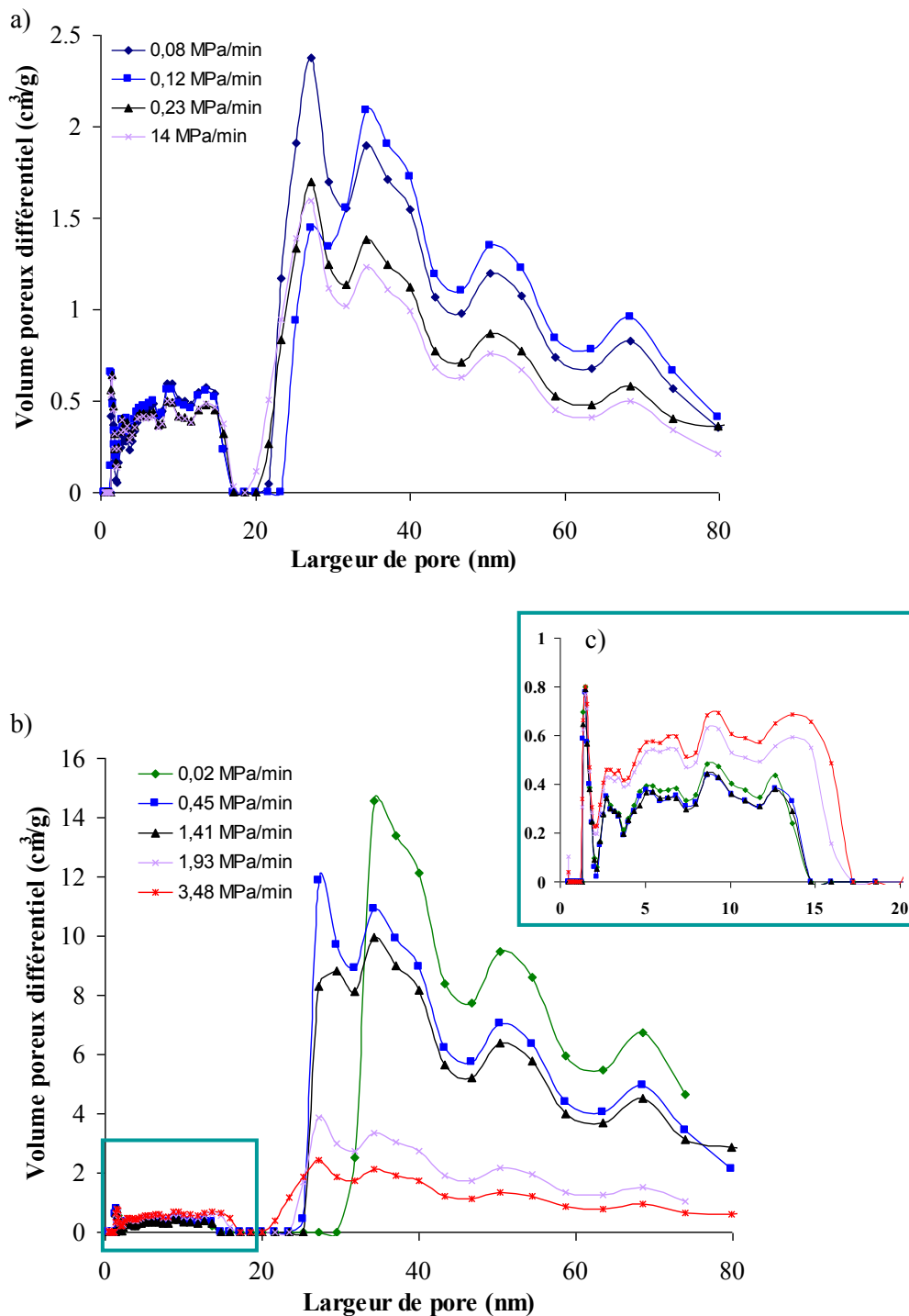
Les volumes de micropores,  $V_{\text{DR}}$ , et de mésopores,  $V_{\text{meso}}$ , sont représentés en fonction de la vitesse de dépressurisation en figure 36(a). Comme prévu, les mêmes tendances que pour la surface spécifique ont été observées pour  $V_{\text{DR}}$  et  $V_{\text{meso}}$  dans le cas du séchage au  $\text{CO}_2$ . Par contre, les volumes de mésopores produits avec l'acétone supercritique ont largement augmenté avec la vitesse de dépressurisation. Ce résultat est plutôt inattendu, en particulier lorsque l'on considère les volumes de macropores,  $V_{\text{M}}$ , et les volumes poreux totaux,  $V_{\text{sp}}$ , en fonction de la vitesse de dépressurisation en figure 36(b).  $V_{\text{M}}$  et  $V_{\text{sp}}$  tous deux diminuent quand la vitesse augmente, et la figure 36(b) ressemble beaucoup à la figure 33 retournée. Par conséquent, on peut en déduire que la majeure partie de la porosité de ces aérogels correspond

à des macropores, ce qui est aussi suggéré par le fait que les valeurs de  $V_M$  sont, en général, autour de 90% de celles des volumes poreux totaux.



**Figure 36. Volumes de pores en fonction de la vitesse de dépressurisation pour les deux méthodes de séchage : (a) micro ( $V_{DR}$ ) et mésopores ( $V_m$ ) ; (b) macro ( $V_M$ ) et volumes totaux ( $V_{sp}$ ).**

A partir des isothermes de la figure 34, les distributions de taille de pores ont été calculées par la méthode BJH et sont données en figure 37 pour les deux méthodes de séchage utilisées. Toutes les courbes ont présenté de larges distributions de tailles de pores en accord avec les boucles d'hystérésis de type H3 de leurs isothermes.



**Figure 37. Distributions de tailles de pores : (a) aérogels séchés à l'acétone ; (b) aérogels séchés au CO<sub>2</sub> ; (c) zoom de la Fig. 9(b) pour les tailles de pores < 20 nm.**

Les courbes des aérogels séchés à l'acétone (figure 37 (a)) ont présenté les mêmes pics pour toutes les vitesses de dépressurisation, mais avec différentes intensités, selon les cas. Ainsi, dans la région des pores inférieurs à 20 nm, les intensités étaient similaires tandis qu'aux tailles de pores plus larges, l'intensité diminuait avec la vitesse de dépressurisation. Les pics des distributions de tailles de pores des aérogels séchés au CO<sub>2</sub> (figure 37 (b)) ont

aussi présenté une tendance à baisser quand la vitesse augmentait. Ces résultats sont en accord avec les variations de volumes poreux déjà commentés plus haut.

#### 4.1.5 Conclusions

Dans ce travail, l'existence d'un effet de la vitesse à laquelle l'autoclave de séchage supercritique est dépressurisé a été clairement démontrée. Cette conclusion s'applique surtout au séchage à l'acétone, le séchage au CO<sub>2</sub> étant moins sensible à ce paramètre.

Pour le séchage à l'acétone, les vitesses de dépressurisation inférieures à 2 MPa/min conduisent à des retraits volumiques plus faibles malgré la plus haute température utilisée. Le séchage supercritique à l'acétone est donc un procédé avantageux, d'autant qu'il revient 1000 fois moins cher. Néanmoins, l'utilisation du CO<sub>2</sub> dans un système automatisé commercial est plus facile à contrôler, plus rapide, et doit être préférée lorsque qu'une grande pureté du gel final est requise. En effet, le CO<sub>2</sub> est un fluide de haute pureté utilisé à 40°C seulement, tandis que l'acétone se décompose à 250°C en donnant plusieurs produits qui peuvent rester partiellement piégés dans la porosité des aérogels secs.

Le séchage supercritique au CO<sub>2</sub> conserve mieux la structure microporeuse du gel de départ, et en conséquence de grandes surfaces spécifiques sont obtenues. L'impact des vitesses de dépressurisation sur les tous les paramètres étudiés reste assez modéré. En revanche, le séchage à l'acétone supercritique est très sensible à la vitesse de dépressurisation, dont la valeur la plus élevée correspond à la plus grande perte de porosité. La structure poreuse perd alors beaucoup de ses caractéristiques initiales et des paramètres tels que les volumes de pores et la surface spécifique sont remarquablement plus faibles que ceux trouvés par séchage au CO<sub>2</sub>.

Ainsi, afin d'éviter la dégradation des hydrogels initiaux et de maintenir autant que possible leur porosité initiale, tous les aérogels des pages suivantes ont été obtenus par séchage au CO<sub>2</sub> supercritique. La procédure indiquée en début de chapitre a été utilisée, mais le temps d'attente entre les étapes de remplissage de la chambre et de purge a été fixé à 1 heure, car des échantillons plus grands que lors des essais, typiquement des cylindres de diamètres inférieurs ou égaux à 1,4 cm, ont été étudiés.

## 4.2 Aérogels de tanin-formaldéhyde : impact du pH et de la fraction massique de résine sur la structure poreuse

La connaissance de la texture finale des aérogels est essentielle pour proposer des applications adéquates à ces matériaux. Comme expliqué dans le Chapitre 3, la texture poreuse est très dépendante de paramètres de préparation tels que le pH, la fraction massique et, comme vu précédemment, la méthode de séchage.

Les solutions très diluées induisent des volumes de pores a priori élevés. Toutefois, la faible fraction volumique de solide entraîne une structure très peu rigide, sujette à un retrait important pendant le séchage. Par conséquent une grande partie de la porosité peut être facilement perdue. Ainsi, les gels moins dilués devraient être préférés, ayant une porosité initialement plus faible mais dont la majeure partie peut être maintenue après le séchage simplement parce que la structure solide est plus rigide. Cette résistance est un paramètre directement lié à la porosité, qui peut aussi être contrôlée par la dilution et le pH de départ. Cependant, à l'extrême, des gels très concentrés seront très rigides mais également très peu poreux.

Pour toutes ces raisons, il doit exister un optimum pour chacun des paramètres expérimentaux, lorsqu'une haute porosité et une résistance mécanique élevée sont simultanément requises pour la même application. Dans ce contexte, la construction d'un diagramme de phase, dans lequel différentes fractions massiques de solide et différents pHs sont combinés, est importante pour obtenir des informations sur la texture poreuse des gels de tanin.

### 4.2.1 Diagramme de phase des hydrogels de tanin

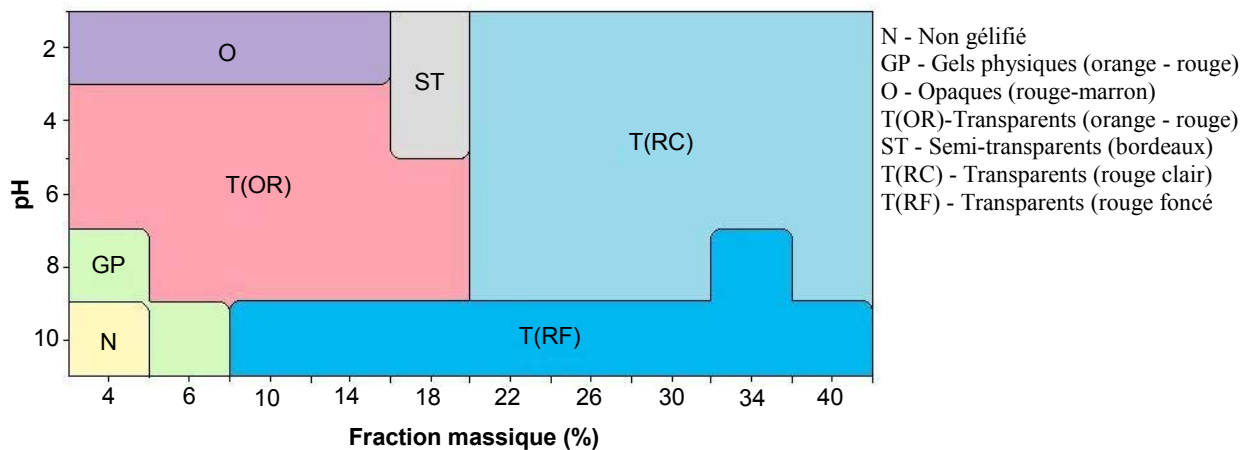
Un petit morceau de chaque gel tanin-formaldéhyde, qui n'a pas été soumis à échange de solvant, a été coupé en tranches fines ( $< 1$  mm) dont l'aspect de transmission de la lumière a été inspecté visuellement. L'analyse minutieuse de chaque gel a permis une claire différenciation en fonction de leur aspect. Il faut souligner que des tentatives d'analyse quantitative, notamment avec un spectromètre UV-visible, n'ont pas abouti.

Cette analyse a donc restée visuelle et, quoique subjective, a été importante car un vrai gel préparé à partir du procédé sol-gel en utilisant des précurseurs phénoliques conduit normalement à une structure homogène. Toutefois, la précipitation du polymère est également possible et la séparation entre gélification et précipitation n'est pas toujours facile, ainsi

certaines conditions expérimentales peuvent conduire à une combinaison de ces deux possibilités.

D'une manière générale, on a affaire à un précipité lorsqu'un solide se dépose au fond du tube en laissant une solution claire au-dessus de lui. Ceci n'a jamais été observé avec les formulations TF, quel que soient les conditions. Au contraire, on a affaire à un gel lorsque la totalité du volume de la solution initiale se transforme en solide, avec possibilité cependant qu'un léger retrait se produise.

La structure d'un gel est constituée de nodules homogènes de très petites dimensions (habituellement de quelques nm à quelques dizaines de nm de diamètre, à quelques exceptions près, voir Chapitre 6). En revanche les précipités sont constitués de particules qui peuvent être très grandes, avec une très large distribution de tailles. De telles différences sont susceptibles d'affecter la transmission de la lumière des échantillons. La figure 38 montre le classement visuel de tous les hydrogels en fonction de leur aspect.



**Figure 38. Diagramme de phases basé sur l'apparence des hydrogels.**

Les deux caractéristiques visuelles les plus remarquables dans la différenciation des échantillons sont la transparence et la couleur. La transparence peut être associée à la structure de l'aérogel. Emmerling et al. [169] ont montré qu'en présence de grands nodules, et par conséquent de grands clusters, la transparence du matériau final est atténuée. La région "opaque" du diagramme dans laquelle le rapport massique est faible, inférieur à 16%, et le pH très acide (2), semble corroborer ce fait car les aérogels préparés à bas pH sont connus pour présenter de plus grands nodules [5,160], ce qui entraîne de plus grands clusters. En augmentant le pH et la concentration de solides de la solution, la taille des nodules des aérogels devrait diminuer, ce qui devrait conduire à une plus grande transparence de la

matière. Ce phénomène est démontré dans les autres parties du diagramme, un pH plus élevé et/ou une concentration de solide plus élevée conduit toujours à des gels plus transparents.

Le deuxième paramètre étudié était la couleur des gels. Tous les échantillons ont présenté une couleur globalement rouge, variant toutefois d'un brun rougeâtre à pH acide à rouge foncé à pH alcalin, en passant par bordeaux ou rouge-orangé à pH intermédiaire. Ces changements sont étroitement liés à la présence de quinones, qui sont produites par l'oxydation des composés phénoliques. Leur couleur varie du jaune pâle à l'orange, au rouge, au violet et au brun jusqu'à presque noir [170]. A pH alcalin les quinones présentent une couleur plus foncée, alors qu'à pH acide, elles présentent une couleur plutôt rouge [170]. De cette manière, les quinones sont plus facilement mises en évidence à haute concentration de solides et à un pH élevé, en accord avec la figure 38.

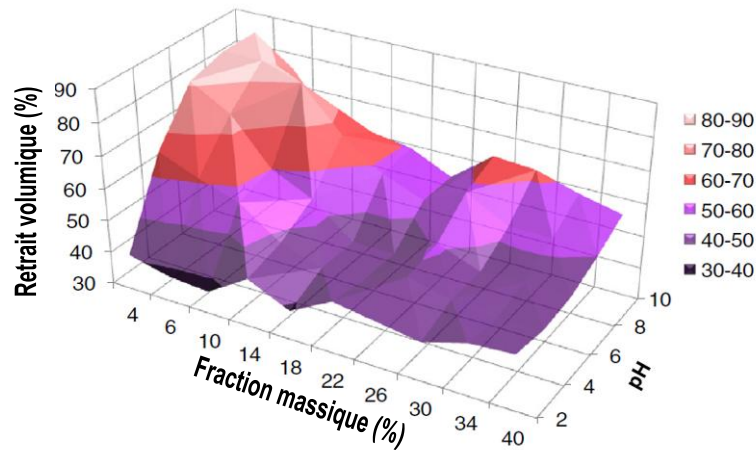
En conséquence, l'intensité de la couleur est renforcée par l'augmentation de la concentration en solide TF. Tous les échantillons contenant une fraction massique supérieure à 18% ont été transparents, mais beaucoup plus sombres que ceux préparés à une concentration inférieure. A des pH élevés et à de hautes concentrations de solides, les gels étaient très sombres mais sont restés transparents. Les échantillons les plus sombres ont tous été obtenus à pH 10, sauf les gels physiques. Ces derniers, le TF4%-8 et le TF6%-10 étaient orange - rouge, mais transparent et opaque, respectivement.

L'effet combiné d'une fraction massique et d'un pH croissants dans la solution initiale a donné des hydrogels plus sombres, mais aussi plus rigides. En effet, et en règle générale, les aérogels phénoliques préparés à pH plus élevé ont des pores plus petits [5,7,160]. Les concentrations élevées de solides conduisent à une porosité plus faible [71] et par conséquent, les gels présentent de meilleures propriétés mécaniques.

#### **4.2.2 Analyse de la texture poreuse**

Les propriétés texturales de tous les échantillons ont été étudiées. Le retrait volumique des hydrogels soumis à un séchage supercritique au CO<sub>2</sub> est donné dans la figure 39. Le retrait le plus important a été pour les échantillons les plus dilués, 4% et 6%, à pH 6 et 8. Ce fait est lié à la plus faible résistance mécanique logiquement attendue à des dilutions plus élevées (voir la discussion correspondante en Chapitre 5). En outre, un pH plus élevé correspond à des gels ayant de plus petits nodules et des pores plus étroits, et pour ceux-ci un échange de solvant est moins efficace. Ainsi, en supposant que l'éthanol n'ait pas été complètement

remplacé par le CO<sub>2</sub> liquide à l'intérieur de l'échantillon, les forces capillaires résiduelles ont pu produire un retrait supplémentaire. Ce phénomène est encore favorisé par le faible diamètre des pores [71].



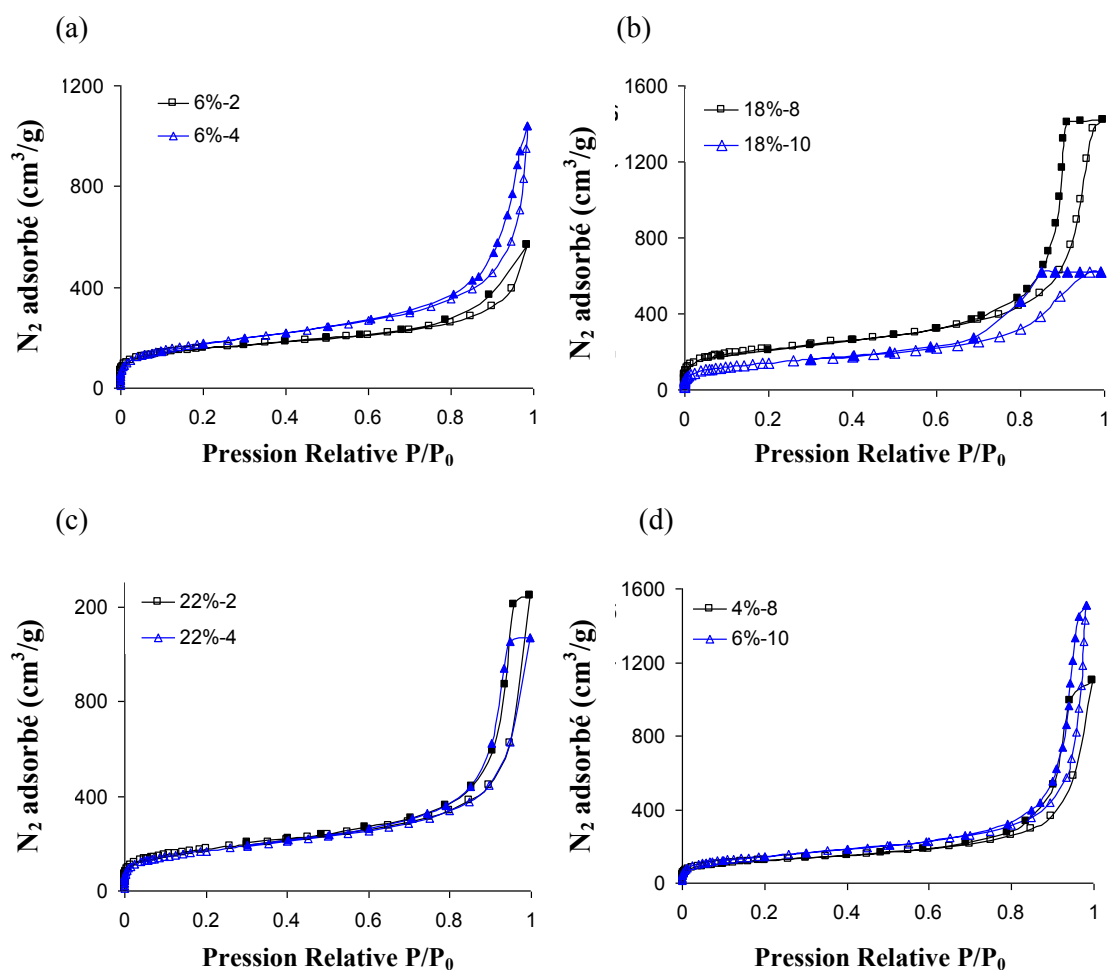
**Figure 39. Retrait volumique des aérogels en fonction de leurs paramètres de synthèse.**

La figure 39 montre que les retraits volumiques varient très largement, de 37 à 87%, correspondant à des retraits linéaires allant de 14 à 49%, respectivement [171]. Des valeurs de retraits élevées ne sont pas rares dans la littérature. Par exemple, des retraits systématiquement supérieurs à 75% ont été constatés pour les aérogels dérivés d'un autre biopolymère naturel, la cellulose [18].

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la figure 40 pour quelques aérogels. Toutes les isothermes sont une combinaison des types I et IV (micro-mésopores) [5,71], néanmoins la forme de la boucle d'hystérésis est modifiée en fonction de la formulation initiale du gel.

Ainsi, des boucles d'hystérésis du type H3 ont été observées pour les gels préparés avec de faibles concentrations de réactifs (entre 4 et 18%) et des pH initiaux compris entre 2 et 6. La figure 40 (a) montre les isothermes des échantillons ATF6%-2 et ATF6%-4 prises comme exemples. La détermination de  $V_{0,95}$  et de  $V_{meso}$  n'est pas très précise pour ces échantillons, à cause de l'absence de saturation aux hautes pressions relatives, même si une inflexion a pu être détectée. Ces échantillons ont également présenté la fraction plus élevée de macropores, entre 68 et 97%. Cependant, les tendances sont claires lorsque le pH a été changé, et peuvent être observées directement à partir des isothermes et surtout du tableau 6: le volume de mésopores augmente avec le pH.





**Figure 40. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (symboles vides et pleins, respectivement) des aérogels : (a) ATF6%-2, ATF6-4% ; (b) ATF18%-8, ATF18-10% ; (c) ATF22%-2, ATF22%-4 et (d) ATF4%-8 et ATF6%-10.**

D'autre part, les gels chimiques à pHs alcalins (8 et 10) et aussi à hautes fractions massiques, entre 34% et 40% quel que soit le pH, ont produit des boucles d'hystérésis de type H2 et quelques exemples sont donnés dans la figure 40(b).

Les isothermes des échantillons préparés à des concentrations de solides intermédiaires (22-30%) entre pH 2 et pH 6 sont similaires, et le type d'hystérésis est difficile à préciser car la boucle est très étroite, comme on le voit dans la figure 40(c). En outre, ces aérogels ont une fraction significative de macropores, de 45 à 65%, et leurs volumes de micro- et mésopores ne varient pas trop pour un pH déterminé (voir tableau 6).

Les gels thermoréversibles, figure 40(d), ont aussi présenté le même type d'isothermes. Leurs pourcentages de volumes de macro- (45%) et de mésopores (84%) ont été similaires et proches de quelques gels chimiques, ce qui confirme les caractéristiques poreuses assez semblables entre les deux types de gels. Il a été supposé dans la littérature que les gels

chimiques présentent, en général, des structures poreuses plus développées que les gels physiques [8]. Dans le cas présent, les aérogels de tanin gélifiés physiquement ont également présenté une structure mésoporeuse très développée.

**Tableau 6. Propriétés texturales de tous les aérogels : densité apparente  $\rho_b$  (g/cm<sup>3</sup>), volume total de pore  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g), et volumes de micropores  $V_{DR}$  (cm<sup>3</sup>/g), de mésopores  $V_{meso}$ (cm<sup>3</sup>/g) et de macropores  $V_{macro}$  (cm<sup>3</sup>/g).**

pH		Fraction massique (%)									
		4	6	10	14	18	22	26	30	34	40
2	$\rho_b$	0,05	0,07	0,09	0,15	0,18	0,31	0,28	0,31	0,39	0,49
	$V_p$	21,51	14,08	10,60	5,90	4,92	2,49	2,82	2,47	1,88	1,32
	$V_{DR}$	0,16	0,19	0,22	0,19	0,23	0,21	0,21	0,23	0,19	0,19
	$V_{meso}$	0,43	0,42	0,57	0,52	0,61	0,76	0,76	0,97	1,05	0,91
	$V_{macro}$	20,92	13,47	9,82	5,19	4,08	1,53	1,84	1,27	0,65	0,22
4	$\rho_b$	0,10	0,09	0,14	0,17	0,21	0,34	0,30	0,35	0,40	0,49
	$V_p$	9,49	10,71	6,31	5,25	4,02	2,25	2,61	2,12	1,81	1,31
	$V_{DR}$	0,22	0,20	0,17	0,19	0,21	0,20	0,20	0,21	0,19	0,19
	$V_{meso}$	0,75	0,70	0,52	0,65	0,75	0,78	0,75	0,90	0,92	0,90
	$V_{macro}$	8,52	9,81	5,63	4,41	3,06	1,28	1,66	1,01	0,70	0,22
6	$\rho_b$	0,19	0,22	0,16	0,19	0,22	0,31	0,33	0,39	0,42	0,52
	$V_p$	4,51	10,71	5,65	4,66	3,82	2,54	2,29	1,86	1,65	1,21
	$V_{DR}$	0,21	0,27	0,28	0,21	0,20	0,21	0,22	0,18	0,20	0,17
	$V_{meso}$	0,78	0,93	0,88	0,83	0,83	0,92	1,00	0,85	0,96	0,81
	$V_{macro}$	3,52	2,58	4,48	3,63	2,78	1,42	1,08	0,84	0,49	0,22
8	$\rho_b$	0,43	0,36	0,36	0,33	0,34	0,43	0,44	0,43	0,50	0,61
	$V_p$	1,63	1,73	2,09	2,33	2,25	1,61	1,55	1,60	1,28	0,92
	$V_{DR}$	0,14	0,26	0,19	0,19	0,23	0,19	0,18	0,18	0,13	0,17
	$V_{meso}$	0,76	1,24	1,07	0,97	1,34	1,00	0,92	0,82	0,48	0,53
	$V_{macro}$	0,74	0,24	0,83	1,17	0,69	0,43	0,46	0,60	0,68	0,22
10	$\rho_b$		0,39	0,30	0,40	0,45	0,58	0,71	0,75	0,79	0,84
	$V_p$		1,85	2,68	1,81	1,51	1,01	0,70	0,61	0,55	0,48
	$V_{DR}$	N	0,17	0,15	0,19	0,16	0,16	0,10	0,11	0,09	0,07
	$V_{meso}$		0,88	0,86	1,08	0,80	0,49	0,35	0,28	0,23	0,13
	$V_{macro}$		0,80	1,67	0,54	0,55	0,36	0,25	0,23	0,23	0,28

Les volumes de pores les plus importants ont été logiquement trouvés pour les échantillons ayant les plus faibles retraits. Toutefois, ces échantillons, préparés à faible pH, sont surtout macroporeux puisque leur volume de macropores ( $V_M$ ) est très proche du volume total de pores ( $V_p$ ), comme démontré en tableau 6.

Les volumes de micropores ( $V_{DR}$ ) ont présenté très peu de variations pour la majorité des formulations. Les exceptions sont les échantillons à pH 10 contenant des fractions

massiques de 26 à 40%, qui présentent la plus faible microporosité. Ce comportement est cependant normal car la haute concentration en matières solides et les hautes valeurs de pH conduisent toutes deux à une structure plus compacte [12].

D'autre part, les volumes de mésopores ont un très large éventail de valeurs. Les échantillons ayant des fractions massiques entre 4 et 18%, préparés à des pHs entre 8 et 10, ont montré les valeurs les plus élevées, en particulier à pH 8 (voir tableau 6). A ce pH, la plupart des gels ont développé des volumes mésoporeux autour de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ceci suggère que le pH 8 est optimal pour la préparation d'aérogels de tanin lorsqu'une grande mésoporosité est requise. De plus, les volumes macroporeux à ce pH sont parmi les plus faibles, ce qui conduit aux plus hautes fractions mésoporeuses de tout le diagramme. Le volume de mésopores le plus important a été obtenu pour l'échantillon ATF18%-8 :  $1,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ , avec des fractions de mésopores et de macropores de 83% et 22%, respectivement. Les mésopores sont d'importance capitale dans des applications telles que l'adsorption de liquides et aussi pour la production de supercondensateurs lorsque les matériaux sont carbonés.

Pour les calculs de porosité, une sélection d'échantillons a été soumise à analyse au pycnomètre à hélium. Normalement, les gels phénoliques présentent des valeurs de densité réelle entre  $1,4$  et  $1,6 \text{ g/cm}^3$  [71]. Dans ce travail, tous les aérogels de tanin ont donné des résultats très élevés de densité réelle, allant de  $1,6$  à  $2,0 \text{ g/cm}^3$ . L'adsorption d'une partie de l'hélium dans les pores a alors été supposée. Pour vérifier cette possibilité, quelques essais ont été réalisés à  $30^\circ\text{C}$  et à  $50^\circ\text{C}$ , et ont en effet permis d'obtenir une valeur constante de  $1,40 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$  pour tous les échantillons, quel que soit leur pH ou leur concentration initiale.

Une tendance claire pour les valeurs de porosité peut être mise en évidence en fonction du pH et de la fraction massique, voir figure 41. Lorsque ces deux paramètres diminuent, la porosité est très développée et atteint une valeur maximale exceptionnelle de 97% pour l'échantillon ATF4%-2. Cet aérogel présente en effet une densité extrêmement faible,  $0,05 \text{ g/cm}^3$ , ce qui représente un chiffre parmi les plus bas jamais enregistrés pour des aérogels préparés à partir de biopolymères.

La figure 42 montre les valeurs de surfaces spécifiques,  $S_{\text{BET}}$ , variant de 219 à  $880 \text{ m}^2/\text{g}$  et dont la majorité dépasse les  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les valeurs correspondant à des pH entre 4 et 8 et à des fractions massiques inférieures à 20% sont les plus élevées parmi celles des aérogels organiques biosourcés, car les aérogels dérivés de cellulose et de matériaux lignocellulosiques présentent des valeurs toujours inférieures à  $540 \text{ m}^2/\text{g}$ , et dont la majorité est centrée autour de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un maximum de  $S_{\text{BET}}$  est clairement démontré sur la figure 42

lorsque la fraction massique est fixée à 10%. Cette dilution est un compromis entre une porosité élevée, favorisée par la fraction volumique relativement faible de solide, et le retrait modéré, favorisé par des propriétés mécaniques déjà correctes. La fraction massique de 10% est donc considérée comme optimale lorsqu'on recherche une surface spécifique élevée. De larges surfaces spécifiques favorisent l'adsorption de gaz. Ainsi, ces différents travaux nous ont permis de repérer l'aérogel TF le plus mésoporeux d'une part, et celui ayant la plus grande surface spécifique d'autre part.

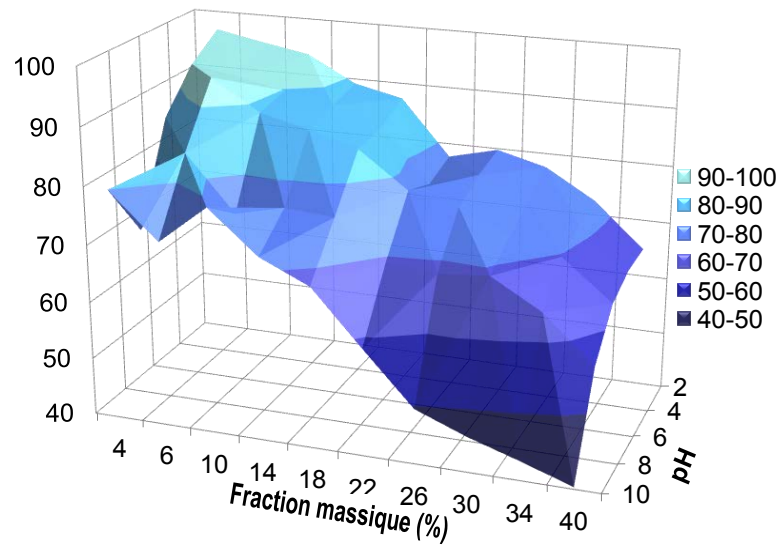


Figure 41. Porosité des aérogels en fonction de leurs paramètres de synthèse.

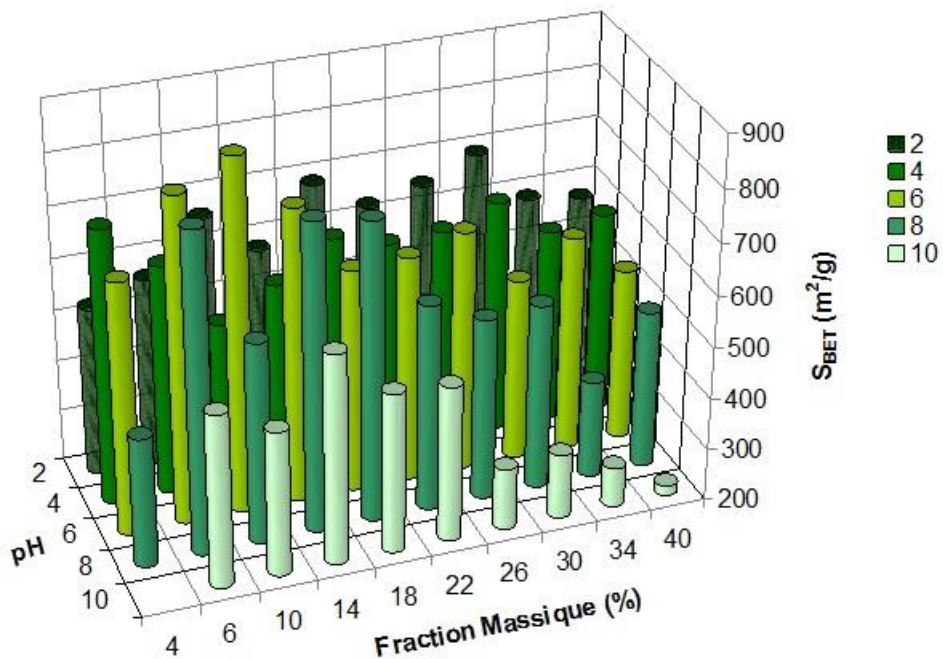
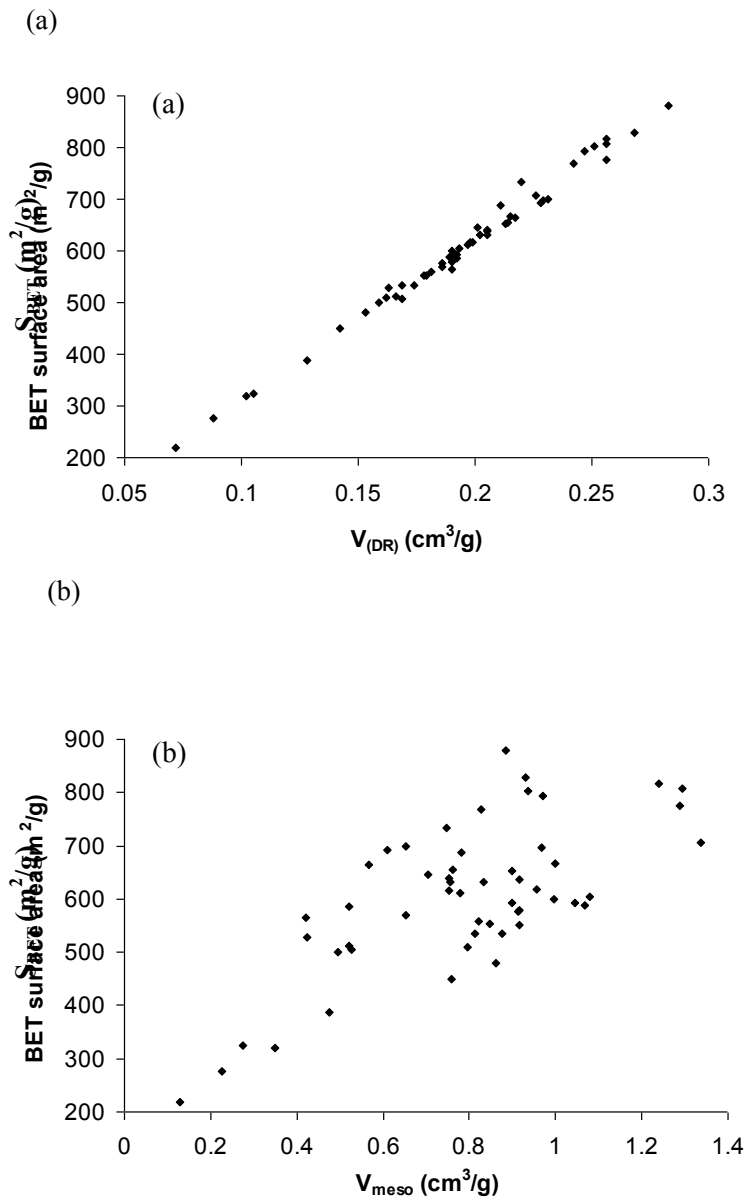


Figure 42. Surface spécifique des aérogels en fonction de leurs paramètres de synthèse.

Naturellement, la valeur la plus élevée de  $S_{\text{BET}}$  (ATF10%-6) est liée à la valeur la plus élevée de  $V_{\text{DR}}$  ( $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$ , voir tableau 6). Une excellente corrélation linéaire entre  $S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{DR}}$  est en effet observée sur la figure 43(a). Ainsi, la corrélation entre  $S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{meso}}$  de la figure 43(b) présente une dispersion bien plus grande. Cependant, une tendance existe et la contribution de la mésoporosité à la surface spécifique n'est donc pas négligeable.



**Figure 43. Corrélation entre la surface BET et (a) le volume des micropores et (b) le volume de mésopores.**

Les distributions de tailles de pores, calculées à partir des isothermes de la figure 40 par la méthode BJH, sont montrées sur la figure 44. Les comportements observés confirment le caractère mixte micro-mésoporeux de ces gels. En général, l'augmentation du pH conduit à des volumes de mésopores plus élevés, en atteignant leurs valeurs maximales à pH 8, suivie

d'une diminution à pH 10. D'autre part, la croissance de la fraction massique développe la mésoporosité jusqu'à ce que le maximum soit atteint pour l'échantillon ATF18%-8. Au delà de 18% on constate une diminution des volumes de mésopores.

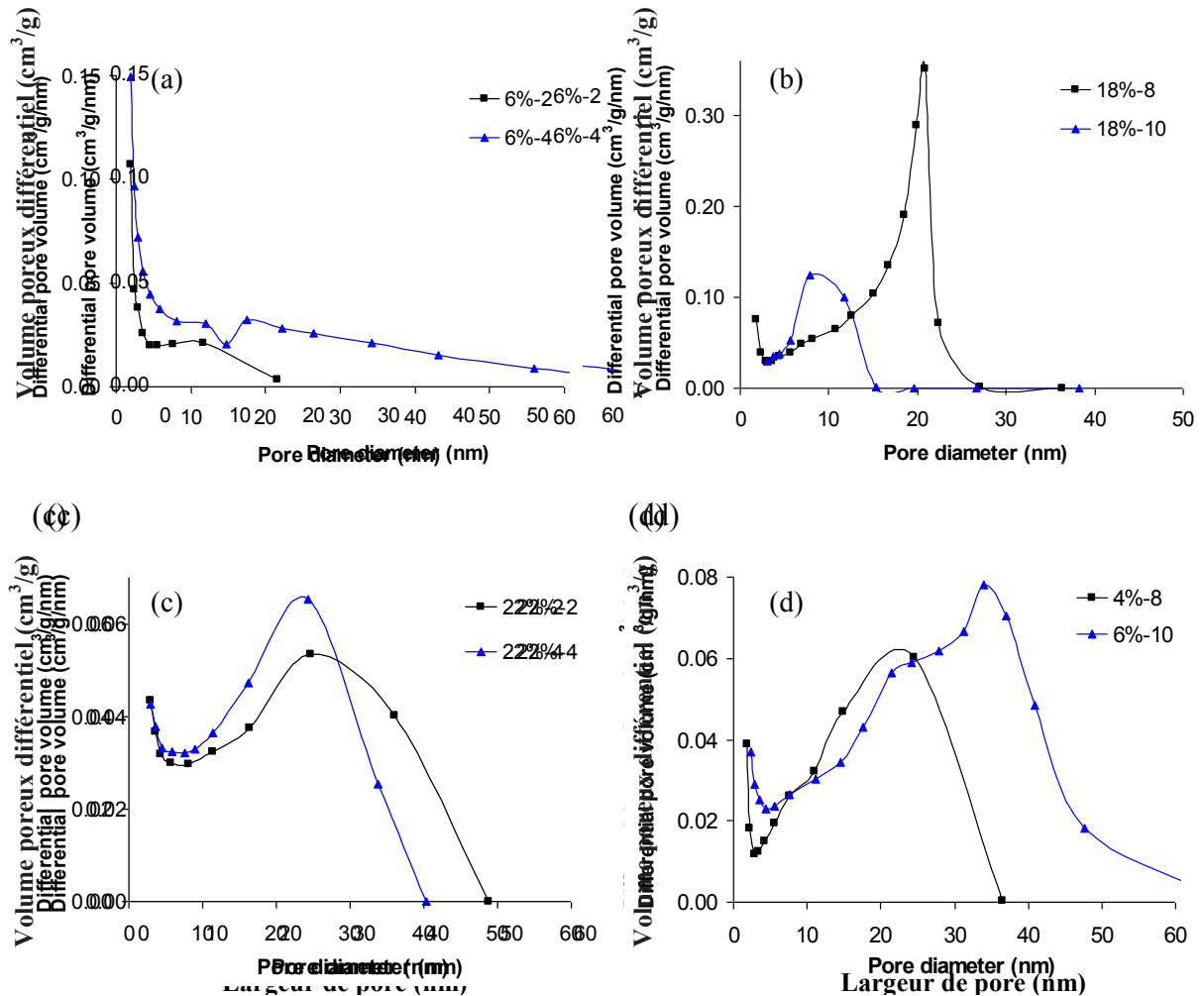
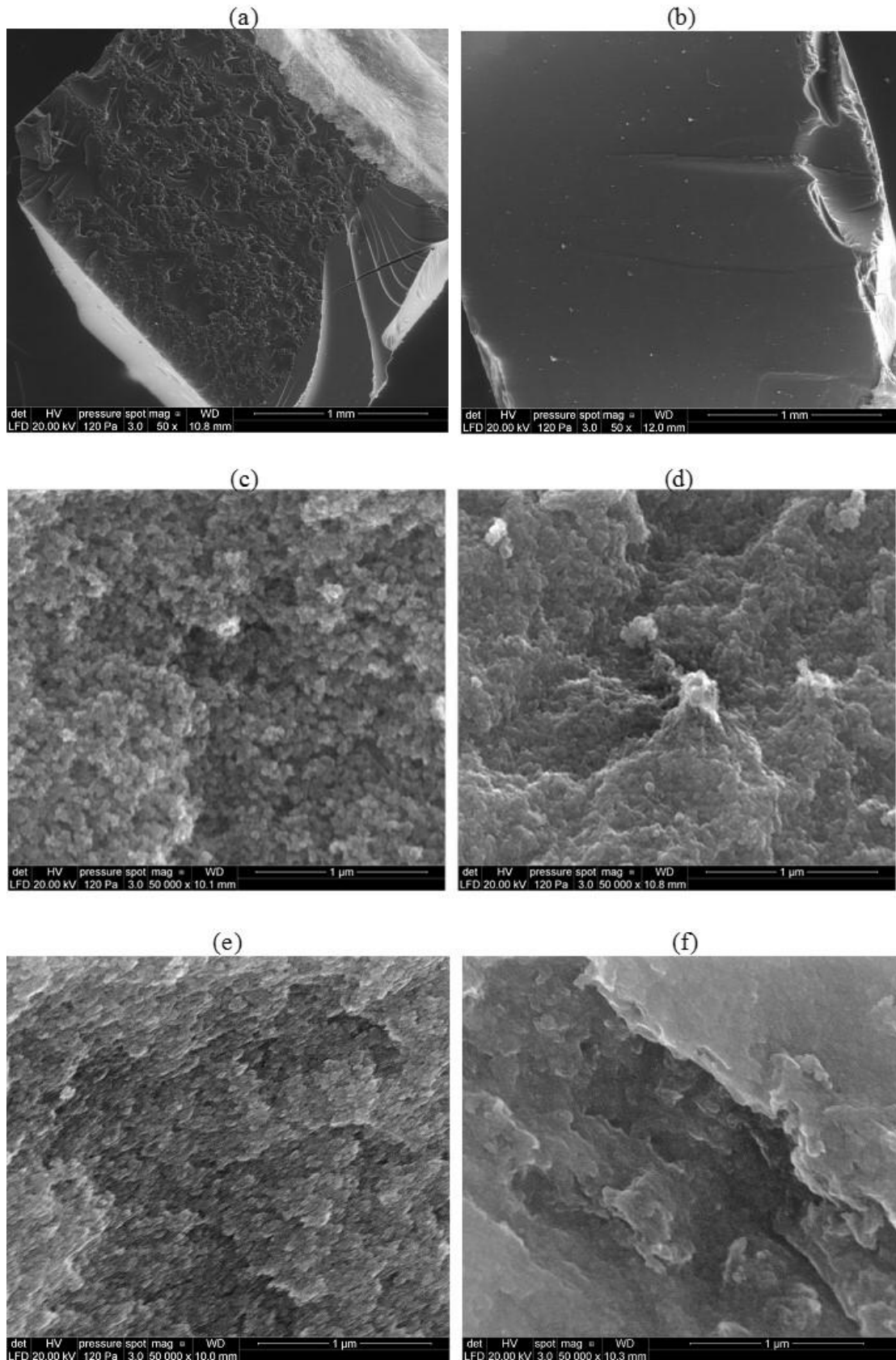


Figure 44. Distributions de tailles de pores correspondant aux isothermes de la figure 40.

De larges distributions de tailles de pores ont été trouvées pour les échantillons les plus dilués et à pHs compris entre 2 à 6, en cohérence avec leurs isothermes, tandis que les distributions assez étroites ont été observées à des pHs et à des concentrations en résine plus élevés. D'une manière générale, les distributions se décalent vers des diamètres moyens plus faibles lorsque le pH et la concentration augmentent, comme montré sur la figure 44(a-c). De ce point de vue, les gels physiques sont des exceptions (figure 44(d)), probablement en raison de leur structure macromoléculaire différente.



**Figure 45. Images MEB des aérogels à grossissement faible (50 ×) et fort (50 000 ×): (a) ATF18%-10, (b) ATF6%-10, (c) ATF18%-6, (d) ATF18%-10 (e) ATF40%-2, (f) ATF40%-10.**

La structure interne des aérogels a été observée par MEB, et des images similaires ont été constatées à faible grossissement pour les aérogels chimiques comme pour les aérogels physiques. Les deux types de gels présentent des écailles à la surface et un faciès de fracture conchoïdal [160,172], voir figure 45(a). Les gels physiques ont des surfaces plus lisses, comme on le voit sur la figure 45(b), toutefois ils présentent le même type de fracture. A un grossissement plus fort, la structure granulaire normalement trouvée pour les gels phénoliques est clairement mise en évidence : les nodules grossièrement sphériques sont disposés selon une distribution aléatoire. La structure devient moins poreuse lorsque la concentration de solide et le pH augmentent. Cette observation est cohérente avec la porosité globale calculée (figure 41) et avec les résultats de travaux précédents ([7,160] et réfs. incluses).

#### 4.2.3 Propriétés thermiques et mécaniques

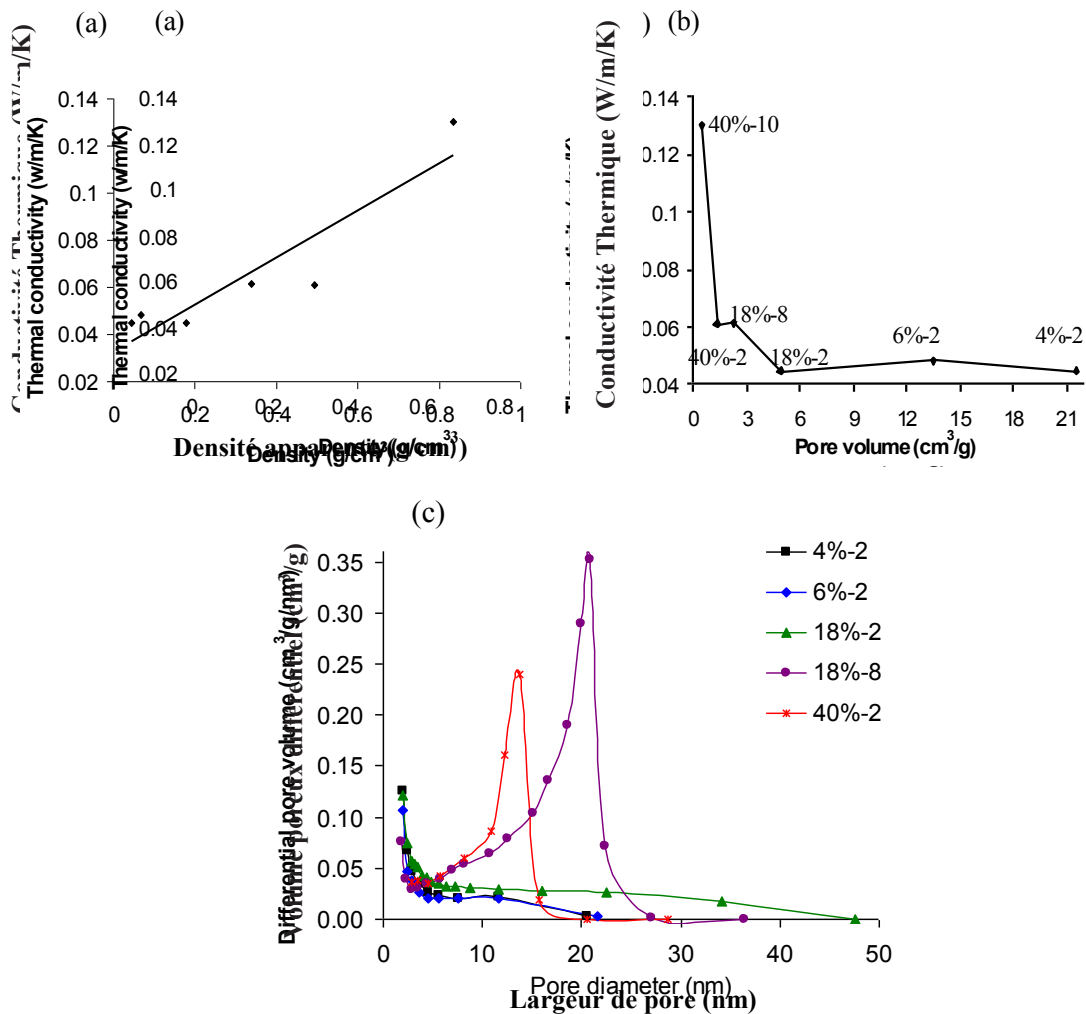
La figure 46(a) montre les valeurs de conductivité thermique des aérogels de tanin en fonction de leur densité. Ces valeurs sont plus élevées que celles rapportées pour les aérogels organiques dérivés de la cellulose [18], et les plus basses valeurs sont similaires à celles des aérogels organiques mixtes lignine - tanin [172]. La conductivité thermique augmente de façon linéaire avec la densité, et le point d'intersection à densité zéro est proche de la conductivité thermique de l'air à température ambiante, soit 0,027 W/m/K.

La figure 46(b) présente la conductivité thermique en fonction du volume poreux total ( $V_p$ ). Les résultats montrent le rôle majeur de la conductivité thermique gazeuse, puisqu'une plus grande porosité donne une conductivité thermique plus faible, et la saturation est atteinte pour les volumes de pores supérieurs à 4,5 cm<sup>3</sup>/g. La macroporosité représente la partie la plus importante du volume de pores dans les aérogels de tanin, et n'a pas d'influence sur la performance thermique des aérogels. C'est la raison pour laquelle la conductivité thermique plafonne quand le volume poreux augmente.

Seuls les pores extrêmement étroits, dans lesquels l'effet Knudsen est prédominant, peuvent induire une conductivité thermique inférieure à celle de l'air. Cet effet apparaît lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz devient supérieur au diamètre des pores. Il est donc susceptible d'apparaître à pression réduite ou, comme souhaité ici, si les pores sont très étroits. Dans ce cas, une molécule de gaz dans un pore va davantage entrer en collision avec les parois des pores qu'avec d'autres molécules de gaz [173]. Lorsque le parcours est



ainsi allongé, ces molécules ont besoin de beaucoup plus de temps pour se déplacer dans le matériau, ainsi la conductivité thermique est beaucoup plus basse.



**Figure 46. Conductivité thermique des aérogels en fonction : (a) de la densité apparente, et (b) du volume poreux total ( $V_p$ ). (c) Distributions de tailles de pores des échantillons dont les données sont présentées en (b).**

Dans ce travail, une conductivité thermique minimale est observée pour les échantillons qui présentent une large distribution de tailles de pores mais une très basse densité (figure 46(c)). La production d'un matériau contenant à la fois un grand volume poreux (donc ayant une basse densité) et des pores très étroits est encore un vrai défi, sans lequel des matériaux superisolants ne peuvent être produits.

Comme suggéré, les valeurs de retrait volumique peuvent être expliquées sur la base de la résistance mécanique de l'hydrogel, qui est normalement liée à la dilution initiale de la résine. Afin de prouver cette hypothèse, trois échantillons ont été préparés à une valeur de pH constante de 6 mais à des fractions massiques de résine TF de 4%, 18% et 40%. Ces

hydrogels ont été comprimés à l'état immergé dans l'eau, afin d'éviter toute perturbation due à un séchage possible du gel pendant l'essai. A partir des courbes contrainte-déformation, le module d'élasticité a été déduit et donné dans le tableau 7. La résistance à la compression a été déterminée à l'endroit où les courbes s'écartent de 0,2% de la linéarité, et les valeurs correspondantes sont également reportées dans le tableau 7. Le renforcement significatif des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la concentration peut être associé à la diminution correspondante du retrait volumique déjà observée en figure 39.

**Tableau 7. Module de compression et résistance à la compression de quelques hydrogels et aérogels.**

Echantillons	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module de Compression (MPa)	Resistance à la Compression (MPa)
Hydrogels	TF4%-6	1,07	0,03
	TF18%-6	1,10	0,32
	TF40%-6	1,17	2,07
Aérogels	ATF18%-2	0,18	0,26
	ATF18%-8	0,34	1,01
	ATF40%-2	0,49	3,19
	ATF40%-10	0,84	12,76

Deux comportements différents de rupture ont été observés. Les échantillons (18%-2 et 18%-8) avec de faibles densités, inférieures à 0,4 g/cm<sup>3</sup>, se sont tassés progressivement et ont conservé leur forme monolithique. En revanche, les échantillons (40%-2 et 40%-10), avec des densités plus élevées, ont éclaté en plusieurs morceaux pendant le test. Le point de rupture de chaque échantillon est indiqué par des flèches sur la figure 47.

Le module est défini par la pente de la partie initiale, linéaire, de la courbe contrainte-déformation. Ces aérogels se déformant de manière irréversible sous compression, ils ne sont pas à proprement parler élastiques, et par conséquent on ne parle pas de module d'Young mais de module de compression.

La résistance à la compression est définie de la même manière que pour les hydrogels et toutes les données sont rassemblées dans le tableau 7. Les valeurs de module sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour les gels résorcinol-formaldéhyde (4 - 40 MPa)

préparés à différents pH et ayant une densité de  $0,28 \text{ g/cm}^3$  [121]. Les chiffres pour les aérogels de tanin sont toutefois plus bas à densité équivalente.

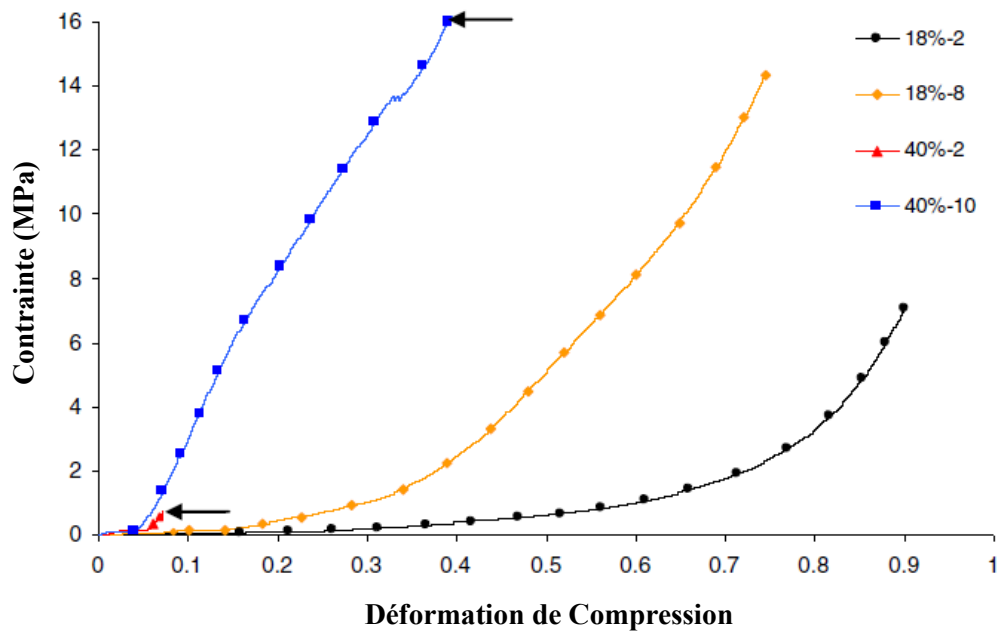


Figure 47. Courbes contrainte-déformation correspondant aux aérogels du tableau 7.

Le module augmente avec la densité apparente selon la loi de puissance donnée par l'équation (1), voir figure 48. La pente de la ligne droite,  $n = 2,54$ , est en accord avec les valeurs déjà rapportées pour les aérogels de résorcinol-formaldéhyde, pour lesquels l'exposant se situait dans l'intervalle de 2,48 à 2,87 [121].

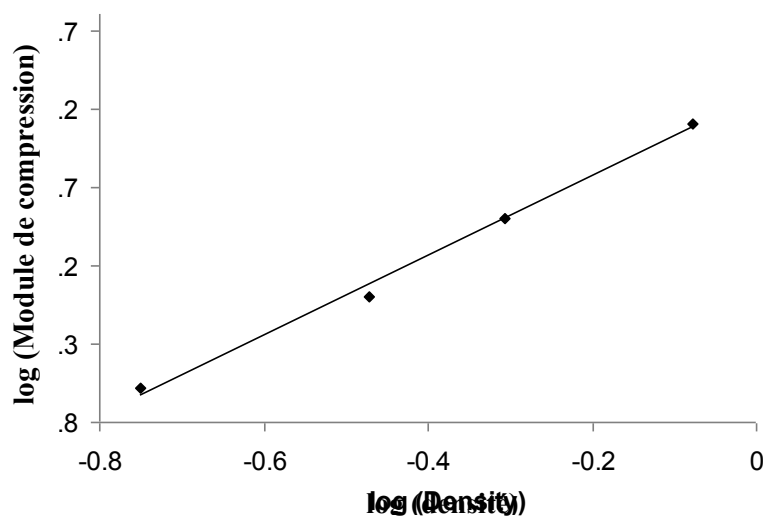


Figure 48. Module de compression en fonction de la densité des aérogels du tableau 7, en échelle double log.

#### 4.2.4 Conclusions

La gélification de tanin en présence de formaldéhyde a été systématiquement étudiée pour la première fois grâce à des études des effets du pH et de la dilution de la résine. Le diagramme de phase pH – fraction massique contient des gels physiques (thermoréversibles) et des gels chimiques (réticulés irréversiblement). Le séchage supercritique dans des conditions strictement contrôlées a permis d'obtenir 50 aérogels, dont on a relevé les caractéristiques : retrait, densités apparente et réelle, surface spécifique, volumes et distributions de tailles de pores, conductivité thermique et propriétés mécaniques. Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes :

Presque toutes les conditions de synthèse ont donné des gels sauf à basse concentration et à pH élevé : TF4%-10. La dilution et par conséquent la résistance mécanique déterminent grandement le retrait et la porosité finale. Des gels physiques, thermoréversibles, ont été produits à de faibles fractions massiques et à des pH élevés (ATF4%-8, ATF6%-10).

La concentration et le pH optimaux pour obtenir le plus grand volume mésoporeux ( $1,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sont de 18% et de 8, respectivement. D'autre part pour avoir la plus grande surface spécifique ( $880 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une concentration de solide de 10% à un pH de 6 sont requis.

Les volumes de micropores et de mésopores contribuent à la surface spécifique, et la distribution de tailles de pores des aérogels chimiques se déplace vers les pores les plus étroits quand le pH augmente.

Les aérogels TF sont de bons isolants thermiques, sans toutefois être excellents. A densité égale, ils sont meilleurs que les mousses isolantes du commerce mais ont encore de trop hautes densités. Les propriétés mécaniques des aérogels TF sont plus basses que celles des aérogels de résorcinol-formaldéhyde, mais suivent la même loi de puissance en fonction de la densité.

#### 4.3 Aérogels mixtes tanin - soja

Les aérogels sont très étudiés en général en raison de leurs exceptionnelles caractéristiques texturales. Néanmoins, les précurseurs les plus utilisés pour leur préparation restent les molécules organo-siliciques suivies du résorcinol, qui sont à la fois toxiques et coûteuses. Ainsi, la préparation d'aérogels à partir de biopolymères naturels, comme le tanin et la farine de soja, mérite l'attention. Dans ce contexte, des aérogels mixtes tanin-soja ayant

la fraction massique de formaldéhyde la plus faible possible et donc la plus grande proportion de produits naturels, ont été préparés à différents pHs. La structure des pores de ces matériaux a été caractérisée, et leurs performances en isolation thermique ont été évaluées.

#### 4.3.1 Préparation des aérogels

Une résine à base de farine de soja a été préparée à partir d'une formulation optimisée antérieurement [174]. De l'eau (709 g), du NaOH (28 g), de l'éthylène glycol (5,3 g) et de l'huile de silicone (10 gouttes) ont été introduits dans un ballon tricol. Ce dernier a été placé sur un agitateur magnétique chauffé, et muni d'un thermomètre et d'une colonne réfrigérante. Le mélange a été porté à une température de 70°C. Puis la farine de soja (350 g) a été introduite dans la solution sous forte agitation et le mélange agité a été chauffé à 90°C et maintenu à cette température pendant 1h. Ensuite, une solution de formaldéhyde (134 g de solution à 37% dans l'eau, stabilisée par méthanol à 10,6%) a été ajoutée et le mélange a été maintenu à 90°C pendant 1h sous agitation. A la fin, le mélange a été refroidi par un bain de glace jusqu'à la température de 35°C, et une résine jaune clair très visqueuse a alors été obtenue.

La teneur en matière sèche de cette résine a été déterminée en laissant sécher 3 échantillons (1g chacun) pendant une nuit dans une étuve ventilée à 105°C. La teneur moyenne en solides de la résine était de 30% en poids.

La résine préparée a été mélangée avec du tanin suivant des proportions de 70% et 30% en poids sur une base de matière sèche, respectivement, en utilisant un mélangeur IKA-T25 Ultra-Turrax. De l'eau a été ajoutée pour obtenir une solution contenant une fraction massique de 14% de solide, calculée selon l'équation (6). Les solutions de fractions massiques inférieures n'ont pas gélifié.

$$\% = \frac{m_{résine} + m_{tanin} + m_{formaldéhyde}}{m_{résine} + m_{tanin} + m_{formaldéhyde} + m_{eau}} \quad (6)$$

La solution résultante, dont le pH initial était d'environ 8,2, était brune et homogène. Ce pH a été modifié avec de petits morceaux de pastilles de NaOH ou avec quelques gouttes d'une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%, mais la gélification n'a été obtenue que pour les solutions dont le pH se trouvait entre 5,5 et 9. Ainsi, à partir du même mélange homogène, 6 solutions différentes ayant différents pHs ont été préparées. Chaque solution a été versée dans un tube en verre immédiatement scellé, et placé verticalement dans une étuve à 85°C pendant 5 jours. Le

temps de gélification a été estimé par observation visuelle à partir du moment où la surface du liquide visqueux ne coulait plus en inclinant les tubes à 45° [17].

Ensuite, les gels ont été retirés de leurs tubes, coupés en morceaux cylindriques d'environ 1 cm d'épaisseur et plongés à température ambiante dans de grandes quantités de méthanol sec, qui ont été remplacées chaque jour par du solvant frais. L'échange entre l'eau contenu dans les gels et le méthanol a été considéré comme complet après 3 jours.

Cet échange préalable de solvant a d'abord été essayé dans l'éthanol, mais les échantillons ont présenté un retrait significatif, et par conséquent une sévère perte de porosité. Le même effet s'est produit en utilisant de l'isopropanol ou de l'acétone. Récemment, des gels d'acétate de cellulose réticulé par des isocyanates ont aussi présenté des retraits dans différents solvants. Dans ce cas, le phénomène était lié à la nature chimique du solvant. L'utilisation de différents solvants a permis d'estimer le paramètre de Hildebrand pour le polymère [18].

Le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ) fournit en effet une estimation de l'interaction entre les matériaux, dans la mesure où les substances qui présentent des valeurs similaires de  $\delta$  sont susceptibles d'être miscibles [18]. Les hydrogels de tanin - soja ont été trempés dans plusieurs solvants (tableau 8), ayant donc différents paramètres de solubilité. Les gels n'ont pas manifesté de retrait dans les solvants avec une valeur élevée de  $\delta$ , excepté un léger gonflement dans l'eau. Ainsi, le méthanol a été choisi comme solvant d'échange en fonction du séchage au CO<sub>2</sub> qui demande l'utilisation d'un alcool dans la chambre de l'appareil automatique.

**Tableau 8. Solvants dans lesquels les hydrogels tanin-soja ont été trempés, et leur comportement dans ces solvants.**

Solvant	Paramètre de solubilité ( $\delta$ ) (MPa <sup>1/2</sup> )	Comportement du gel
Eau	48	gonflement très léger
Ethylène glycol	34,9	pas de retrait
Méthanol	29,6	pas de retrait
Ethanol	26	retrait élevé
Isopropanol	23,5	retrait élevé
Acétone	20,3	retrait élevé

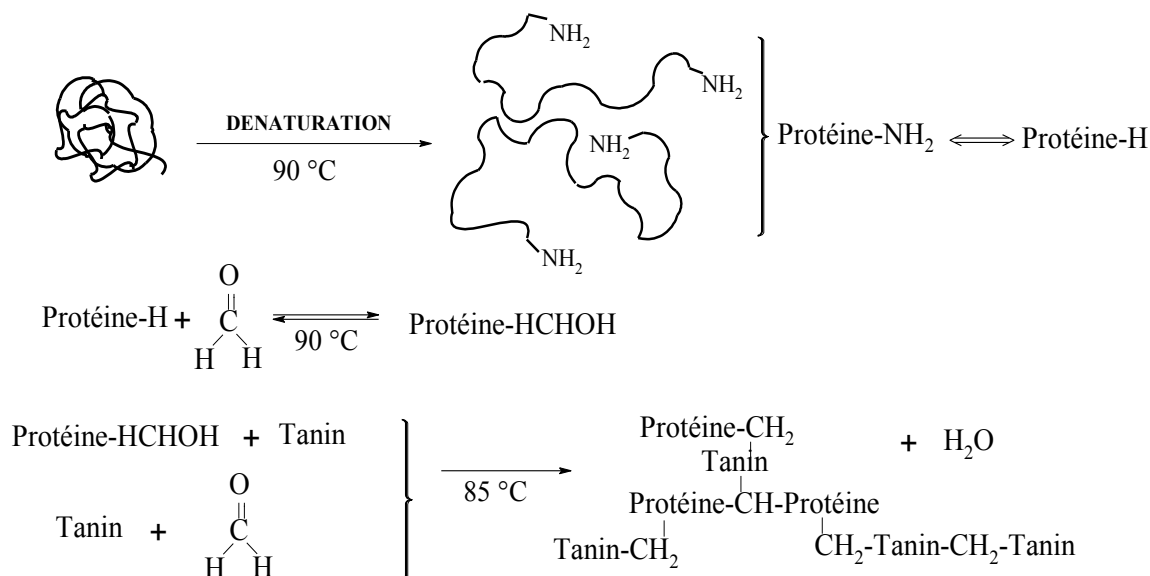
Les hydrogels obtenus ont été séchés au CO<sub>2</sub> dans le même appareil automatique de séchage supercritique que précédemment (TOUSIMIS Autosamdri 815-A). Les aérogels obtenus étaient bruns, opaques et sans fissures. Les échantillons ont été nommés ASFTx, où A, S, F, T et x signifient Aérogel, Soja, Formaldéhyde et Tanin, respectivement, x étant la valeur du pH initial.

Comme indiqué plus haut, les aérogels secs ont été préparés à partir de 30% en poids de tanin et 70% en poids de résine formaldéhyde-soja. Ces 70% comportent 60,6% de farine de soja et 9,4% de formaldéhyde. Ainsi, les aérogels de soja et tanin sont constitués à 91% de matériaux naturels.

#### 4.3.2 Mécanismes réactionnels proposés et structure chimique

Pendant la préparation de la résine, la protéine de soja subit des modifications telles que la dénaturation par l'augmentation de la température, et la formylation par l'ajout de formaldéhyde. La protéine possède des chaînes latérales de lysine et de tyrosine qui sont susceptibles de réagir avec le formaldéhyde [26 et réfs. citées]. Une réaction de condensation est aussi prévue entre les sites de la protéine formylée et des composés phénoliques. A ce propos, dans la littérature, le phénol est utilisé pour la production de résines thermodurcissables contenant du soja [26].

Dans le présent travail, le tanin a été utilisé en tant que composé phénolique afin de réaliser cette réaction de condensation avec la protéine de soja formylée. Une fois ajouté, le tanin peut éventuellement réagir aussi avec le formaldéhyde qui est en excès dans la solution. A la fin, la polymérisation peut se produire par diverses voies : le tanin peut réagir avec la protéine formylée ou avec d'autres molécules de tanin formylées, comme proposé en figure 49. Ce mécanisme est suggéré par les spectres de spectroscopies infrarouge et RMN (voir ci-dessous). De plus, les glucides naturellement présents dans la farine de soja peuvent aussi contribuer à la copolymérisation, soit par des réactions de Maillard [175] soit par des réactions entre les glucides [26].



**Figure 49. Réactions de réticulations proposées pour former des gels soja-tanin.**

Le spectre infrarouge de la farine de soja après réaction avec le formaldéhyde (Résine-SF sur la figure 50) présente les absorptions caractéristiques de la protéine de soja. Les bandes principales à 1660, 1550, 1460 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  sont liées à l'élongation des groupes C=O (amide I), à la déformation des groupes N-H (amide II), à la déformation des groupes C-H et à l'élongation des C-N, et à la déformation des N-H (amide III), respectivement. La large bande entre 3500 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  est liée aux groupes O-H et N-H, sous des formes libres ou liées, qui sont capables de créer des liaisons hydrogène intermoléculaires avec le groupe carbonyle de la liaison peptidique [27,176,177].

Le tanin de mimosa a également présenté un large pic dans la région 3500-3100  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des groupes hydroxyles portant éventuellement des molécules d'eau. Le petit pic autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux vibrations de valence des liaisons C-H aromatiques. Les bandes d'absorption entre 1620  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$  sont provoquées par la déformation des liaisons aromatiques C=C dans les groupes phénoliques [135,178]. Les pics à 1120-1030  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à l'étirement des C-O et à la déformation des C-H tandis que les pics dans l'intervalle de 1000 à 750  $\text{cm}^{-1}$  résultent des cycles aromatiques multisubstitués [178].



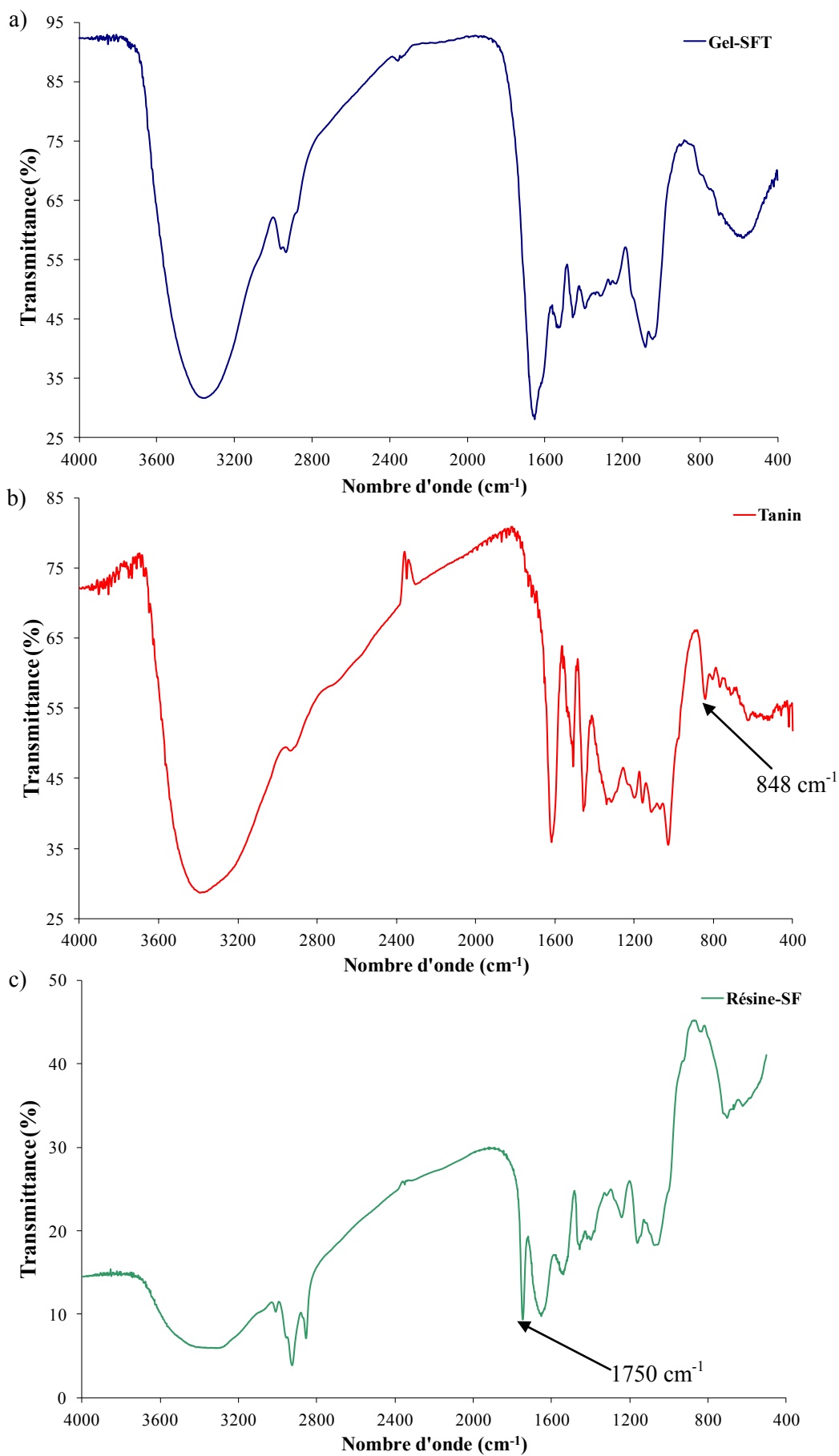
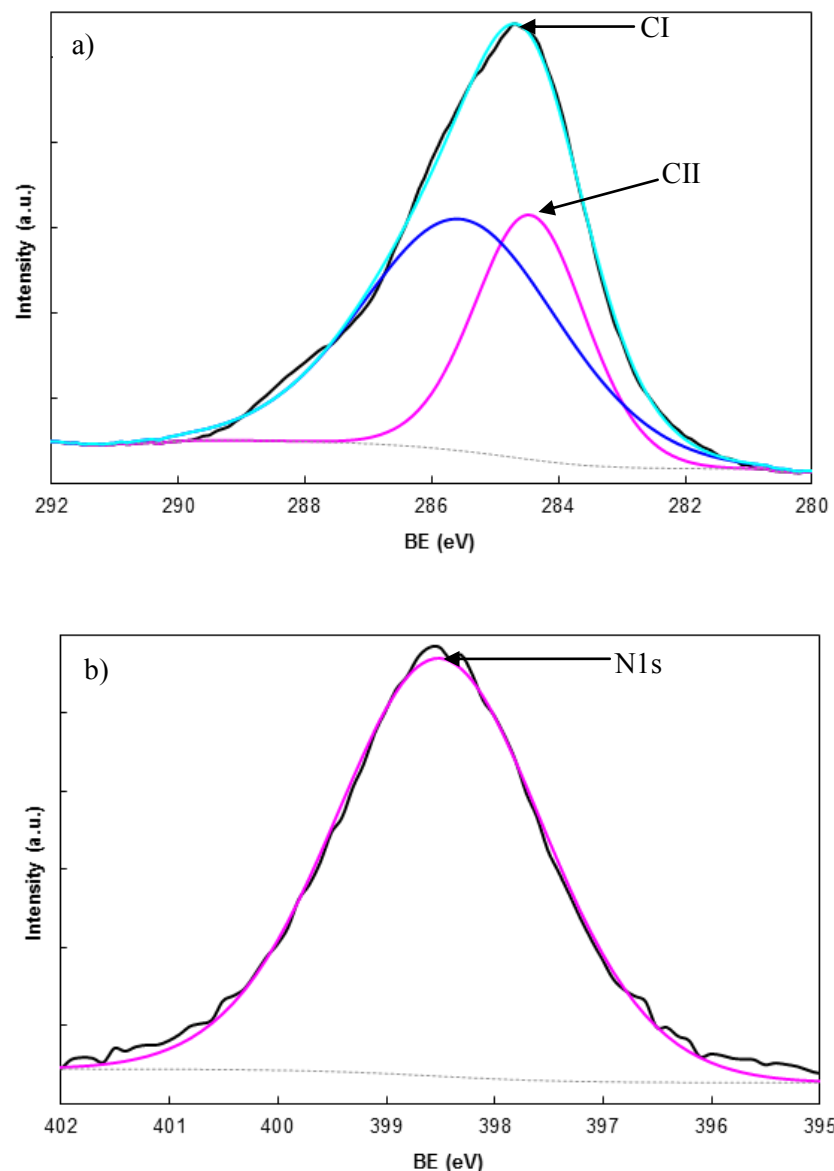


Figure 50. Spectre IR : (a) gel préparé à pH 6 ; (b) tanin pur (T) ; (c) soja formylé (SF).

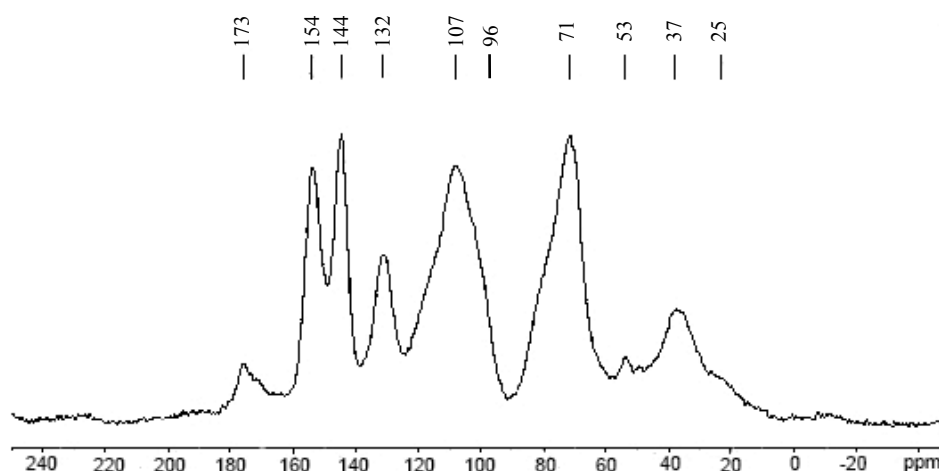
Le pic à  $848\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du tanin est attribué à la déformation hors du plan des groupes C-H des cycles aromatiques. Ce pic n'est pas détecté sur le spectre du gel, et laisse supposer que les cycles aromatiques des flavonoïdes ont réagi en grande proportion avec la protéine formylée ou avec le formaldéhyde libre dans la solution. Ce fait est confirmé par la disparition du pic de C=O à  $1750\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du gel, qui est pourtant présent dans le spectre du soja formylé. Les groupes carbonyles signalent la présence d'un aldéhyde libre (le formaldéhyde) dans la résine, qui disparaît une fois que le tanin a été ajouté. Ce fait suppose que le formaldéhyde a été totalement intégré dans le réseau macromoléculaire.



**Figure 51. Spectre XPS de l'échantillon ASTF6, et déconvolution en plusieurs contributions : (a) région C1s ; (b) région N1s du spectre.**

Pour confirmer ces résultats, des analyses de XPS et de RMN du  $C^{13}$  ont été faites avec l'échantillon ASFT6. Les détails des spectres XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) correspondant aux régions C1s et N1s sont présentés sur la figure 51(a). Le pic à 284,4 eV (contribution de 38,4%) correspond aux hydrocarbures CI (aliphatiques et aromatiques). Le pic à 285,5 eV (contribution de 61,6%) correspond à des carbones CII : des liaisons C-O simples (éthers, phénols) et des C associés à N, sans identification possible du type de N. Cependant, le spectre XPS de N1s (figure 51(b)) a révélé un pic unique à 398,7 eV qui correspond à des amides [179,180] comme prévu par le mécanisme suggéré en figure 49 et confirmé par la spectrométrie IR (figure 50).

Les spectres de RMN du  $C^{13}$  du tanin de mimosa à l'état naturel et de l'aérogel ASFT6 ont été obtenus. Dans la figure 52, les bandes à 155-156 ppm correspondent aux carbones C5, C7, C9 (revoir numérotation des atomes de carbone au Chapitre 1, figure 6), à 145-146 ppm aux carbones C3' et C4', à 130 ppm au C1', à 107 ppm aux C4-C6 entre les flavonoïdes, à 70-72 ppm au carbone C3, et à 24-25 ppm au C4. Le pic à 173 ppm indique des résidus d'acide gallique.



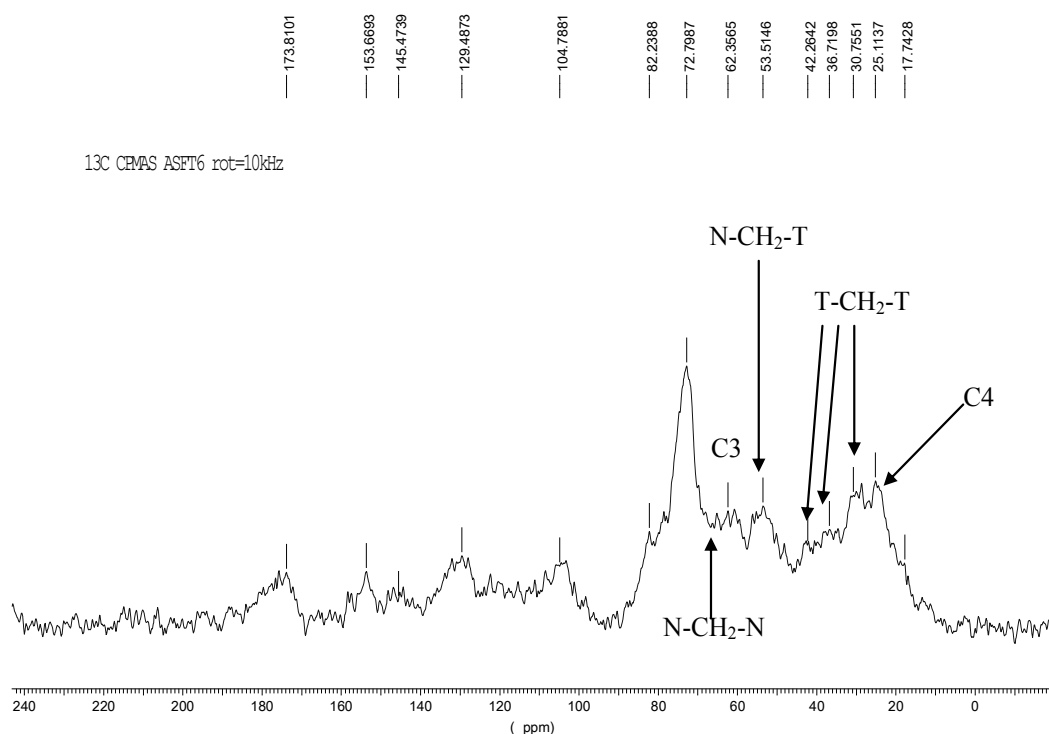
**Figure 52. Spectre RMN du  $C^{13}$  du tanin à l'état solide.**

La figure 53 montre que la majorité des pics relatifs au tanin sont détectés après, ainsi que le pic des glucides présents dans le soja (70-75 ppm). Les autres pics sont dus aux réactions de polycondensation. Les sites réactifs du flavonoïde (C6 et C8) entre 95-98 ppm disparaissent. Ce fait indique que le formaldéhyde ou le groupe méthylol du soja formylé ont réagi avec ces sites en quantité idéale ou proche de la quantité stœchiométrique. Cette hypothèse est clairement confirmée par les ponts méthylène entre les tanins (tanin- $CH_2$ -tanin),

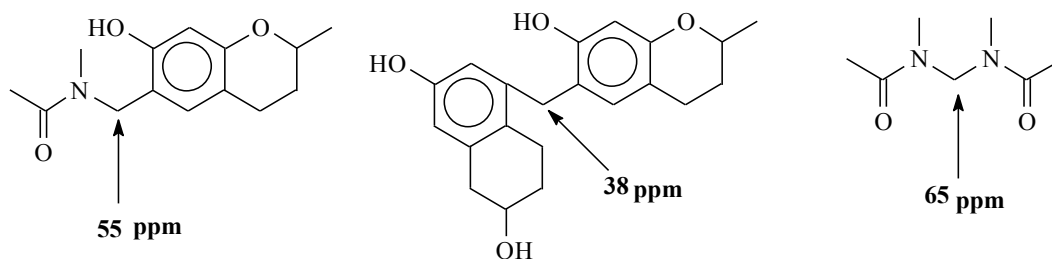
les groupes amides de la protéine de soja (protéine -CH<sub>2</sub>-protéine) et les groupes amides du soja avec le tanin (tanin-CH<sub>2</sub>-soja). Cela démontre sans équivoque que le tanin et la protéine de soja ont réagi en grandes proportions. Les ponts méthylène sont indiqués sur la figure 53 et les structures moléculaires correspondantes apparaissent en figure 54.

A partir du spectre RMN, il est évident que la majorité des ponts méthylène se font entre les molécules de tanins ainsi qu'entre le soja formylé et les tanins puisque le pic N-CH<sub>2</sub>-N est assez faible. Ce fait est logique pour deux raisons : (1) le soja a d'abord réagi avec le formaldéhyde, ainsi les espèces les plus réactives, tel que le tanin, sont forcées à réagir avec les groupes méthylol créés sur la protéine par formylation; (2) les ponts méthylène entre les groupes amides sont facilement clivés pour recréer l'équilibre suivant:

La dissociation forme des groupes méthylol ou encore du formaldéhyde libre. Ces groupes vont réagir avec les espèces accessibles les plus réactives, en créant des ponts méthylène protéine-CH<sub>2</sub>-tanin. Lorsque l'équilibre s'oriente vers la formation de HCHO les espèces tanin-CH<sub>2</sub>-tanin sont aussi formées.



**Figure 53. Spectre RMN du C<sup>13</sup> de l'échantillon ASTF6 à l'état solide**



**Figure 54. Structures moléculaires portant des ponts méthylène dans les gels.**

Une analyse élémentaire a aussi été faite pour le tanin et l'aérogel ASFT6. Les résultats sont exprimés en pourcentages massiques dans le tableau 9.

**Tableau 9. Composition élémentaire du tanin et de l'aérogel soja-tanin.**

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O (%)
Tanin	53,8	5,4	0,6	0,1	40,1
ASFT6	47,0	5,6	5,7	0,2	41,5

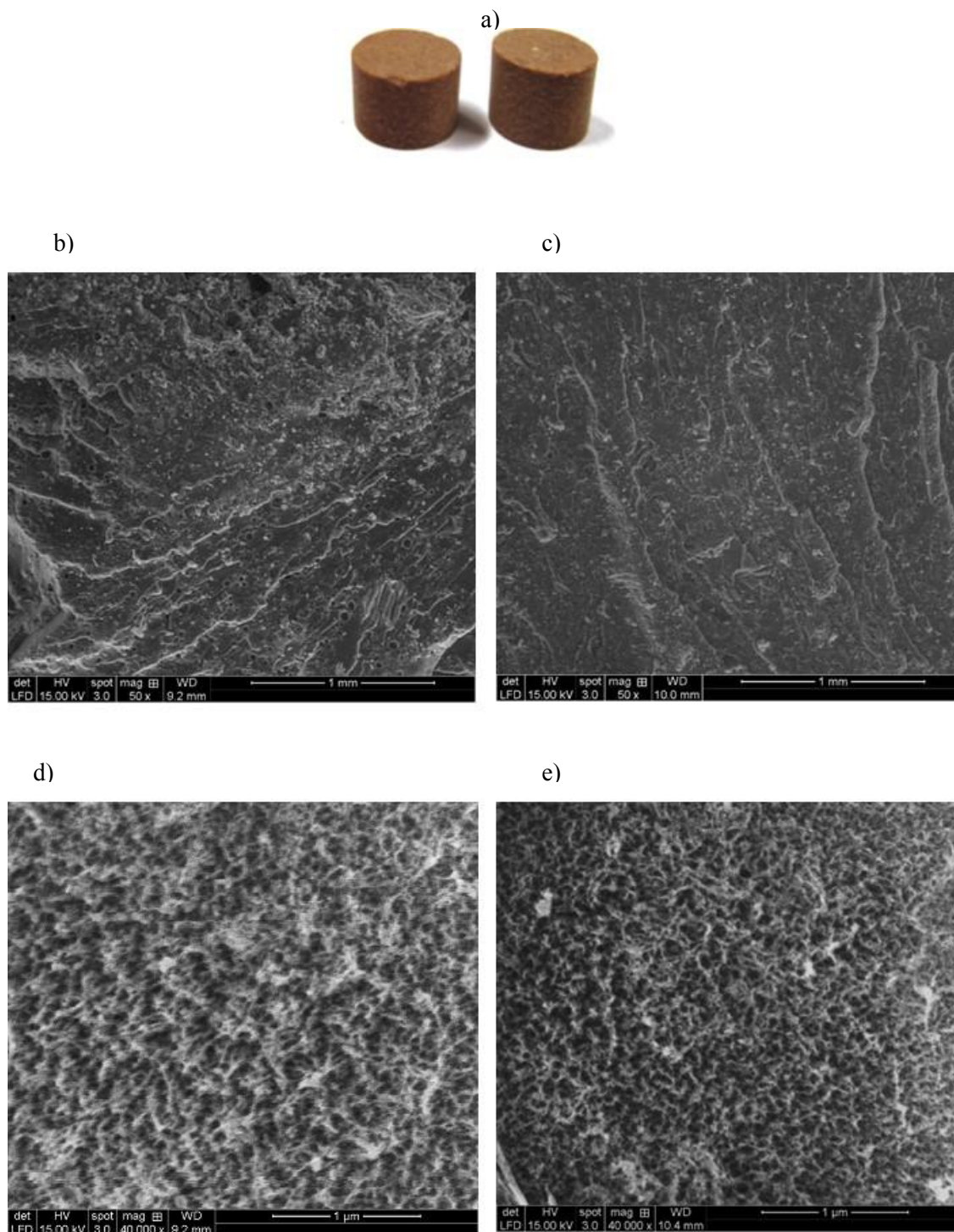
Tous les éléments sauf le carbone voient leur concentration augmenter lors de la formation du gel, probablement en raison de leur présence dans la protéine. En particulier, l'augmentation de la teneur en azote est accompagnée par la réduction de celle du carbone. Cette teneur en azote (5,7%) est importante pour plusieurs applications. La présence d'azote change les propriétés de surface du matériau, et des applications attractives telles que l'adsorption de liquides nocifs comme des solutions acides contenant des métaux lourds ou des solutions de phénol sont a priori possibles avec ce type de matériaux. Les groupes acides carboxyliques ou phénoliques peuvent en effet former de fortes liaisons hydrogène entre ces substances et les groupes peptidiques du gel, selon le principe utilisé par les colonnes de chromatographie à base de polyamide.

#### 4.3.3 Morphologie des aérogels

La structure interne des aérogels a été observée à différents grossissements, donnés sur la figure 55. Macroscopiquement, tous les échantillons sont légers, solides et homogènes (figure 55(a)). Les matériaux semblent être plus compacts à pH plus élevé, en accord avec les données de porosité (Tableau 10) et avec des résultats antérieurs concernant les gels dérivés de tanins [160,172].

Les observations par MEB à faible grossissement (figure 55(b)-(c)) ont montré une fracture conchoïdale typique à la surface de la plupart des aérogels. Un certain nombre de pores arrondis, ayant des diamètres dans la gamme typique 4-50  $\mu\text{m}$ , ont été également visibles à la surface. Ces pores sont plus petits quand les aérogels sont préparés à pH plus élevé. Le même type de pores arrondi avait également été observé, quoiqu'à plus fort grossissement, à la surface d'hydrogels dérivés de protéines de soja. Ces gels, de nature physique, avaient été obtenus par une méthode différente et testés comme alicaments possédant la propriété de délivrer des principes actifs [181].

Les gels soja-tanin présentés ici sont bien, eux, des gels chimiques. Nos matériaux ont présenté une sorte de structure filamenteuse, ce qui est vraiment unique pour des gels phénoliques. Ces derniers étaient en effet toujours basés, jusqu'à présent, sur une structure nodulaire ou, dans certains cas, sur un réseau poreux continu ouvert dont la structure évoque le résultat d'une décomposition spinodale [6]. La structure nanométrique trouvée ici est proche de celle déjà signalée pour les aérogels de cellulose et d'autres matières lignocellulosiques [18,19, 182].



**Figure 55. Images des gels mixtes soja-tanin : (a) vue macroscopique de ASTF6 ; Images MEB de : (b) ASTF6 et (c) ASTF8 à 50 × ; ASTF6 (d) et ASTF9 (e) à 40000 ×.**

#### 4.3.4 Texture poreuse

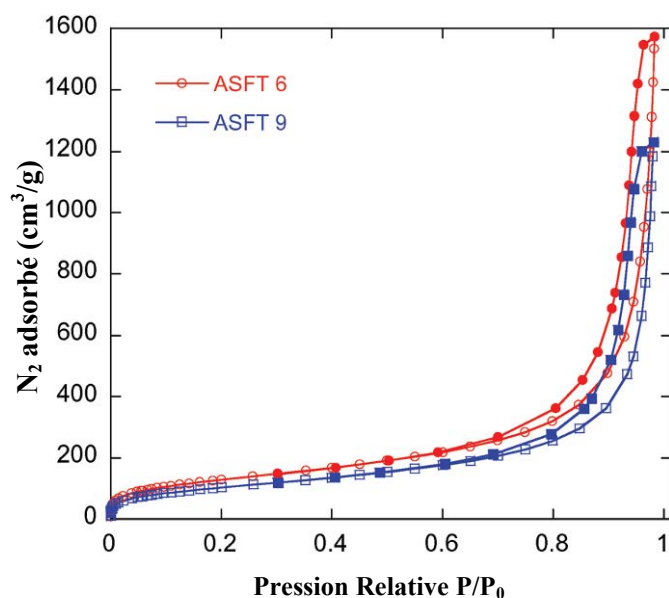
Les aérogels de soja-tanin ont présenté de faibles retraits volumiques, inférieurs à 30%, qui varient en fonction du pH initial des solutions (voir tableau 10). Ces retraits ont été

calculés à partir des dimensions des gels mesurées avant et après séchage supercritique (sc), et correspondent en moyenne à des retraits linéaires aussi faibles que 10%. La densité apparente a été déterminée pour plusieurs échantillons, et la valeur moyenne est  $1,60 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ . Cette valeur a été utilisée pour calculer la porosité globale et le volume spécifique de pores.

**Tableau 10. Caractéristiques texturales des aérogels : retrait volumique ( $\tau_{sc}$ ), densité apparente ( $\rho_b$ ), porosité ( $\Phi$ ) et volume poreux total ( $V_p$ )**

Echantillon	pH	$\tau_{sc}$ (%)	$\rho_b$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\Phi$ (%)	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ASFT5,5	5,5	25	0,19	88	4,67
ASFT6	6	26	0,20	88	4,35
ASFT6,5	6,5	25	0,20	88	4,44
ASFT7	7	26	0,22	86	3,92
ASFT8	8	30	0,24	85	3,46
ASFT9	9	31	0,25	84	3,31

Tous les échantillons ont présenté des porosités remarquablement élevées (entre 84 et 88%) et des valeurs de densité plus basses que la moyenne habituellement rencontrée dans la littérature (revoir Chapitre 3, figure 20).



**Figure 56. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (symboles ouverts et pleins, respectivement) des deux aérogels soja-tanin les plus différents.**

Les isothermes d'adsorption-désorption pour tous les aérogels ASFT ont été obtenues à l'azote à 77K. Seules les courbes les plus différentes entre elles sont représentées en figure



56. Toutes les isothermes présentent une boucle d'hystérésis et sont de type IV, selon la classification IUPAC, ce qui indique que les matériaux sont essentiellement mésoporeux. L'étroitesse des boucles d'hystérésis rend difficile la détermination de leur type, H2 ou H3.

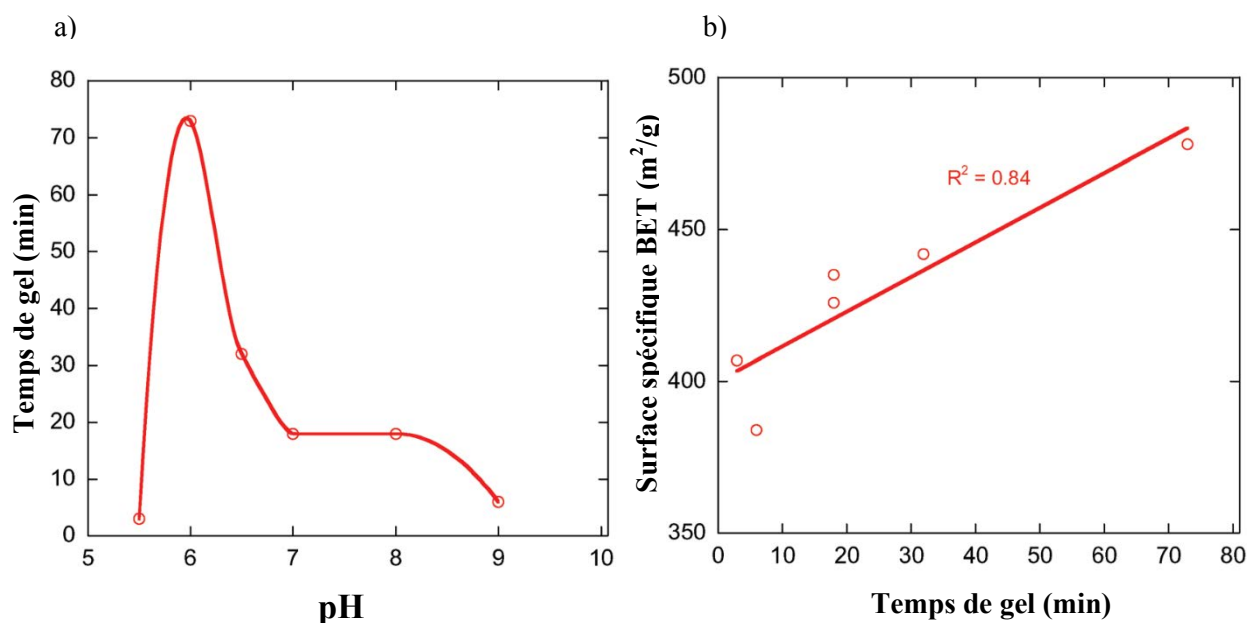
Les différents types de volumes poreux sont présentés dans le tableau 11. Les volumes de mésopores sont parmi les plus élevés jamais rapportés pour des gels dérivés de produits naturels, en atteignant une valeur maximale de 2,3 cm<sup>3</sup>. Les fractions de mésopores ont ainsi été trouvées dans l'intervalle 92 - 95%. Les volumes de micropores, très faibles et typiquement inférieurs à 0,15 cm<sup>3</sup>/g, justifient le caractère essentiellement mésoporeux de ces matériaux.

**Tableau 11. Paramètres de la texture poreuse des aérogels soja-tanin : surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ), volumes de micropores ( $V_{DR}$ ), de mésopores ( $V_m$ ) et de macropores ( $V_M$ ), et fraction mésoporeuse.**

<b>Echantillon</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>V_{DR}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b><math>V_{meso}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b><math>V_{macro}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(<math>V_{meso}/V_{0.99}</math>) (%)</b>
ASFT5,5	407	0,13	1,82	2,72	93
ASFT6	478	0,15	2,29	1,91	94
ASFT6,5	442	0,14	2,10	2,20	94
ASFT7	426	0,12	2,14	1,66	95
ASFT8	435	0,14	1,72	1,60	92
ASFT9	384	0,12	1,78	1,41	94

La surface BET maximale est de 478 m<sup>2</sup>/g à pH 6. Les valeurs obtenues pour les matériaux préparés à d'autres pHs sont, pour la majorité, supérieures à 400 m<sup>2</sup>/g, ce qui reste très élevé pour des aérogels biosourcés. Ces valeurs sont toutefois inférieures à celles d'aérogels synthétiques, type résorcinol-formaldéhyde par exemple. Les biopolymères phénoliques réticulés sont en effet caractérisés par de longues chaînes qui conduisent à de l'encombrement stérique, évitant ainsi la formation de très petits pores liés à de grandes surfaces spécifiques [172]. Ce fait est bien connu pour les oligomères de tanins, puisqu'ils sont essentiellement ramifiés et rigides [42] ce qui empêche la réactivité totale de tous les sites possibles avec le formaldéhyde. En outre, la protéine réagit avec le formaldéhyde par ses fonctionnalités azotées en conférant un caractère 3D au réseau polymère. Cela empêche l'apparition de toute conformation hélicoïdale et par conséquent la formation de pores très étroits.

Les surfaces BET ont été clairement corrélées aux volumes de micro- et mésopores. Les deux types de porosité contribuent ainsi aux valeurs de  $S_{BET}$ , puisque les volumes de pores plus importants entraînent de plus grandes valeurs de surface. La surface spécifique ainsi que les volumes de micro- et mésopores ont passé par un maximum pour l'échantillon préparé à pH 6. A ce pH, le temps de gélification a été le plus élevé comme montré dans la figure 57(a). Cet effet a aussi été observé pour les gels de tanin-résorcinol, dont la surface et le volume de pores étaient maximaux au pH auquel le temps de gélification était aussi le plus élevé [183]. La répétabilité de ce résultat a été vérifiée en re préparant l'aérogel à pH 6. ASFT6 s'est révélé être parfaitement reproductible, présentant une différence entre les deux séries de résultats de seulement 1% sur la  $S_{BET}$ , et 10% sur les volumes microporeux et mésoporeux.



**Figure 57. (a) Temps de gel en fonction du pH ; (b) Corrélation entre surface spécifique et temps de gel (b).**

En outre, une corrélation claire entre le temps de gélification et la surface spécifique a été observée, comme suggéré par la figure 57(b). A un pH très faible, la réaction entre le formaldéhyde et le tannin est contrôlée par le formaldéhyde sous forme protonée, qui est plus réactive que sa forme neutre. Par ailleurs, l'augmentation du pH augmente la nucléophilie des noyaux phénoliques, conduisant à phénolates très réactifs. Ainsi, des valeurs faibles ou élevés de pH conduisent à des temps de gélification plus courts. Les gels de soja-tanin-formaldéhyde à pH 6 ont le temps de gélification le plus élevé (73 min), en produisant la plus importante

$S_{BET}$  ainsi que les volumes de micro- et mésopores les plus hauts. Ainsi, la réticulation plus lente paraît favoriser le développement de la porosité et de la surface spécifique.

A partir des isothermes d'adsorption-désorption, les distributions de tailles de pores ont été calculées par la méthode BJH et sont données dans la figure 58. Toutes les distributions sont assez larges et la plupart des pores ont un diamètre plus petit que 70 nm, avec une valeur maximale située dans l'intervalle de 30 à 40 nm. Aucune corrélation claire entre la position du maximum et le pH initial n'a pu être trouvée. Les distributions sont similaires à celles rapportées pour les aérogels dérivés de cellulose [18] ayant une densité apparente identique. D'autre part, elles restent centrées sur des pores plus larges que celles des aérogels préparés à partir de petites molécules telles que le résorcinol.

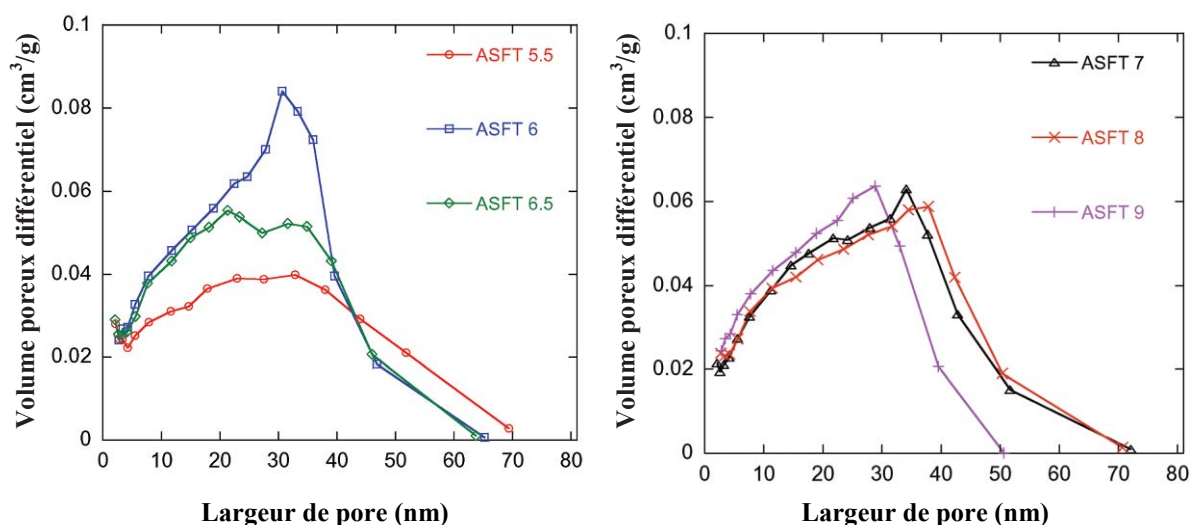


Figure 58. Distributions de tailles de pores des aérogels tanin-soja

#### 4.3.5 Conductivité thermique

Les valeurs de conductivité thermique mesurées pour les aérogels ASFT6 et ASFT9 sont de 0,034 et 0,033 W/m/K, respectivement. Ces échantillons ont été choisis parce qu'ils présentaient les valeurs les plus différentes de paramètres texturaux, comme montré dans le tableau 11. Cependant, ces différences n'étaient pas suffisantes pour produire un changement significatif, puisque la variation observée est dans l'incertitude de la mesure. Les valeurs mesurées sont similaires à celles de mousses de polystyrène expansé [184] et de mousses rigides dérivées de tanins, ayant des porosités aussi élevées que 98% [185] et qui sont actuellement les meilleures mousses isolantes provenant de ressources naturelles.

La conductivité thermique mesurée ici est proche, quoique supérieure, aux valeurs rapportées pour certains aérogels organiques ayant des densités similaires, par exemple, à base de cellulose (0,029 W/m/K à 0,25 g/cm<sup>3</sup>) [18] ou de polyuréthane (0,017 W/m/K à 0,26 g/cm<sup>3</sup>) [84]. Les aérogels de soja-tanin pourraient présenter une conductivité thermique inférieure, à densité constante, si leurs volumes de macropores et de mésopores étaient respectivement plus faibles et plus élevés. Un travail d'optimisation serait alors nécessaire pour parvenir à ajuster la porosité de cette manière.

#### 4.3.6 Conclusions

Dans le présent travail, des aérogels organiques constituées à 91% de ressources naturelles ont été préparés à partir de farine de soja et de tanin, ce qui confirme l'intérêt des biopolymères pour la synthèse de nouveaux solides poreux. Différents pHs de préparation ont conduit à des textures poreuses différentes, et à des surfaces spécifiques dans la gamme 384 - 478 m<sup>2</sup>/g. Le pH a aussi un impact significatif sur le temps de gélification, et une corrélation a été mise en évidence entre le temps de gel et la surface spécifique.

Les aérogels obtenus combinent faibles densités (0,19 à 0,25 g/cm<sup>3</sup>) et volumes de mésopores très élevés (jusqu'à 2,3 cm<sup>3</sup>/g). Ces matériaux ont des potentiels en tant que supports de catalyseur pour des réactions en phases liquide ou gazeuse. Ils sont aussi riches en azote, environ 6% en poids, en raison de l'origine partiellement protéique du matériau. Ces caractéristiques leur confèrent un intérêt évident pour l'adsorption d'espèces acides, par exemple des phénols ou des ions métalliques en phase liquide.

Les méthodes d'adsorption de gaz ont révélé que ces matériaux étaient de 92% à 95% mésoporeux. Néanmoins, leur remarquable volume de mésopores était, en moyenne, égal à la moitié du volume poreux total. La conductivité thermique de ces aérogels a donc été pénalisée, et trouvée toujours supérieure à celle de l'air, 0,027 W/m/K, à température ambiante. Une proportion nettement plus basse de macropores serait nécessaire pour minimiser la contribution de la conductivité gazeuse.

Ce travail a également permis de démontrer que de nouveaux matériaux peuvent être préparés à partir de protéines, ayant différentes structures microscopiques et textures poreuses. Ces matériaux contiennent également la plus faible quantité de formaldéhyde, l'agent de réticulation toujours nécessaire, que dans n'importe quel autre aérogel phénolique d'origine naturelle, qu'il soit dérivé de tanin ou de lignine : 9,4% massiques dans les

formulations soja-tanin, contre 28,6% dans les gels lignine-tanin-formaldéhyde [172], 42,5% dans les gels tanin-formaldéhyde [171] et 27,0% dans les gels lignine-résorcinol-formaldéhyde [186]. Les performances thermiques sont inférieures à celle des aérogels de silice, mais ces nouveaux aérogels soja-tanin sont moins chers, non-irritants et renouvelables à 91%.



## **Chapitre 5. Cryogels**





## 5.1 Préparation des cryogels de tanin-formaldéhyde

### 5.1.1 Introduction

Les cryogels sont des matériaux poreux nettement moins étudiés que les aérogels dans la littérature. La production de cryogels par lyophilisation est une méthode de séchage alternative au séchage supercritique [187], principalement parce que ce dernier est un procédé onéreux à grande échelle. La lyophilisation est un moyen efficace de préparer des gels de carbone de surface spécifique élevée et de structure poreuse contrôlée [71,74].

Toutefois, la majorité des études de cryogels rapportent surtout l'utilisation de ressources d'origine synthétique. La combinaison de l'utilisation de tanin comme précurseur d'une part, et du procédé de lyophilisation d'autre part, devrait permettre la préparation de cryogels nettement moins chers que les aérogels conventionnels dérivés de résorcinol.

### 5.1.2 Influence du pH et de la concentration massique sur la texture poreuse des cryogels organiques de tanin

Après échange avec le tert-butanol, les hydrogels de tanin-formaldéhyde (TF) rapportés dans la figure 38 du Chapitre 4 ont été congelés dans le condenseur d'un lyophilisateur HETO PowerDry PL6000 (ThermoScientific) à une température de  $-90^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h. Ensuite les gels ont été placés dans la chambre de lyophilisation de l'appareil, et sublimés pendant 3 jours. Pendant ce processus la pression et la température dans la chambre a été d'environ 0,12 à 0,20 mbar et  $-96,5^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

Les cryogels organiques résultants sont des monolithes fissurés, quelque soient les conditions de préparations utilisées (figure 59). Les caractéristiques texturales des échantillons sont données dans le tableau 12, en gardant le même formalisme de zones que celui du diagramme de phases (figure 38) du Chapitre 4. Comme prévu, le retrait volumique varie dans une gamme plus étroite (31% à 61%) que celle rapportée pour les aérogels (37% à 84%), toutefois les valeurs de densités varient assez largement selon le pH et la fraction massique.



Figure 59. Cryogels de tanin-formaldéhyde : CrTF18%-8 et CrTF 26%-4.

Le retrait volumique des cryogels est plus complexe que dans le cas des aérogels, car la texture du gel devrait en principe être peu modifiée vu que le solvant utilisé présente une très faible variation de volume pendant sa congélation [74,12 et réfs. cités]. De plus, les forces capillaires sont à peu près absentes lors d'une lyophilisation. Enfin, les gels très dilués, présentant des résistances mécaniques médiocres, ne sont soumis à aucune pression lors de la lyophilisation, contrairement au cas du séchage supercritique. Pour toutes ces raisons, les cryogels aux faibles fractions massiques de résine TF ont présenté des retraits volumiques inférieurs à ceux de leurs aérogels homologues.

Tableau 12. Propriétés texturales des cryogels organiques : retrait volumique  $\tau$  (%) ; densité apparente  $\rho_b$  (g/cm<sup>3</sup>), porosité totale  $\Phi$  (%) ; volume poreux total  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g).

pH		4					6				
		4	6	10	14	18	22	26	30	34	40
2	$\tau$	31	42	40	32	36	48	50	48	51	52
	$\rho_b$	0,04	0,07	0,10	0,14	0,18	0,34	0,33	0,38	0,44	0,56
	$\Phi$	97	95	93	90	87	76	76	73	69	60
	$V_p$	24,29	13,57	9,29	6,43	4,84	2,23	2,32	1,92	1,56	1,07
4	$\tau$	43	48	50	46	51	49	49	50	50	51
	$\rho_b$	0,06	0,07	0,14	0,18	0,23	0,35	0,34	0,38	0,46	0,60
	$\Phi$	96	95	90	87	84	75	76	73	67	57
	$V_p$	15,95	13,57	6,43	4,84	3,63	2,14	2,23	1,92	1,46	0,95
6	$\tau$	44	42	45	50	49	51	51	51	51	51
	$\rho_b$	0,08	0,10	0,15	0,18	0,24	0,39	0,35	0,42	0,48	0,57
	$\Phi$	94	93	89	87	83	72	75	70	66	59
	$V_p$	11,79	9,29	5,95	4,84	3,45	1,83	2,14	1,67	1,37	1,04
8	$\tau$	36	49	49	52	54	56	57	55	52	53
	$\rho_b$	0,12	0,15	0,18	0,30	0,38	0,49	0,45	0,51	0,57	0,67
	$\Phi$	91	89	87	79	73	65	68	64	59	52
	$V_p$	7,62	5,95	4,84	2,62	1,92	1,33	1,51	1,25	1,04	0,78
10	$\tau$	N	56	55	49	54	60	51	60	59	61
	$\rho_b$	N	0,24	0,41	0,34	0,45	0,69	0,64	0,79	0,91	1,06
	$\Phi$	N	83	71	76	68	51	54	44	35	24
	$V_p$	N	3,45	1,72	2,23	1,51	0,73	0,85	0,55	0,38	0,23

Toutefois, la formation de cristaux de glace de *tert*-butanol dans les pores des gels pendant leur congélation a eu un effet non négligeable sur les cryogels qui, bien que monolithiques, ont tous présenté des fissures. Job et al. [71] ont par ailleurs affirmé que lorsque les pores ont des largeurs inférieures à 40 nm, le solvant congelé peut rester piégé à l'intérieur des pores et fondre ensuite. Si ce phénomène a lieu, alors ce solvant est éliminé en partie par évaporation, et par conséquent des forces capillaires résiduelles peuvent exister. Ce phénomène a été supposé en observant les données du tableau 12, qui montrent que le retrait n'est en effet jamais nul. Dans la région violette, correspondant aux gels opaques, les retraits sont les plus faibles car ces gels sont supposés avoir les plus grands nodules (voir Chapitre 4) et aussi les plus grands pores, entraînant en conséquence des forces capillaires elles-mêmes plus faibles. Le retrait augmente alors à la fois avec le pH et avec la fraction massique de résine, tous deux connus pour donner des pores plus étroits, pour atteindre une valeur maximale de 61% dans les conditions expérimentales les plus extrêmes testées ici, i.e. une fraction massique de 40% et un pH de 10. Ce retrait reste néanmoins environ 30% inférieur à la plus grande valeur observée pour les aérogels.

Les valeurs de densité des cryogels organiques sont plus faibles que celles des aérogels homologues aux faibles fractions massiques de résine TF, i.e. inférieures à 10%. Au contraire, aux hautes concentrations en solide (> 26%), les densités sont toujours plus grandes pour les cryogels. A des fractions massiques intermédiaires ces valeurs sont comparables pour les échantillons ayant la même formulation de départ. Par exemple, l'aérogel ATF18%-4 a une densité de 0,21 g/cm<sup>3</sup> tandis que celle du cryogel CrTF18%-4 est de 0,23 g/cm<sup>3</sup>. Ainsi, comme observé pour les aérogels, les volumes poreux totaux et la porosité diminuent à la fois avec le pH et la fraction massique de résine, ces deux paramètres conduisant à des structures plus compactes lorsqu'ils augmentent [160].

Les cryogels préparés avec du *tert*-butanol ont, d'une manière générale, eu tendance à présenter une quantité significative de pores très large [71], et sont donc très macroporeux. Cette conclusion s'appuie sur les volumes poreux totaux  $V_p$ , dont les valeurs parfois considérables (jusqu'à 24 cm<sup>3</sup>/g, voir tableau 12) ne peuvent être attribuées aux micro- et mésopores. C'est en particulier le cas aux fractions massiques de résine TF inférieures ou égales à 18% et aux pHs  $\leq 6$ , qui donnent toujours plusieurs cm<sup>3</sup>/g de volumes poreux totaux. Or, même si ces matériaux n'ont pas été étudiés par adsorption d'azote, des volumes micro- et mésoporeux supérieurs à 1 cm<sup>3</sup>/g sont très rares dans ce type de matériaux organiques, et il est donc clair que la majeure partie de la porosité correspond à des macropores.

Etant donné que la pyrolyse produit un retrait supplémentaire, il a été choisi de carboniser les cryogels afin de diminuer un peu leur macroporosité et développer la micro et la mésoporosité [12]. Les matériaux organiques ont donc été placés dans une nacelle en quartz qui a été installée dans un four tubulaire horizontal, et ont été chauffés à 5°C/min jusqu'à 900°C sous une atmosphère inerte d'azote. La température de consigne a été maintenue pendant 2 heures, puis le four a été laissé refroidir jusqu'à la température ambiante sous courant d'azote.

### 5.1.3 Pyrolyse des cryogels de carbone

Que les hydrogels de tanin-formaldéhyde (TF) aient été séchés par voie sous-critique, supercritique ou par lyophilisation, leur composition reste la même tant que le pH est fixé à une valeur constante. Par conséquent, les transformations chimiques attendues lors de la pyrolyse d'un type de gel ou d'un autre ne doivent pas dépendre de l'étape de séchage. Aux débuts de nos travaux, c'est un aérogel organique TF préparé à pH 5,3 et avec une fraction massique de résine de 4% qui avait été pyrolysé à différentes températures, et analysé par spectroscopie IR [160]. Compte tenu de ce qui vient d'être dit, ces expériences n'ont donc pas été renouvelées avec les cryogels, et ont servi de référence pour la pyrolyse de tous les autres types de gels. Les spectres correspondants sont présentés en figure 60.

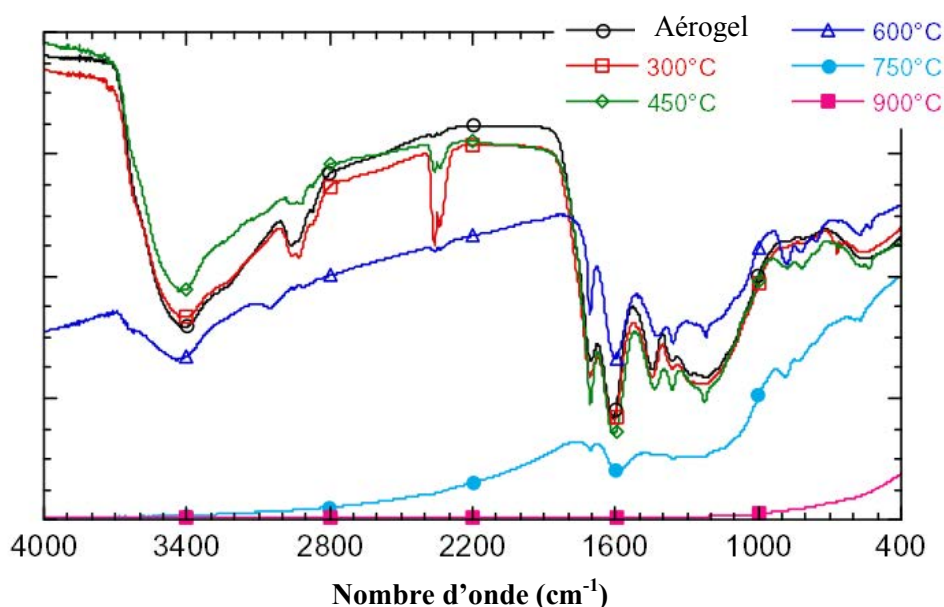


Figure 60. Spectres IR de l'échantillon ATF5,3 organique et traité à différentes températures.

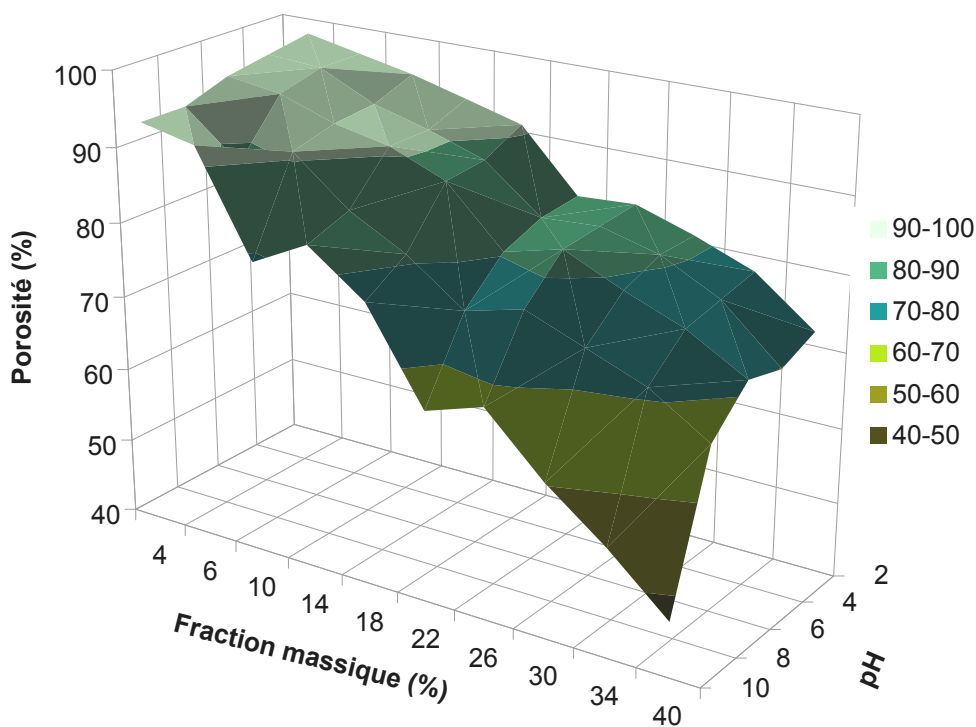
La progression de la pyrolyse peut être estimée au travers des spectres. Le traitement à 300°C ne modifie quasiment pas le spectre de l'aérogel organique de départ, indiquant que très peu de transformations ont eu lieu jusqu'à cette température. A 400°C, une diminution des bandes entre 3500 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  est observée, accompagnée d'une légère augmentation des pics relatifs aux groupes aromatiques (entre 1620  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$ ) et des pics des C-O et C-H dans l'intervalle de 1000  $\text{cm}^{-1}$  à 750  $\text{cm}^{-1}$ . Ce fait est relatif à l'élimination d'eau libre et liée, les autres fonctionnalités subsistant à cette température voyant leur signal augmenter. Le pic entre 2350  $\text{cm}^{-1}$  et 2400  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à une interférence due à  $\text{CO}_2$  sous forme gazeuse [188]. A des températures supérieures, les fonctionnalités des gels : carbonyles (1700 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ ), anneaux aromatiques multi-substitués (750 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ ), et ponts éthers entre anneaux (1230  $\text{cm}^{-1}$ ) sont progressivement libérées et sont définitivement perdues à 900 °C, lorsque toute la matière est transformée en carbone. Ces résultats justifient l'utilisation d'une température de 900°C pour toutes les carbonisations suivantes.

#### 5.1.4 Texture poreuse des cryogels carbonés

Tous les cryogels carbonés ont été étudiés en termes de texture poreuse. La densité réelle a été déterminée pour plusieurs échantillons, et sa valeur moyenne est de  $1,99 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ , tout à fait typique d'un carbone de cette nature. Cette valeur a été utilisée pour calculer la porosité globale (figure 61) et le volume spécifique de pores (tableau 13) des cryogels carbonés.

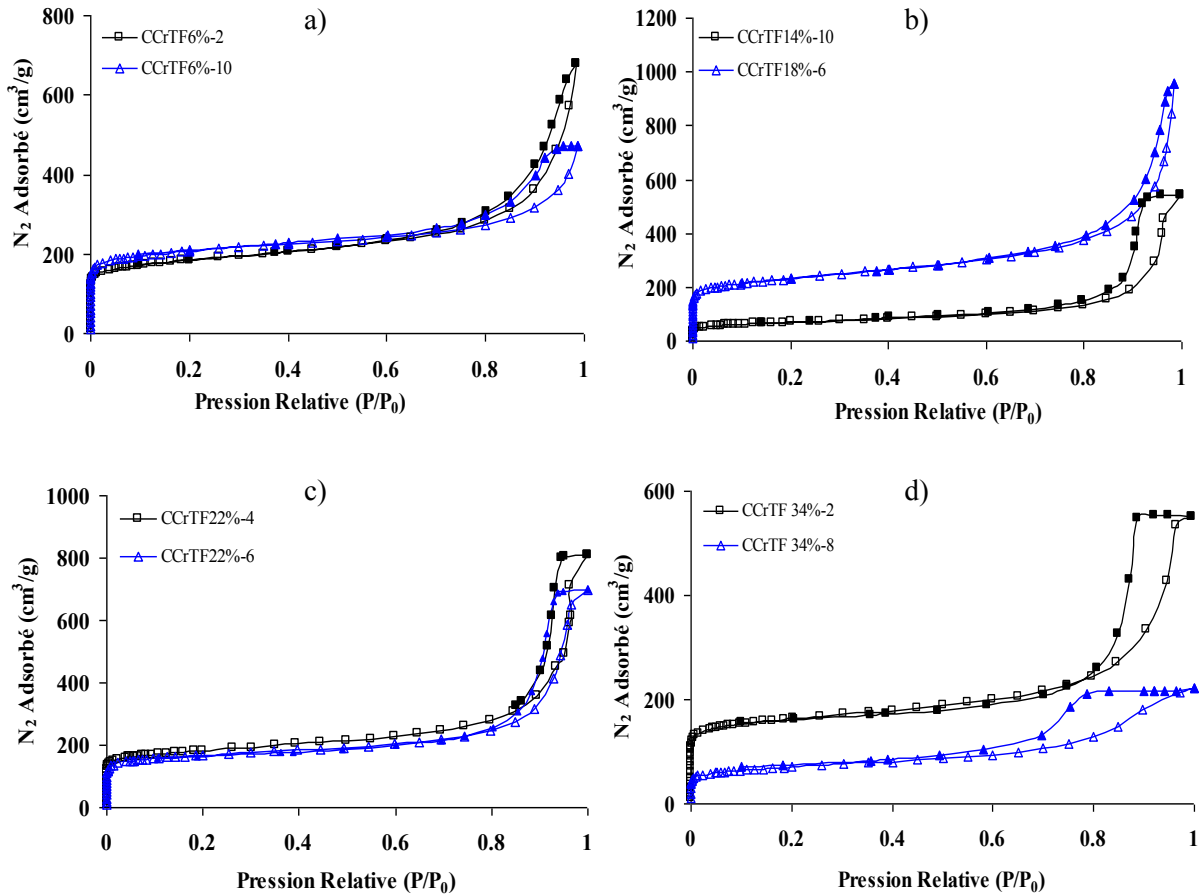
Comme pour les cryogels organiques, la porosité des cryogels de carbone est contrôlée par le pH et la fraction massique, voir figure 61. Les cryogels les plus poreux sont ceux préparés à faible pH et surtout aux concentrations en résine inférieures à 10%, en accord avec les résultats de densité et de retrait volumique. L'échantillon CCrTF4%-2 a présenté la valeur maximale de porosité, 98%, et évidemment la densité la plus faible,  $0,04 \text{ g/cm}^3$ , une valeur exceptionnellement basse même pour des aérogels.

Tous les échantillons ont été soumis à analyse par adsorption d'azote, et toutes les isothermes résultantes sont des combinaisons des types I et IV (figure 62), typiques de matériaux micro-mésoporeux. Le coude des isothermes à faible pression relative est très étroit, ce qui suggère que le processus de carbonisation a bien développé la microporosité du matériau [12], et que ces micropores ont une distribution de tailles resserrée.



**Figure 61. Porosité des cryogels carboné en fonction de leurs paramètres de synthèse.**

La forme de la boucle d’hystérésis dépend de la formulation initiale du gel. Aux faibles concentrations de solide (entre 4 et 18%) et à des pHs initiaux compris entre 2 et 6, les boucles d’hystérésis sont du type H3 (figure 62 (a) et (b)). A pH plus alcalin (8 et 10) pour toutes les concentrations (figure 62 (a) et (b)), et aussi pour les fractions massiques supérieures ou égales à 18% quel que soit le pH (figure 62 (c) et (d)), des boucles d’hystérésis de type H2 ont été observées. D’autre part, les cryogels physiques (région verte du tableau 12) n’ont pas présenté des caractéristiques distinctes de celles des cryogels chimiques (figure 62(a)). Ainsi les échantillons CCrTF4%-8 et CCrTF6%-10 sont essentiellement macroporeux (à 99% pour CCrTF4%-8), voir tableau 13, mais CCrTF6%-10 présente tout de même une structure micro-mésoporeuse bien développée (40% - 60% de la quantité d’azote adsorbable à 77K, respectivement), et en conséquence une surface BET très élevée, 777 m<sup>2</sup>/g, voir figure 63.



**Figure 62. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (symboles vides et pleins, respectivement) de quelques cryogels carbonés.**

Chaque type de volume poreux change en fonction du pH et de la fraction massique (tableau 13). Les volumes de micropores des gels chimiques, par exemple, sont dans la majorité des cas compris entre 0,22 et 0,32 cm<sup>3</sup>/g, sauf aux plus hautes valeurs de pH, qui ont donné des microporosités nettement moins développées. Les valeurs les plus élevées ont été trouvées pour les échantillons CCrTF4%-2 (0,39 cm<sup>3</sup>/g) ; CCrTF10%-6 (0,37 cm<sup>3</sup>/g) et CCrTF14%-4 (0,38 cm<sup>3</sup>/g)). Ces résultats, difficiles à prévoir a priori, semblent être la conséquence de densités et de retraits optimaux pour que la microporosité se développe. Naturellement, ce sont ces mêmes matériaux qui ont donné les plus hautes valeurs de surface spécifique, voir figure 63.

Les valeurs de surfaces spécifiques (figure 63),  $S_{BET}$ , varient très largement, de 13 à 1010 m<sup>2</sup>/g. Les valeurs les plus élevées de  $S_{BET}$  correspondent, pour leur grande majorité, à des pHs entre 2 et 6 avec quelques exceptions, notamment aux fractions massiques de 6% et 26% pour lesquelles tous les pHs ont donné des valeurs de surface spécifiques supérieures à 562 m<sup>2</sup>/g et 690 m<sup>2</sup>/g, respectivement. La fraction de résine de 26% a donné des surfaces BET

(entre 690 m<sup>2</sup>/g et 820 m<sup>2</sup>/g) plus grandes qu'à 6%, et à pH 4 le volume mésoporeux était parmi les plus grands de tout le tableau 13. Ceci suggère que cette fraction massique, pour des raisons qui restent difficiles à élucider, permet de donner des matériaux à la fois très mésoporeux et avec une grande surface spécifique, quelque soit le pH. On peut supposer que cela est dû à un compromis entre une porosité élevée (favorisée par des fractions massiques faibles de résine) et une résistance mécanique importante (favorisée par des fractions massiques élevées de résine) qui permet de minimiser le retrait au séchage et à la pyrolyse.

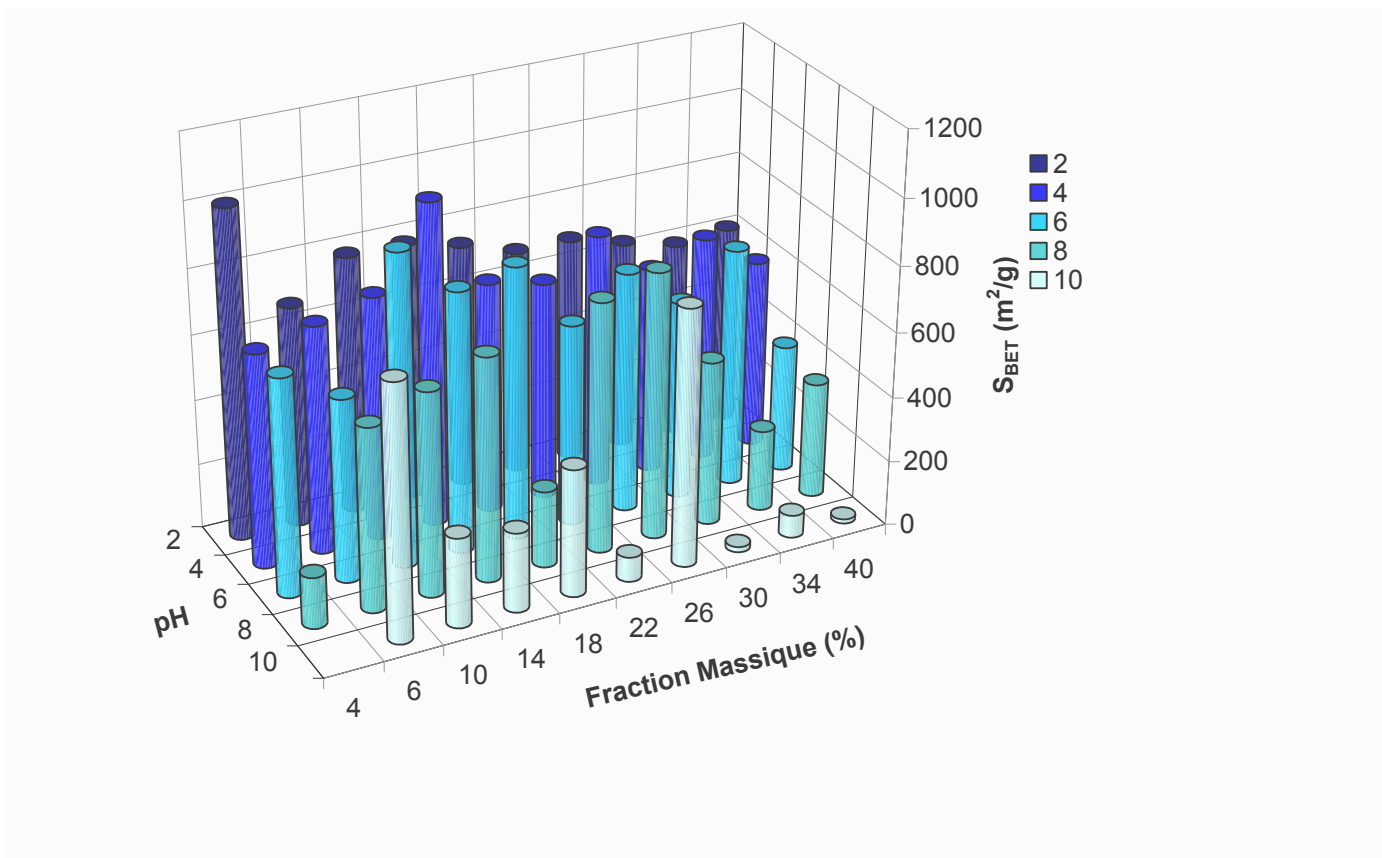
**Tableau 13. Volumes : total de pore  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g) ; de micropores  $V_{DR}$  (cm<sup>3</sup>/g) ; de mésopores  $V_{meso}$ (cm<sup>3</sup>/g) et de macropores  $V_{macro}$  (cm<sup>3</sup>/g) des tous les cryogels carbonés.**

2	$V_p$	24,50	13,78	9,50	6,64	5,05	2,44	2,53	2,13	1,77	1,28
	$V_{DR}$	0,39	0,26	0,31	0,31	0,29	0,27	0,22	0,25	0,23	0,24
	$V_{meso}$	0,71	0,85	0,90	1,03	1,07	1,07	0,60	0,67	0,61	0,33
	$V_{macro}$	23,41	12,67	8,29	5,30	3,69	1,10	1,70	1,20	0,92	0,72
4	$V_p$	16,16	13,78	6,64	5,05	3,85	2,35	2,44	2,13	1,67	1,16
	$V_{DR}$	0,25	0,27	0,29	0,38	0,27	0,26	0,30	0,25	0,27	0,23
	$V_{meso}$	0,06	0,48	0,70	0,82	1,22	0,95	1,19	0,78	0,62	0,36
	$V_{macro}$	15,86	13,03	5,65	3,85	2,35	1,14	0,95	1,09	0,79	0,58
6	$V_p$	12,00	9,50	6,16	5,05	3,66	2,06	2,35	1,88	1,58	1,25
	$V_{DR}$	0,25	0,22	0,37	0,31	0,32	0,24	0,29	0,24	0,28	0,15
	$V_{meso}$	0,07	0,18	0,58	0,80	1,40	0,82	0,73	0,61	0,69	0,30
	$V_{macro}$	11,67	9,10	5,22	3,94	1,94	1,00	1,34	1,03	0,61	0,80
8	$V_p$	7,83	3,66	5,05	2,83	2,13	1,54	1,72	1,46	1,25	0,99
	$V_{DR}$	0,06	0,33	0,24	0,27	0,09	0,30	0,32	0,20	0,10	0,14
	$V_{meso}$	0,01	0,19	0,57	0,91	0,34	0,49	0,88	0,42	0,24	0,15
	$V_{macro}$	7,76	3,14	4,24	1,65	1,70	0,76	0,53	0,85	0,91	0,70
10	$V_p$		6,16	1,94	2,44	1,72	0,95	1,06	0,76	0,60	0,45
	$V_{DR}$	N	0,30	0,10	0,09	0,15	0,03	0,31	ND	ND	ND
	$V_{meso}$		0,45	0,67	0,71	0,32	0,04	0,20	ND	ND	ND
	$V_{macro}$		5,42	1,16	1,63	1,25	0,88	0,54	0,75	0,57	0,45
		4	6	10	14	18	22	26	30	34	40
		Fraction massique de résine TF (%)									

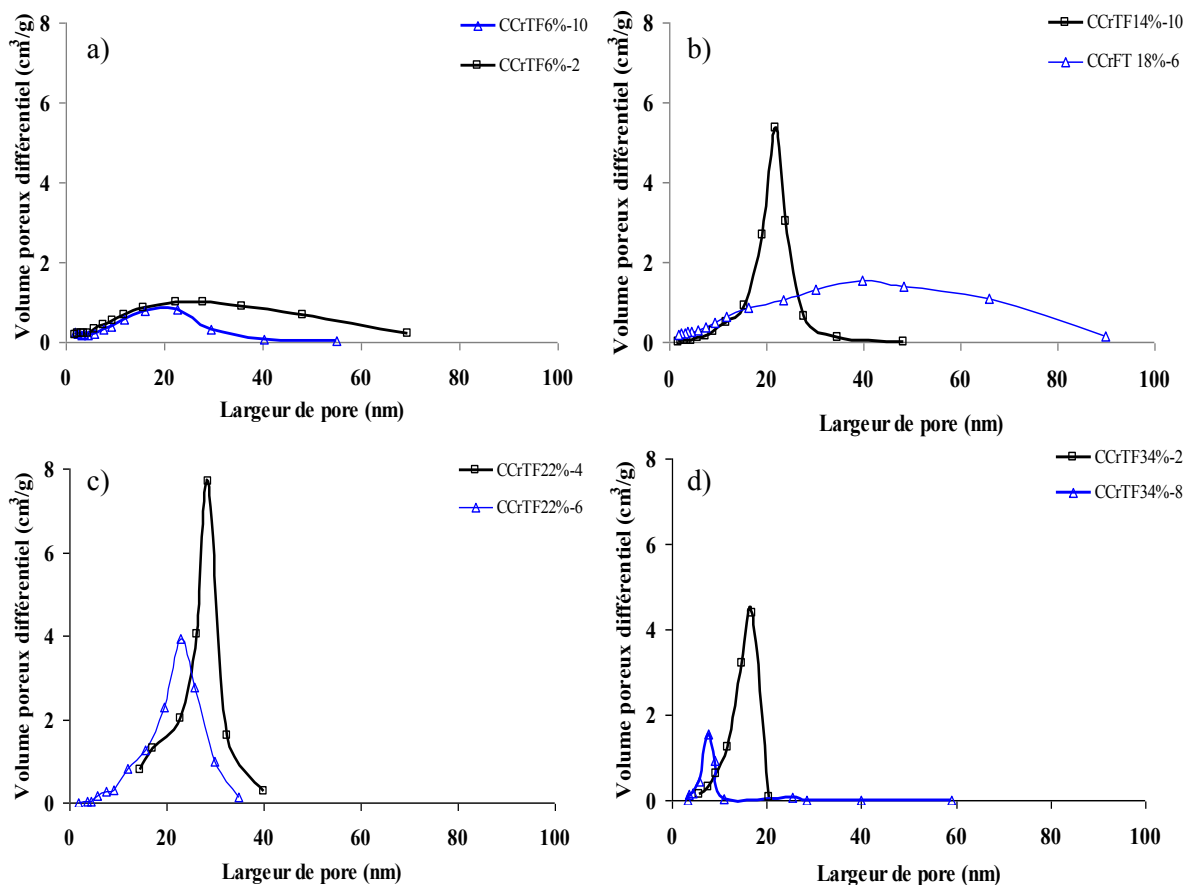
Un maximum de  $S_{BET}$  est clairement observé pour la plus faible fraction massique (4%) à pH 2. Ainsi, l'ajustement du pH et de la concentration massique aux valeurs les plus basses donne des matériaux comparables à des aérogels, avec une porosité très élevée (98%) et une  $S_{BET}$  très développée (1010 m<sup>2</sup>/g). De plus, ce cryogel (CCrTF4%-2) a de grands volumes micro et mésoporeux (revoir tableau 13) qui sont très accessibles au travers de la macroporosité bien plus développée encore (96%). La haute porosité combinée à une grande surface spécifique est intéressante pour l'adsorption de gaz et aussi pour le stockage d'énergie



électrochimique comme dans les supercondensateurs. Par conséquent, la fraction massique de 4% et le pH 2 sont supposés être optimaux lorsqu'une large surface BET et une haute porosité sont simultanément requises.



Les distributions de tailles de pores dérivées de la figure 62 sont données en figure 64. Les échantillons préparés à pH entre 2 et 6 et à des concentrations inférieures à 18% présentent des distributions très larges (figure 64(a) et (b)). Le cryogel CCrTF18%-6 combine une distribution large avec le plus haut volume de mésopores de tout le tableau 13 (1,40 cm<sup>3</sup>/g), tandis que le cryogel CCrTF14%-10 a la fraction mésoporeuse ( $V_{\text{mésop}}/V_{0,99}$ ) la plus haute (88% de la quantité d'azote adsorbable à 77K) mais une distribution nettement plus étroite. Ainsi, lorsqu'un grand volume de mésopores est nécessaire pour une application donnée, un compromis entre volume mésoporeux et distribution de taille de pores peut être trouvé.



**Figure 64. Distributions de taille de pores correspondant aux isothermes de la Figure 4.**

Les concentrations massiques supérieures à 18% donnent toujours des distributions étroites centrées sur des tailles de pores inférieures à 35 nm. Comme pour tous les autres matériaux discutés dans les Chapitres précédents, les distributions ont encore tendance à se déplacer vers les pores étroits lorsque le pH augmente (figure 64 (c) et d)). La seule exception se trouve dans la série à 26% de résine TF, pour laquelle aucune tendance claire n'a pu être observée.

### 5.1.5 Conclusions

Les gels de tanin - formaldéhyde ont été systématiquement convertis pour la première fois en cryogels de carbone. Les caractéristiques texturales telles que retrait volumique, densités apparente et réelle, surface spécifique, volumes et distributions de tailles de pores, ont été mesurées pour tous les cryogels préparés.

Les cryogels de carbone ont présenté les caractéristiques poreuses les plus développées lorsque préparés aux plus faibles pHs et fractions massiques de résine TF. En particulier, le matériau CCrTF4%-2 a présenté des valeurs exceptionnelles de surface

spécifique ( $1010 \text{ m}^2/\text{g}$ ), porosité (98%) et densité ( $0,04 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). Les volumes mésoporeux les plus grands ont été observés pour l'échantillon CCrTF18%-6 en valeur absolue :  $1,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ , et pour l'échantillon CCrTF14%-10 en valeur relative : 88% de l'azote adsorbable à 77K correspondant à de la mésoporosité.

Les diverses distributions de taille de pores trouvées suggèrent que les cryogels de carbone peuvent être utilisés dans plusieurs applications, comme électrodes de supercondensateurs, supports de catalyseur, ou adsorbants de COV ou de métaux lourds.

## **5.2 Production des cryogels carbonés de tanin et leur utilisation en électrodes de condensateur à capacité de double-couche**

La production de cryogels à partir d'une ressource naturelle, le tanin, suivie de leur pyrolyse en cryogels de carbone pour une application en stockage d'énergie électrochimique, a été proposée dans ce travail. La partie qui suit est maintenant dédiée à la caractérisation texturale et électrochimique des cryogels de carbone dérivés du système tanin-formaldéhyde.

### **5.2.1 Préparation des cryogels tanin-formaldéhyde**

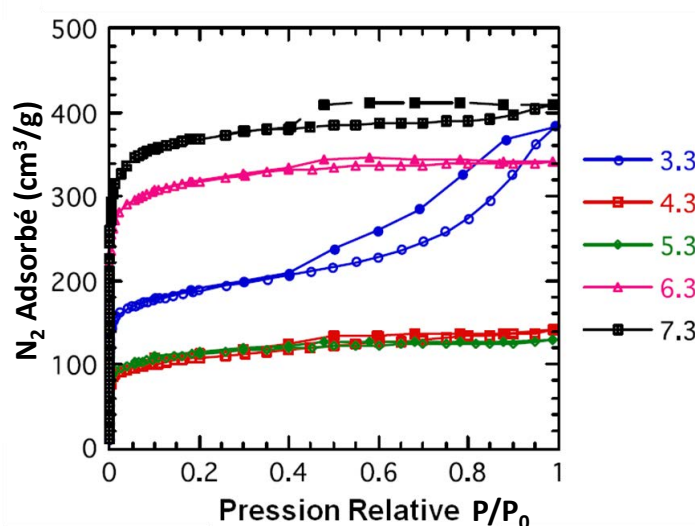
Les tous premiers cryogels TF ont été préparés en 2011, d'une manière un peu différente de celle détaillée lors de l'établissement du diagramme de phases du Chapitre 4. Les proportions de réactifs ont été identiques, mais le changement de pH a été fait avec des solutions de NaOH (à 30 % massique) et de l'acide acétique pur. Par ailleurs, comme la solution initiale présentait un pH de 4,3, les pH ont été modifiés par pas d'une unité dans la gamme de 3,3 à 7,3. Enfin, l'échange de solvant a été fait directement par le tert-butanol. Il s'agissait pour nous des premiers travaux sur ce type de matériaux, et les conditions de préparation n'étaient pas aussi optimisées et strictes que celles utilisées par la suite, et qui ont fait l'objet de la première partie de ce Chapitre. Ainsi, ces premiers cryogels ont été légèrement dilués par les solutions utilisées pour modifier le pH. La fraction massique initiale (4%), sans doute déjà un peu trop faible, a donc été encore un peu inférieure au moment de la gélification. Les gels organiques ont été ensuite carbonisés comme les cryogels décrits antérieurement.

## 5.2.2 Caractéristiques structurales de cryogels de carbone ex tanin-formaldéhyde

Les principaux paramètres qui décrivent la structure poreuse des cryogels de carbone à base de tanin sont donnés dans le tableau 14. La densité apparente a varié peu, de 0,08 à 0,1 g/cm<sup>3</sup>, et sans corrélation claire avec le pH de la solution initiale. Cependant, la valeur la plus basse a été observée au pH le plus acide, en accord avec les résultats obtenus avec les aérogels du Chapitre 4. La porosité totale moyenne calculée a été d'environ 95% pour tous les matériaux.

**Tableau 14. Caractéristiques texturales de cryogels de carbone : densité apparente ( $\rho_b$ ), densité réelle ( $\rho_s$ ), porosité ( $\Phi$ ), volumes ultramicroporeux ( $V_{\text{ultra-}\mu}$ ), supermicroporeux ( $V_{\text{super-}\mu}$ ), mésoporeux ( $V_{\text{meso}}$ ) et total à la saturation ( $V_{0,99}$ ), et surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ).**

	$\rho_b$	$\rho_s$	$\Phi$	$V_{\text{ultra-}\mu}$	$V_{\text{super-}\mu}$	$V_{\text{meso}}$	$V_{0,99}$	$S_{\text{BET}}$
pH	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)
3,3	0,078	1,75	96	0,14	0,06	0,39	0,59	697
4,3	0,100	1,86	95	0,08	0,05	0,09	0,22	399
5,3	0,099	1,82	95	0,07	0,09	0,04	0,20	417
6,3	0,104	1,70	94	0,26	0,22	0,05	0,53	1228
7,3	0,101	1,77	95	0,27	0,28	0,08	0,63	1420



**Figure 65. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (symboles vides et pleins, respectivement) de tous les échantillons.**

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont données en figure 65. Toutes les courbes ont présenté une inflexion à des pressions relatives ( $P/P_0$ ) proches de 0,01, ce qui indique la présence de micropores étroits. Seule l'isotherme du cryogel préparé à pH 3,3 a présenté un comportement très différent et peut être identifiée à une combinaison des types I et IV, typique de la présence simultanée de micropores et de mésopores. Cette isotherme a présenté une boucle d'hystérésis type H3. Toutes les autres isothermes étaient de type I, présentant des boucles d'hystérésis de type H4.

L'échantillon préparé à pH 3,3 est celui qui a la plus grande mésoporosité, mais également une quantité significative de micropores étroits. Les pH plus élevés conduisent à des volumes de mésopores bien plus faibles mais très voisins les uns des autres, et les changements de volumes de micropores observés y sont plus complexes. Les échantillons préparés à pH 4,3 et 5,3 sont en effet presque identiques et présentent les volumes de micropores les plus bas de toute la série, et par conséquent les plus faibles surfaces spécifiques. Les échantillons préparés à pH 6,3 et 7,3 présentent aussi des caractéristiques texturales très proches entre elles, toutefois l'échantillon à pH 7,3 a sa surface spécifique et tous ses volumes de pores plus élevés. Les distributions de taille de pores correspondantes, calculées par la méthode DFT, sont données en figure 66.

Le cryogel à pH 3,3 a une large distribution de pores autour de 10 nm et deux pics dans la région microporeuse. Cependant, le minimum à 1 nm peut être dû à un artefact bien connu avec la méthode DFT. Les autres cryogels présentent trois pics dans la région des micropores, et la remarque à propos du minimum à 1 nm s'applique aussi. Les distributions sont centrées sur des pics analogues, mais les intensités sont différentes.

Le volume de micropores augmente lorsque le pH passe de 5,3 à 7,3. Les tendances sont clairement observées lorsque les volumes de pores sont tracés en fonction du pH initial des précurseurs, voir figure 67. Naturellement, la surface BET présente une corrélation avec le volume de micropores.

Les surfaces BET sont typiques de cryogels de carbone pour les pH acides. En revanche, à des pH supérieurs à 6, les surfaces sont beaucoup plus élevées que celles habituellement rencontrées avec ce type de matériaux qui sont, en général, comprises entre 600 et 700  $\text{m}^2/\text{g}$  [105]. La surface BET atteint une valeur maximale remarquable de 1400  $\text{m}^2/\text{g}$ , et les volumes de micropores relatifs aux pHs élevés sont parmi plus grands rapportés dans la littérature pour des cryogels de carbone, qui sont rarement supérieurs à 0,25  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Par contre, les volumes de mésopores dans ces cryogels sont relativement faibles.

La figure 67 montre que les surfaces et les volumes de pores les plus faibles apparaissent aux pHs 4 et 5. Les macropores ne peuvent pas être détectés par la technique d'adsorption, mais sont présents en grande quantité. Les valeurs calculées par la soustraction  $V_p - V_{0.99}$ , où  $V_p$  est calculé à partir de l'équation (A6), sont en effet considérables, puisque comprises entre 8.5 et 11.6  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

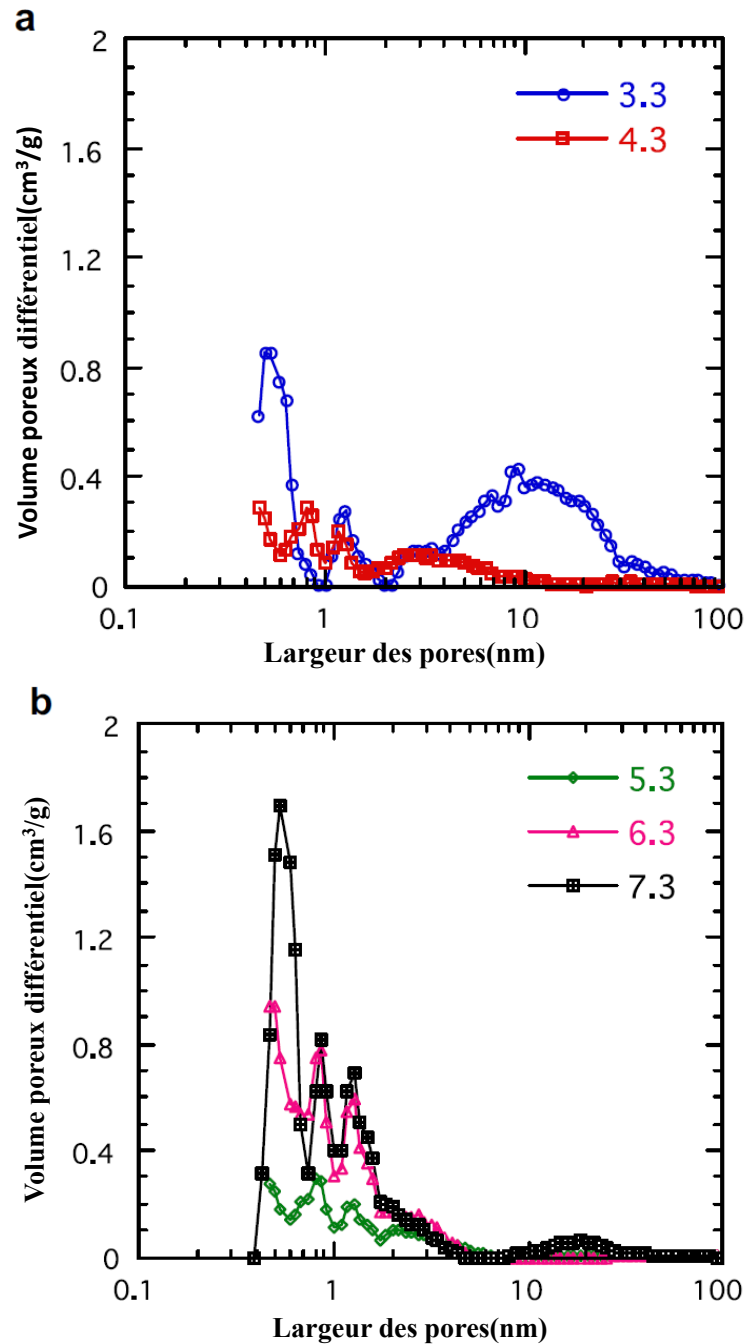


Figure 66. Distribution de tailles de pores correspondant aux isothermes de la figure 65.

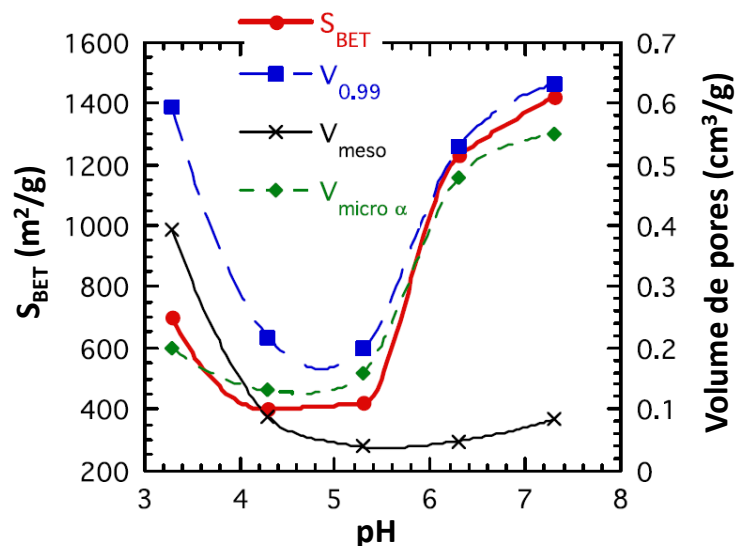


Figure 67. Surface spécifiques et volumes  $V_{0,99}$ ,  $V_{meso}$ , et  $V_{micro}$  en fonction du pH.

### 5.2.3 Performances des cryogels de carbone TF comme électrodes de condensateur à capacité de double-couche

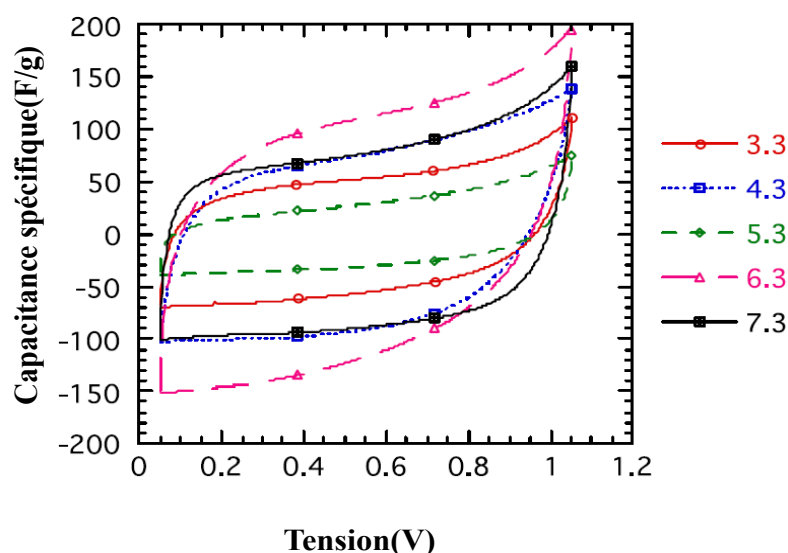
Les supercondensateurs électrochimiques à capacité de double-couche sont des dispositifs de stockage d'énergie qui bénéficient d'une grande attention de la part des industriels, en raison de leurs applications dans les véhicules électriques et hybrides, entre autres. Divers types de carbone tels que charbon actif, noir de carbone, nanotubes ou gels de carbone ont été proposés comme matériaux d'électrodes [189]. Les gels combinent en effet des propriétés essentielles telles que conductivité électrique, porosité et surface spécifique ajustable, et bénéficient de l'inertie chimique du carbone.

Les performances des supercondensateurs peuvent être estimées en termes de capacité de double-couche, d'autodécharge, de cyclabilité, de puissance délivrée, etc. Actuellement, les aérogels de carbone sont très étudiés pour cette application, avec une valeur moyenne de capacitance pour ces matériaux d'environ 150 F/g. Toutefois ils sont pénalisés par leur coût. L'utilisation de gels poreux biosourcés méritait donc d'être examinée.

Les cryogels de carbone TF ont donc été testés comme matériaux d'électrodes, selon le montage décrit en Annexe 1. Il est utile de rappeler ici que deux pastilles à base de cryogels ont été préparées pour chaque type de matériau synthétisé. Le volume poreux total d'une électrode a pu être estimé à partir de la densité moyenne de la pastille, d'environ 0,5 g/cm<sup>3</sup>, et de sa formulation : cryogel, noir de carbone et PVDF, ces deux derniers ayant des densités de 2,0 et 1,8 g/cm<sup>3</sup>, respectivement. Une valeur typique de 1,7 cm<sup>3</sup>/g a été trouvée, et sur cette base, des volumes de macropores ont été trouvés supérieurs à 1 cm<sup>3</sup>/g pour la plupart des

échantillons. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles de cryogels monolithiques en raison du broyage de ceux-ci lors de la préparation des pastilles, mais sont très suffisantes pour favoriser une diffusion rapide des ions vers la porosité plus étroite. Les macropores ne contribuent en effet pas à la capacité de stockage des électrodes : leur présence est donc importante mais doit être minimisée.

Les courbes de voltammétrie cyclique ont été obtenues à une vitesse de balayage constante de 2 mV/s (figure 68). Toutes les courbes de voltammétrie ont présenté une forme quasiment rectangulaire pour n'importe quel pH de préparation des gels. Cet aspect est typique d'un comportement purement capacitif. Comme dans la majorité des cas publiés, les cycles présentent pourtant une légère inclinaison par rapport à l'axe horizontal, en raison de la résistance de l'électrolyte et de la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant, ce qui suggère la possibilité d'une autodécharge jamais totalement négligeable dans ce genre de dispositif.



**Figure 68. Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes à base de cryogels de carbone dont les précurseurs ont été préparés à différents pH.**

Aucun pic associé à des réactions d'oxydoréduction n'est détecté, et les cycles sont totalement symétriques et réversibles. Ce comportement est typique d'un condensateur idéal à charge rapide, pour lequel l'énergie peut être récupérée à la décharge au même potentiel que celui nécessaire pour son stockage lors de la charge. Les valeurs de capacitances spécifiques, calculées à partir de l'équation (A7) et des données de la figure 68, sont présentées dans le tableau 15.



Les valeurs de capacitance spécifique à 2 mV/s sont de l'ordre de grandeur habituel trouvé pour les aérogels de carbone, en d'autres termes de 30 à 150 F/g [190-192]. Les capacitances les plus élevées, à pH 6,3 et 7,3, sont comparables à celles obtenues pour des charbons actifs commerciaux (28-100 F/g) [193], des nanotubes de carbone (4-160 F/g) [194] et pour des xérogels de carbone (10-200 F/g) [195]. Les capacités de la double-couche, listées dans le tableau 15, ont été calculées en divisant la capacitance ( $C_{cv}$ ) par la surface BET. La valeur moyenne, d'environ  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , est comparable à celle des charbons actifs commerciaux [193] et des carbones poreux ordonnés [196]. Toutefois, cette valeur moyenne est inférieure à la capacitance par unité de surface qui fait consensus pour le graphite :  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [190,197].

**Tableau 15. Capacitances spécifiques des cryogels mesurés à partir des courbes de voltammétrie à 2 mV/s ( $C_{cv}$ ), capacité de la double-couche calculée à partir de  $C_{cv}$  et de la surface BET, et capacitances spécifiques extrapolées à vitesses de balayage zéro ( $C_0$ ) et infinie ( $C_\infty$ ).**

pH	$C_{cv}$ (F/g)	Double-couche ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$C_0$ (F/g)	$C_\infty$ (F/g)
3,3	54	7,7	121	10
4,3	83	20,8	260	6
5,3	30	7,2	34	21
6,3	109	8,9	354	22
7,3	81	5,7	124	56

Seul l'échantillon préparé à pH 4,3 a présenté une telle valeur, ce qui suggère qu'une grande partie de sa surface interne est accessible par l'électrolyte à la vitesse de balayage de 2 mV/s. Il est important de préciser que la surface spécifique déterminée par des études d'adsorption n'est pas nécessairement égale à la surface accessible aux ions. L'accessibilité des pores aux ions de l'électrolyte est en effet déterminante pour l'application, et peut être étudié par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, comme indiqué en figure 69. Les courbes du seul cryogel préparé à pH 7,3 y sont données comme exemples.

Les comportements de tous les autres échantillons préparés dans ce travail ont été similaires à celui de la figure 69. A des vitesses de balayage plus élevées, les cycles sont devenus plus étroits, ce qui indique la diminution de la capacitance. Cette diminution est liée à la difficulté croissante de l'électrolyte à diffuser dans les pores étroits du cryogel de carbone,

entraînant une baisse de la surface électroactive. Par conséquent, la résistance interne est considérablement augmentée, conduisant à une chute importante diminution de la capacité et donc à un ralentissement du processus de charge. La capacité spécifique a été représentée en fonction de la vitesse de balayage dans la figure 70(a) pour tous les cryogels de carbone.

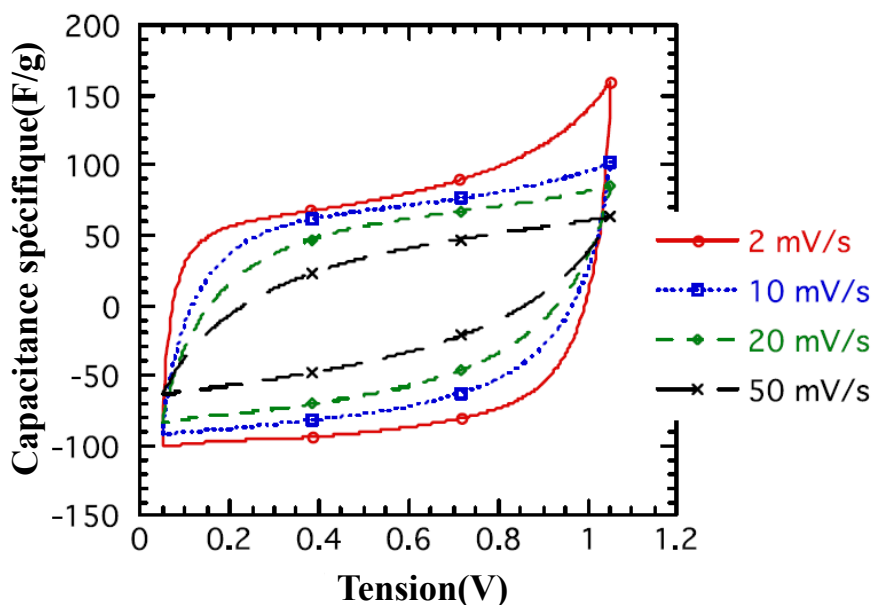


Figure 69. Courbes de voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage pour les électrodes poreuses à base du cryogel préparé à pH 7,3.

En admettant que le processus de charge est contrôlé seulement par la diffusion des ions à travers la porosité, la capacité devrait suivre l'équation suivante [197]:

$$C \approx C_0 + a s^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

où  $C_0$  est la capacité à vitesse de balayage est nulle,  $s$  est la vitesse de balayage et  $a$  est une constante. Par ailleurs, la capacité réciproque devrait être une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de balayage :

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_\infty} + b s^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

où  $C_\infty$  est la capacité à vitesse de balayage infinie, et  $b$  est une autre constante.

Les équations (7) et (8) ont été ajustées aux données expérimentales de tous les échantillons en figure 70 (a) et (b), respectivement. Les valeurs de  $C_0$  et  $C_\infty$  de chaque échantillon sont donnés dans le tableau 15.  $C_0$  est la capacité théorique à l'équilibre, pour

lequel les plus petits pores sont remplis par les ions de l'électrolyte. Au contraire, la capacitance à vitesse de balayage infini  $C_{\infty}$  correspond à la capacitance des pores les plus rapidement accessibles, donc à celle des pores les plus larges.

Les valeurs de  $C_{\infty}$  sont beaucoup plus faibles que celles mesurées à 2 mV/s ( $C_{cv}$ ), ce qui suggère l'importante contribution des pores étroits à la capacitance. En revanche, la plupart des valeurs de  $C_0$  sont remarquablement plus élevées que celles mesurées par la voltammétrie cyclique, ce qui indique que ces pores étroits ne sont disponibles qu'à vitesse de balayage très faible en raison de la difficulté des ions diffuser à l'intérieur. Le cryogel préparé à pH 5,3 est une exception car il présente des valeurs similaires de  $C_{cv}$  et  $C_0$ , en démontrant que l'accessibilité quasi totale de ses micropores à vitesse de balayage infiniment faible. Malgré leur similarité de textures poreuses, les échantillons préparés à pH 4,3 et 5,3 (voir le tableau 14 et la figure 67) ont présenté des réponses très différentes aux mesures électrochimiques. Ce fait peut être attribué aux différences de connectivité et d'accessibilité de leurs micropores.

La diminution des performances observées avec l'élévation de la vitesse de balayage est liée à l'absence de mésopores qui peuvent mener efficacement les ions de l'électrolyte au cœur des électrodes, comme déjà suggéré en figure 66. Des pores inutilement grands (macropores) sont présents dans les électrodes, qui coexistent essentiellement avec des micropores au travers desquels la diffusion des ions est difficile. Ainsi, il a été rapporté que les pores plus larges que 1,1 nm peuvent être électrochimiquement actifs en moins de 0,1 s, tandis que pour les pores ayant une largeur de 0,6 nm nécessitent environ 5 s [193]. De meilleures performances seraient obtenues si la structure des pores des cryogels disposait d'une mésoporosité étroite et bien interconnectée, qui non seulement faciliterait l'accès aux micropores mais contribuerait aussi à la surface active.

La plupart des travaux publiés s'accordent à dire en effet que les micropores déterminent la surface spécifique sur laquelle les ions sont adsorbés, alors que les mésopores sont essentiels pour le transfert d'ions [198]. Par conséquent, une meilleure accessibilité des ions à la surface active conduit à une plus grande capacitance de l'électrode. Cependant, des résultats contradictoires décrivant l'effet de la taille des pores sur la capacitance ont été rapportés dans la littérature. Certains auteurs ont déclaré que des carbones poreux ayant des largeurs de pores dans la gamme de 3 à 13 nm sont ceux qui présentent les valeurs les plus élevées de capacitance [199], et que les micropores plus étroits que 1 nm ne peuvent pas être accédés par l'électrolyte et par conséquent ne contribuent pas à la capacité de double-couche

[200,201]. De plus, les mésopores plus larges que 20 nm seraient inutilement grands pour le transfert d'ions [69]. D'autres travaux ont encore suggéré que les pores plus larges que 0,5 nm pourraient être accessibles par voie électrochimique à un électrolyte aqueux, mais que la double-couche électrique ne pourrait pas se développer complètement dans les micropores [202,203]. Et dans ces conditions, l'existence de micropores devrait réduire de façon significative la capacitance globale.

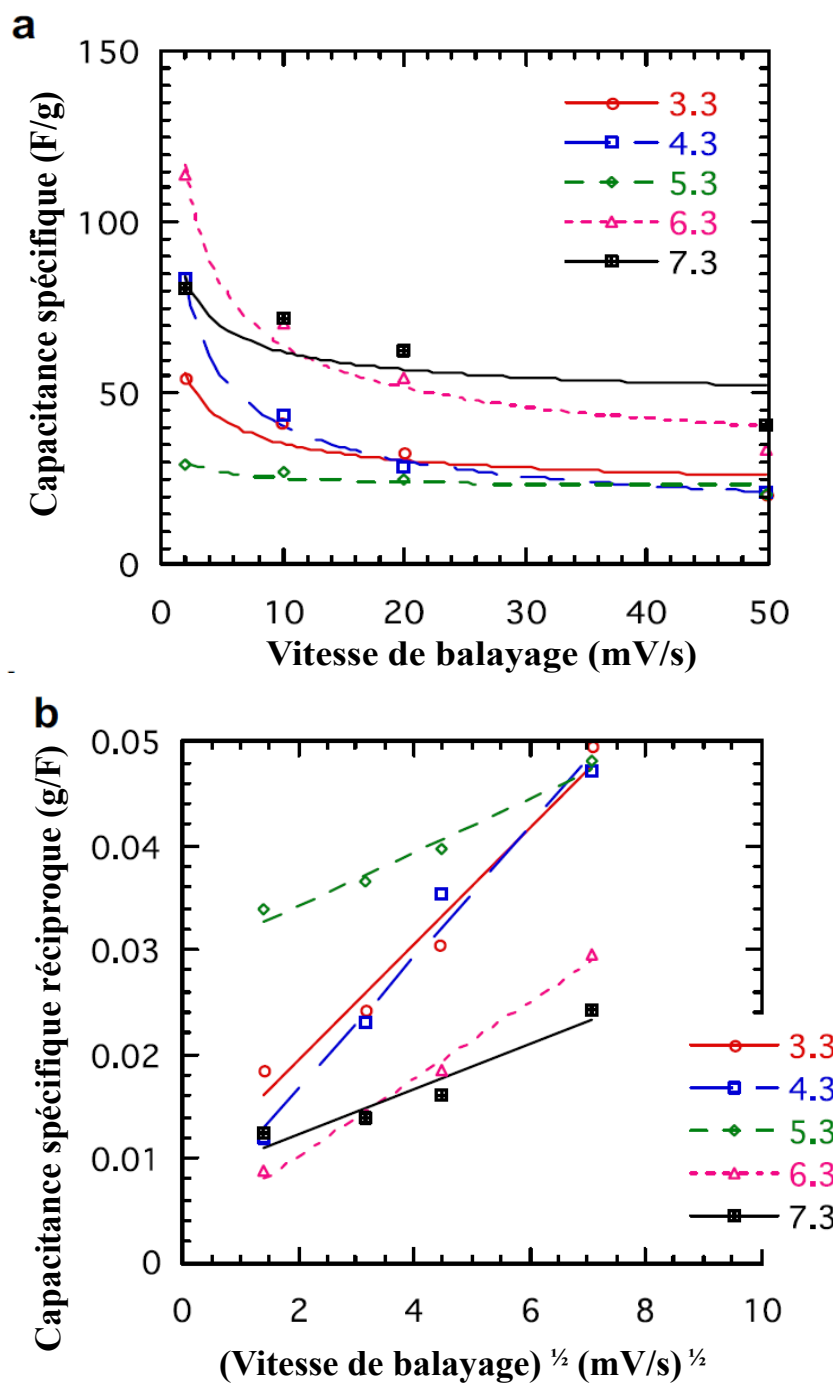
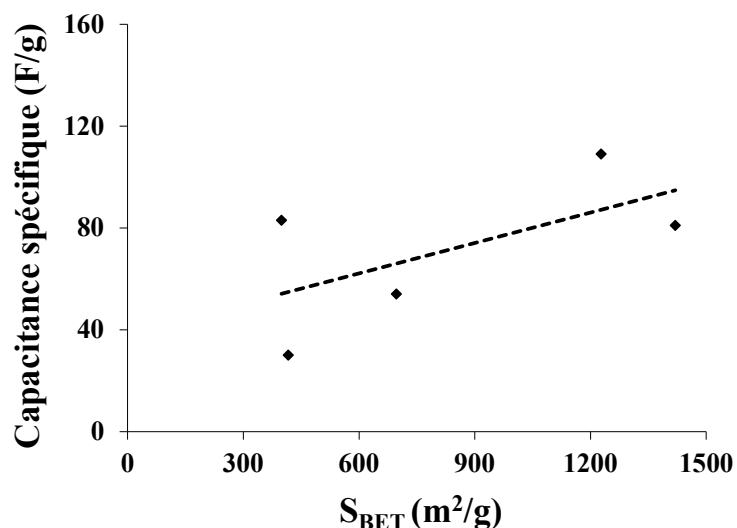


Figure 70. Capacitances spécifiques des cryogels en fonction de la vitesse de balayage : (a) courbes calculées à partir de l'équation 7 ; et (b) de l'équation 8.

En revanche, d'autres travaux ont indiqué que la présence de supermicropores améliore avantageusement la capacitance spécifique [196], et que les pores de largeur 0,7 nm peuvent y contribuer de manière significative [204]. Ce phénomène suppose un mécanisme différent de celui de la formation de la double-couche classique. Ainsi il a été trouvé que les ultramicropores, ( $< 0,7$  nm) ont une contribution essentielle à la capacitance de matériaux poreux ordonnés en milieu aqueux [205]. Dans [205], les ions sont supposés entrer sous forme désolvatée dans les pores les plus étroits, accessibles seulement au travers d'un réseau interconnecté et bien développé de mésopores et de supermicropores. Devant autant de situations différentes, l'effet de chaque type de pores sur la capacitance des cryogels de carbone TF a été étudié comme suit.

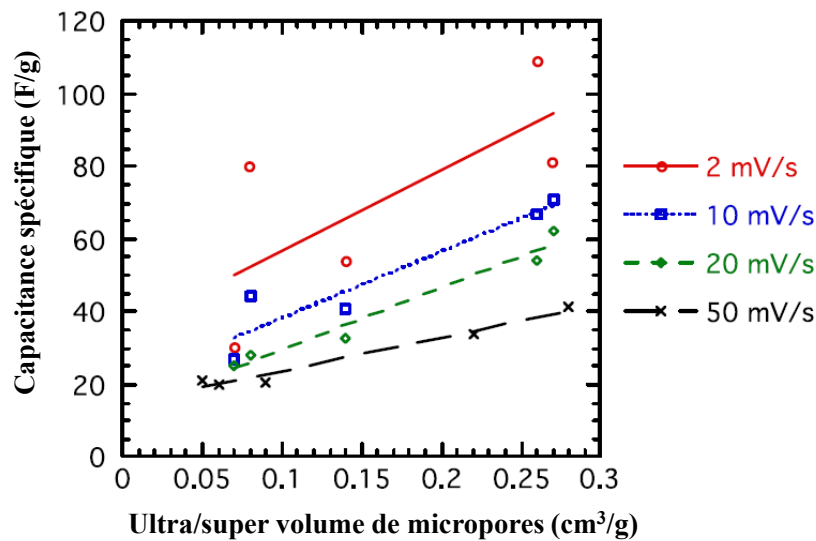
Tout d'abord, des corrélations entre la capacitance et la surface BET d'une part, et le volume de micropores d'autre part, ont été trouvées. Ces tendances ne sont généralement pas observées avec la plupart des carbones poreux [193,206-208], sauf en de rares occasions, et seulement pour les échantillons préparés à partir des mêmes sources de carbone, le résorcinol par exemple [209,210]. La linéarité suggère que la surface active est égale, ou au moins proportionnelle à la surface spécifique mesurée par la méthode BET. La pente de la droite (figure 71), voisine de  $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , est assez proche de celle trouvée par Sepehri et al:  $6.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , et qui avait été obtenue pour des cryogels de carbone dérivés de résorcinol [210].



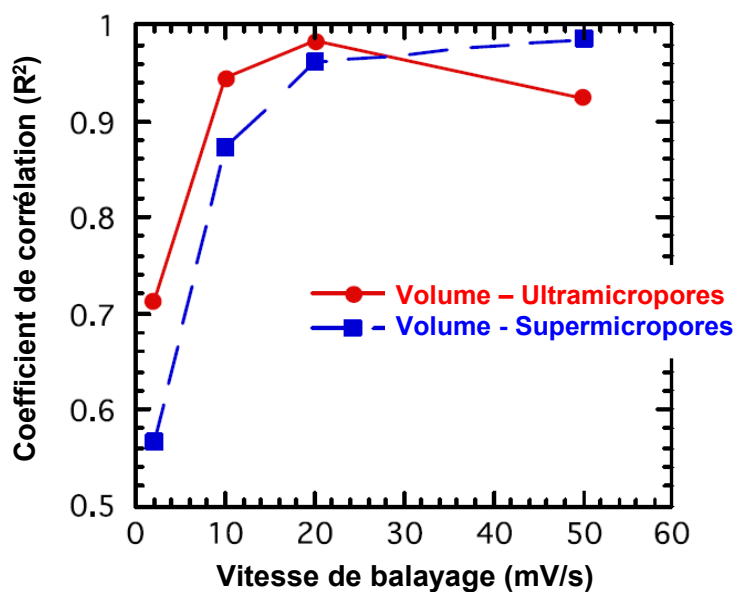
**Figure 71. Corrélation entre la capacitance spécifique et la surface BET.**

Des ajustements linéaires raisonnablement bons ont été obtenus en traçant la capacitance spécifique mesurée à différentes vitesses de balayage différentes en fonction des volumes de micropores. Les données obtenues à faible vitesse de balayage, 2 mV/s, ont

présenté une importante dispersion, mais la tendance était néanmoins linéaire, voir figure 72. Cette relation entre la capacitance et les volumes de micropores n'a été observée qu'une seule fois dans la littérature [205]. Des corrélations linéaires encore meilleures ont été obtenues lorsque les capacitances ont été tracées en fonction des volumes d'ultramicropore pour les faibles vitesses de balayage, inférieures ou égale à 20 mV/s, et en fonction des volumes de supermicropores à vitesse plus élevée, 50 mV/s (figure 72). Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  des ajustements linéaires, données en figure 73, montrent que les ultramicropores contrôlent la capacitance dans la gamme des vitesses de balayage 2 – 20 mV/s, alors que ce sont les supermicropores qui sont déterminants aux vitesses de balayage supérieures, à partir de 50 mV/s. La contribution des supermicropores aux valeurs de capacitance a en effet augmenté avec la vitesse de balayage, alors celle des ultramicropores est passée par un maximum à 20 mV/s. Quoique tout à fait logique, c'est la première fois qu'un tel phénomène est observé.



**Figure 72.** Corrélations entre la capacitance spécifique ( $C_{cv}$ ) mesurée à différentes vitesses de balayage et les volumes ultramicroporeux (de 2 à 20 mV/s) et supermicroporeux (à 50 mV/s).



**Figure 73.** Coefficients de corrélation correspondant aux ajustements linéaires de la figure 67.

Aucune corrélation n'a été trouvée entre la capacitance et le volume de mésopores ou le volume poreux total. Par conséquent, on peut conclure que les micropores rendent compte de la majeure partie de la capacitance, mais deviennent rapidement peu accessibles dans la profondeur du matériau dès que la vitesse de balayage augmente. Étant donné l'absence de mésopores dans ces cryogels, ce sont les micropores qui contrôlent la diffusion de l'électrolyte, et lui donne ainsi une faible conductivité ionique. On s'attend donc à ce que les électrodes préparées à partir de cryogels de carbone TF délivrent une énergie limitée, et à ce que leur optimisation soit nécessaire.

#### 5.2.4 Conclusions

Les premiers cryogels de carbone dérivés du système tanin-formaldéhyde ont été obtenus dans une large gamme de pH et ont présenté des densités apparentes extrêmement faibles, surtout en raison d'une fraction considérable de macropores. Seuls les échantillons préparés à pH supérieur à 6 ont présenté des surfaces BET et des volumes de micropores très élevés, mais tous les matériaux avaient des volumes de mésopores très faibles. Les électrodes à base de cryogels préparés à  $\text{pH} \geq 6$  ont présenté de capacitances spécifiques élevées, comparables à celles d'aérogels de carbone beaucoup plus chers à préparer.

La forme rectangulaire des voltammogrammes à faible vitesse de balayage suggère un stockage de charge par pure attraction électrostatique, et par conséquent un comportement capacitif idéal pour ces cryogels de carbone. Les micropores sont clairement responsables des

valeurs de capacitance mesurées, avec un rôle dominant des ultramicropores et supermicropores à de faible et haute vitesse de balayage, respectivement.

Etant donné que les micropores participent au processus de stockage de charge et que des mésopores seraient très utiles pour une accessibilité rapide des ions, l'optimisation de ces cryogels de carbone est encore nécessaire, afin de les rendre plus mésoporeux, moins macroporeux mais tout en préservant la microporosité.



## **Chapitre 6. Xérogels**



## 6.1 Préparation de xérogels tanin - formaldéhyde

### 6.1.1 Introduction

Le caractère monolithique est une qualité qui permet à certains matériaux poreux de pouvoir être utilisés directement dans plusieurs applications telles que support de catalyseur, matériau de colonne de chromatographie ou électrode de supercondensateur. Afin d'y parvenir, le séchage supercritique est largement utilisé puisqu'il permet de maintenir plus ou moins les dimensions et la forme de l'hydrogel de départ. Néanmoins, les forces capillaires ne sont pas toujours complètement évitées, comme expliqué au Chapitre 4, et il n'est pas rare que des fissures et/ou des retraits soient constatés après séchage. En outre, l'extraction supercritique du solvant a un coût élevé [74,77] et requiert une pression, et parfois aussi une température, élevée.

Ainsi, de nouvelles solutions pour tenter d'éviter ces inconvénients ont été proposées, telles que la lyophilisation [6,74] déjà abordée au chapitre précédent, et le séchage sous-critique sans prétraitement [5,7,71]. D'un côté, la lyophilisation peut produire des matériaux ayant une texture poreuse hétérogène avec de très larges pores en raison de la croissance de cristaux de glace de solvant [71], et le caractère monolithe n'est pas toujours maintenu. D'un autre côté, le procédé de séchage sous-critique se fait dans des conditions de pression ambiante, et l'échange de solvant peut être évité dans certains cas. C'est donc la méthode de séchage la plus simple et donc la moins onéreuse, par contre les matériaux produits sont susceptibles de perdre une grande part de leur porosité initiale.

Des matériaux monolithiques hautement poreux ont cependant déjà été produits à partir de gels résorcinol-formaldéhyde par un séchage sous-critique dans des conditions strictement contrôlées [71]. Par l'emploi de paramètres adéquats de synthèse d'abord, et de séchage ensuite, la résistance mécanique des gels peut être suffisamment élevée pour résister aux forces capillaires et ainsi éviter l'effondrement de la structure [211].

C'est dans ce contexte que des xérogels dérivés du système tanin - formaldéhyde ont été préparés.

### 6.1.2 Synthèse de xérogels tanin - formaldéhyde

Les premiers xérogels préparés à base de tanin ont tous présenté un retrait volumique très important. Plusieurs solvants ont pourtant été testés pour échanger l'eau initialement incluse dans la porosité. Acétone, éthanol, et *tert*-butanol ont ainsi été utilisés en raison de leur faible tension superficielle. Diverses méthodes de séchages : à l'air, à température ambiante, à l'étuve à 50°C, à 80°C et à 100°C, et sous vide à 50°C et à 80°C ont aussi été employées. Aucune de ces tentatives n'a permis d'obtenir des xérogels de haute porosité. La majorité des échantillons se sont fragmentés, et la perte de volume a été systématique dans tous les cas. L'utilisation de différents solvants n'a donné aucune différence de porosité finale, contredisant certains travaux antérieurs. L'acétone a donc été utilisée par défaut pour tous les essais suivants.

Afin d'effectuer le séchage dans les conditions les plus douces possibles, les mêmes hydrogels que ceux présentés en figure 38 du Chapitre 4 ont été installés dans des tubes en polyéthylène dont l'ouverture a été fermée avec du coton. Puis les tubes ont été mis dans un dessiccateur vide (i.e. sans agent desséchant), à température ambiante, et légèrement ouvert afin de ralentir l'évaporation du solvant et tenter ainsi d'éviter retraits et fissures. Dans ces conditions, les échantillons ont bien conservé leur caractère monolithique, mais les pertes de volume n'ont pas été réduites pour autant (figure 74).

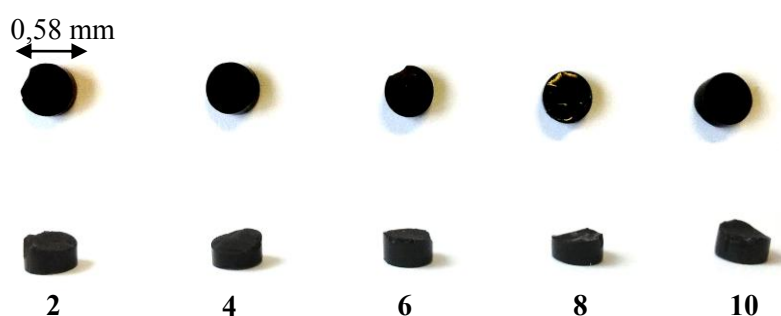


Figure 74. Xérogels TF22% préparés aux différents pH indiqués sur la figure.

### 6.1.3 Porosité des xérogels tanin - formaldéhyde

Les valeurs de retrait des xérogels (tableau 16) ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration en solide et du pH, mais restent très élevées dans tous les cas. Le plus faible retrait est celui de l'échantillon qui contient la plus grande fraction

massique de résine et qui a été préparé au pH le plus haut : XTF40%-10. Par ailleurs, les valeurs de densité ne présentent pas de grandes variations, car un plus faible retrait est compensé par une plus grande fraction massique de résine dans le gel de départ. En conséquence, la porosité des échantillons a été aussi très basse, variant de 6% à 29%, avec des valeurs correspondantes de volume poreux total dans la gamme 0,30 g/cm<sup>3</sup> – 0,05 g/cm<sup>3</sup>, respectivement (tableau 16). Quelques échantillons ont été étudiés par adsorption d'azote, et les valeurs de surface BET ont été très faibles, typiquement inférieures à 20 m<sup>2</sup>/g.

Les zones repérées dans le tableau 16 correspondent à celles du diagramme de phase des hydrogels précurseurs (figure 38 du Chapitre 4). Pour autant, il n'a pas été observé de comportement particulier des échantillons appartenant à une zone du diagramme par rapport à une autre. Par exemple, les gels physiques (thermoréversibles) ont donné des xérogels indiscernables de ceux dérivés des autres gels chimiques. Dans ce contexte, et compte tenu que tous ces matériaux ont présenté des caractéristiques texturales peu développées, aucune étude supplémentaire n'a donc été consacrée à cette famille d'échantillons.

**Tableau 16. Propriétés texturales de tous les xérogels : retrait volumique  $\tau$ (%) ; densité  $\rho_b$  (g/cm<sup>3</sup>), porosité  $\Phi$  (%) ; volume poreux total  $V_p$ (cm<sup>3</sup>/g).**

pH	2	$\tau$	96	97	94	92	89	84	84	80	79	73
		$\rho_b$	0,99	1,1	0,99	1,31	1,25	1,14	1,28	1,19	1,26	1,22
		$\Phi$	29	21	29	6	11	19	9	15	10	13
		$V_p$	0,30	0,19	0,30	0,05	0,09	0,16	0,07	0,13	0,08	0,11
	4	$\tau$	98	97	94	91	98	82	83	80	77	72
		$\rho_b$	1,39	1,1	1,23	1,27	1,11	1,2	1,25	1,12	1,26	1,18
		$\Phi$	0	21	12	9	21	14	11	20	10	16
		$V_p$	0,00	0,19	0,10	0,07	0,19	0,12	0,09	0,18	0,08	0,13
	6	$\tau$	97	96	94	91	89	81	83	78	77	72
		$\rho_b$	1,25	1,24	1,28	1,18	1,2	1,24	1,16	1,16	1,28	1,24
		$\Phi$	11	11	9	16	14	11	17	17	9	11
		$V_p$	0,09	0,09	0,07	0,13	0,12	0,09	0,15	0,15	0,07	0,09
	8	$\tau$	96	95	92	89	86	79	82	77	75	70
		$\rho_b$	1,25	1,21	1,25	1,12	1,06	1,31	1,19	1,3	1,29	1,22
		$\Phi$	11	14	11	20	24	6	15	7	8	13
		$V_p$	0,09	0,11	0,09	0,18	0,23	0,05	0,13	0,05	0,06	0,11
	10	$\tau$	N	92	87	83	80	59	63	71	62	61
		$\rho_b$	N	1,43	1,24	1,14	1,23	1,26	1,27	1,3	1,3	1,31
		$\Phi$	N	0	11	19	12	10	9	7	7	6
		$V_p$	N	0	0,09	0,16	0,10	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05
		4	6	10	14	18	22	26	30	34	40	
		<b>Fraction massique de résine TF (%)</b>										

En revanche, une autre manière de préparer des xérogels a été testée, basée sur des recherches récentes dans lesquelles les tensioactifs sont utilisés pour préserver la porosité et la forme initiales des hydrogels d'une part [212], et/ou pour changer leur texture poreuse à l'échelle nanométrique d'autre part [101,102,109].

## **6.2 Xérogels de tanin – formaldéhyde – Pluronic® (F-127)**

Le Pluronic® F-127 est un tensioactif de plus en plus employé dans la production de matériaux poreux. C'est un matériau relativement non toxique ( $LD_{50} \geq 10000$  mg/kg) [213], normalement utilisé dans une variété de formulations pharmaceutiques [56 et réfs. incluses]. Dans cette thèse, des xérogels monolithiques ont alors été préparés à partir de tanin comme base de la résine, de formaldéhyde comme agent de réticulation, et de F-127 comme tensioactif susceptible de former des micelles et donner un effet d'empreinte (template) à la porosité. L'effet du pH de la solution initiale a été soigneusement étudié, et une température de séchage très basse (ambiante) a été employée. C'est donc une méthode de séchage rudimentaire qui a été utilisée, ne nécessitant ni pression, ni échange de solvant, visant à diminuer le coût du matériau final.

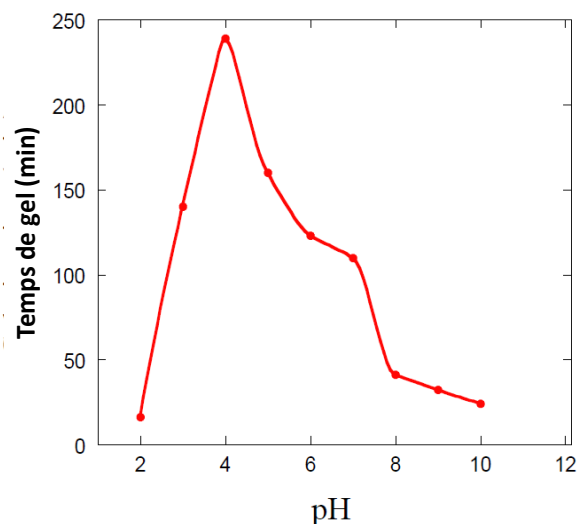
### **6.2.1 Préparation des xérogels à base de Pluronic F-127**

Le Pluronic F-127 (1,5 g) a été complètement dissous dans 18 g d'une solution aqueuse d'éthanol à 50% en poids. Cette quantité de tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) pour toutes les conditions utilisées dans ce travail, puisque la CMC est d'environ 1% en poids à 23,1°C [60] et diminue rapidement quand la température augmente [214]. Ensuite, le tanin (3 g) a été introduit dans la solution sous agitation en continu à 40°C pour faciliter sa dissolution, et le rapport massique (tanin/Pluronic) a été maintenu constant à différentes valeurs (voir ci-dessous). Enfin, le mélange a été refroidi à température ambiante sous agitation, et une solution aqueuse (6 g) à 37% massique de formaldéhyde a été ajoutée. Une solution brune homogène a été obtenue dont le pH initial était d'environ 4,9. A partir de cette solution, 9 échantillons ont été préparés à différents pHs entre 2 et 10, en utilisant du NaOH et de l'acide p-toluène sulfonique (pTSA) tous deux à l'état solide pour ne pas diluer les solutions.

Après l'étape de gélification et de maturation, les échantillons ont été retirés de leurs tubes et coupés en morceaux cylindriques de diamètre moyen 1,4 cm et d'épaisseur environ 1

cm. Les échantillons ont alors été mis à sécher à pression et température ambiantes pendant 5 jours, suivi d'une journée supplémentaire dans une étuve ventilée à 80°C pour assurer un séchage complet. Les xérogels obtenus étaient des monolithes bruns, opaques et sans fissures pour la plupart des pHs initiaux étudiés. Les échantillons ont été nommés XTFPy(z), avec X, T, F, P pour Xérogel, Tanin, Formaldéhyde et Pluronic, respectivement, et y(z) pour le pH et la fraction massique tanin/Pluronic. Dans cette partie du travail, ce rapport massique a d'abord été maintenu égal à 2.

Toutes les formulations ont conduit à des gels homogènes ayant le même volume que les solutions de précurseurs. Le temps de gel de tous les échantillons a été mesuré, et les valeurs varient en fonction du pH (figure 75). Le temps de gel maximal a été trouvé à pH 4 en accord avec la littérature qui a montré que la réaction du tanin de mimosa avec le formaldéhyde est la plus lente environ pH 4 [42].



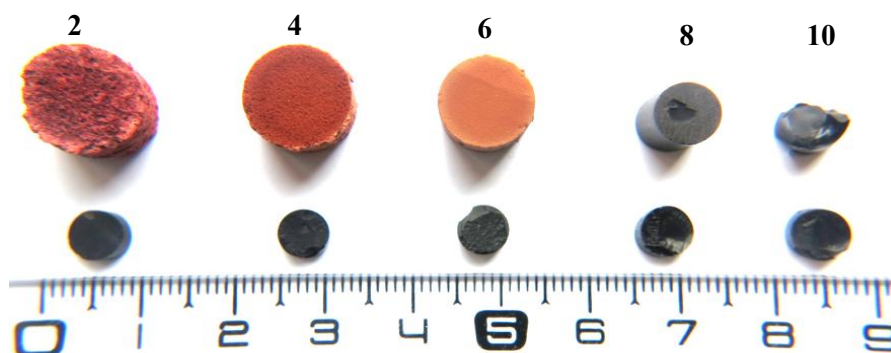
**Figure 75. Temps de gel en fonction du pH.**

### 6.2.2 Morphologie et caractérisation texturale des xérogels

L'aspect des xérogels de tanin préparés en présence de Pluronic est très différent de celui qui avait été observé en son absence. Ces différences peuvent être visualisées en figure 76.

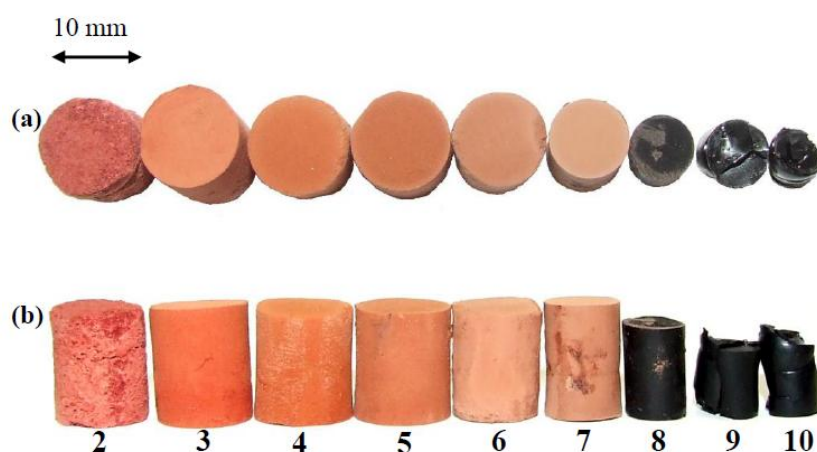
D'un point de vue macroscopique, tous les xérogels préparés en présence de Pluronic et de pH inférieur à 8 étaient homogènes et monolithiques. Leur couleur a changé selon leur pH, en passant de brun rougeâtre à pH 2 à brun clair à pH 7. À pH plus élevé, les échantillons ont présenté un retrait important et étaient très foncés (figure 77). Pour les pHs 9 et 10, le

caractère monolithique n'a pas été complètement perdu, mais d'importantes fissures ont été observées.



**Figure 76. Comparaison entre les xérogels avec Pluronic (en haut : série XTFPy(2)) et sans Pluronic (en bas).**

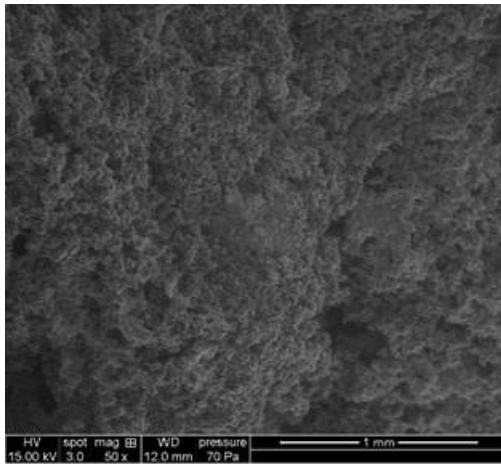
La structure interne des xérogels préparés à pH 2, 4, 6, 8 et 10 a été observée au MEB, comme montré en figure 78. La plupart des xérogels (pH entre 2 et 7) ont présenté une surface rugueuse, ce qui suggère une importante porosité du matériau (figure 78(a) et (b)). Aux pHs supérieurs à 7, les surfaces des échantillons ont été plutôt lisses, correspondant à une structure plus compacte et à une porosité plus fine (figure 78(c) et (d)). Aux plus forts grossissements, la structure nodulaire caractéristique des gels phénoliques est clairement mise en évidence (figure 78(e) - (j)). Toutefois, pour les pHs entre 8 et 10, les nodules n'ont pas été vus, même à un grandissement plus élevé (4000  $\times$ ) (figure 78(k) - (l)).



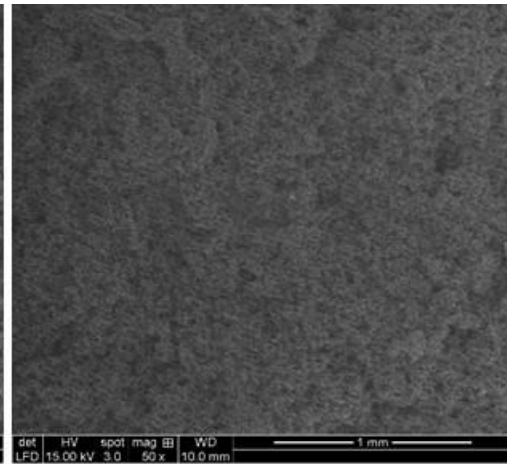
**Figure 77. Photo des xérogels XTFPy(2), préparés à différents pH (2 à 10): (a) vue de haut ; (b) vue de côté.**



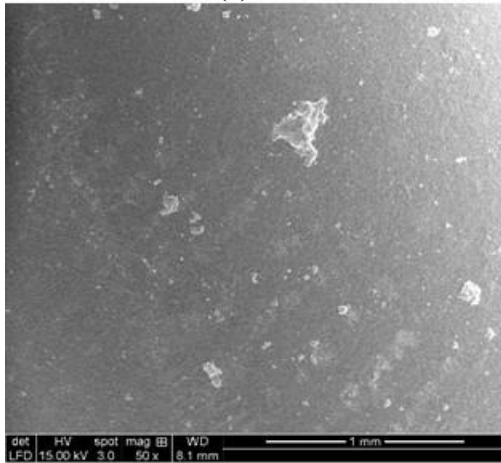
(a)



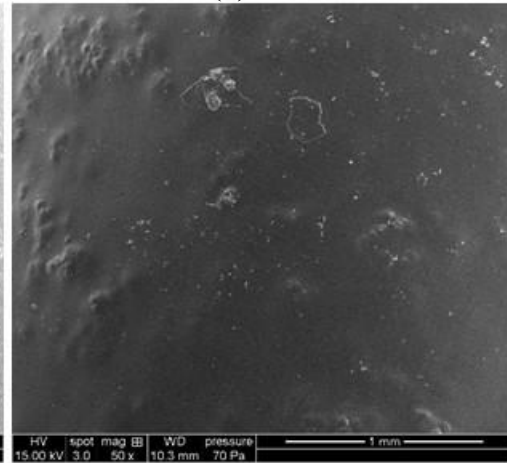
(b)



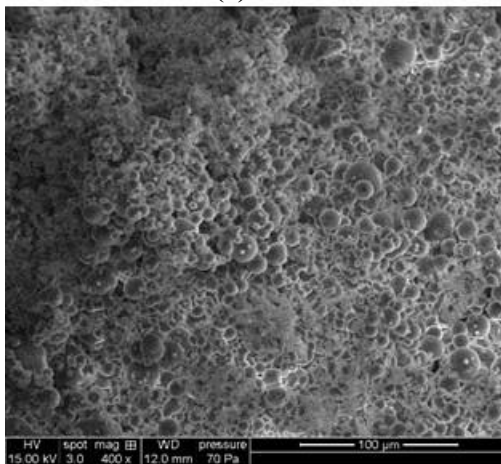
(c)



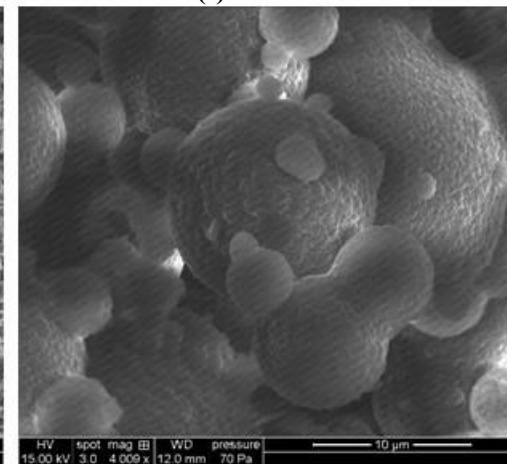
(d)

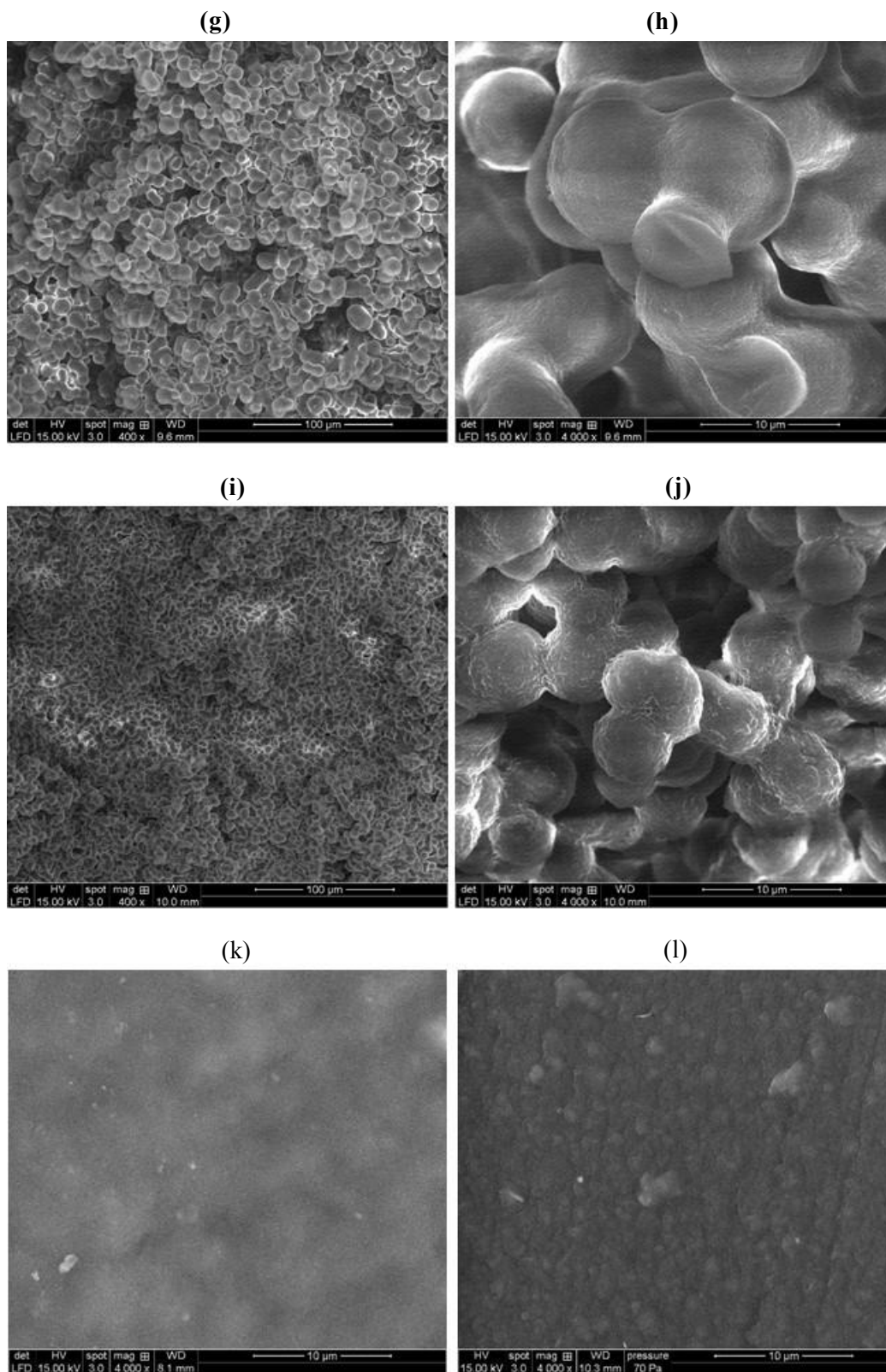


(e)



(f)





**Figure 78. Images MEB des xérogels XTFPy(2) à différents grossissements: (a) XTFP2(2) (50 ×), (b) XTFP4(2) (50 ×), (c) XTFP8(2) (50 ×), (d) XTFP10(2) (50 ×), (e) XTFP2 (400 ×), (f) XTFP2(2) (4 000 ×), (g) XTFP4(2) (400 ×), (h) XTFP4(2) (4 000 ×), (i) XTFP6(2) (400 ×), (j) XTFP6(2) (4 000 ×), (k) XTFP8(2) (4 000 ×), (l) XTFP10(2) (4 000 ×).**

La taille des particules suit la tendance habituelle [7,160], en d'autres termes, diminue lorsque le pH augmente (figure 78(e), (g), (i)). Par contre, à pH 2 la taille des particules sphériques présente une distribution relativement large (figure 78(e) et (f)) atteignant des dimensions de 10  $\mu\text{m}$ , voire plus. Ces nodules sont considérablement plus grands que ceux des gels de résorcinol, la taille typique pour les gels phénoliques variant habituellement de quelques nm à quelques dizaines de nm.

Les matériaux ont été les plus compacts à pH élevé, en accord avec la figure 77 et la figure 78 et avec de précédentes conclusions sur les aérogels dérivés de tanins et de soja [174,215] et sur les gels de résorcinol [71]. Les images de MEB ont confirmé que la taille des nodules ainsi que celle des pores diminuent lorsque le pH augmente.

Les propriétés texturales de tous les xérogels ont été mesurées et sont données dans le tableau 17. Le retrait volumique a augmenté de 32% à 90% lorsque le pH initial des solutions est passé de 3 à 10. En conséquence, la porosité totale a été la plus élevée à pH faible, atteignant une valeur maximale remarquable de 79% pour XTFP3(2) et XTFP4(2). Les densités entre pH 2 et 5 sont considérablement basses pour des xérogels, environ 0,30, comparables en cela à celles de nombreux aérogels [105]. Elles sont également plus faibles que celles des xérogels de résorcinol-formaldéhyde préparés à pH inférieur à 7 sous vide [7] ou par séchage convectif [72], dans lesquels la perte de volume pendant le séchage est également très limitée. Les très larges nodules, et donc les larges pores observés en figure 78, expliquent les surfaces BET extrêmement faibles qui ont été mesurées. Les échantillons les moins poreux (pH > 7) n'ont même pas pu être analysés par cette technique. De si faibles valeurs de surface spécifique suggèrent que les échantillons ne sont pas microporeux, et que la mésoporosité est peu développée (voir tableau 17).

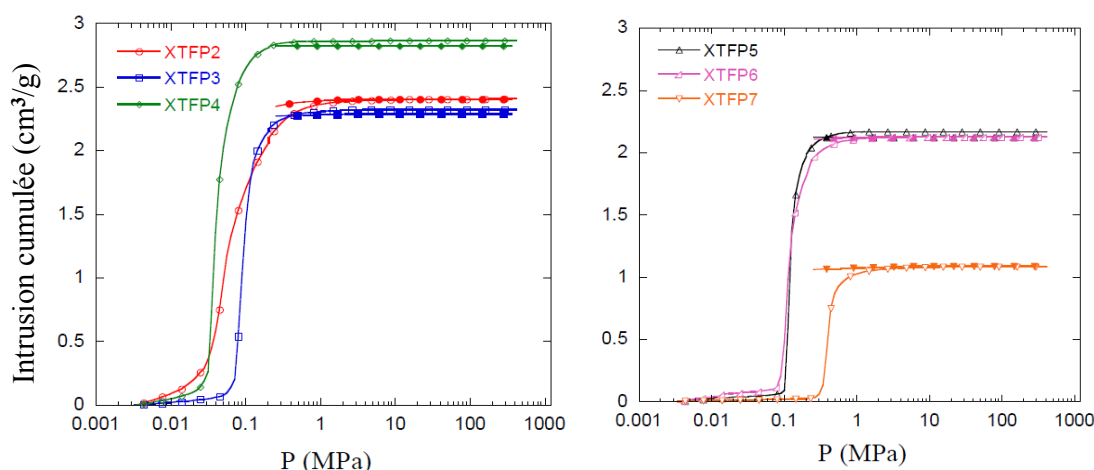
La technique d'adsorption-désorption n'a donc pas permis de déterminer des distributions de tailles de pores, et la porosimétrie au mercure a alors été utilisée. Tous les échantillons soumis à cette analyse ont été systématiquement pesés avant et après les expériences. Après l'analyse, une grande quantité de mercure est restée piégée dans la porosité des échantillons, entraînant une large hystérésis lors de l'extrusion (figure 79). Pour les échantillons préparés à pH supérieur à 7, aucune intrusion n'a été détectée, et aucun changement de masse n'a été relevé après analyse. En effet, ces échantillons subissent seulement un écrasement sous l'effet de la pression de mercure, et par conséquent la loi de Washburn (voir Annexe 1) ne peut pas leur être appliquée. Les distributions de tailles de

pores des échantillons XTFP8(2), XTFP9(2) et XTFP10(2) n'ont donc pas pu être déterminées.

**Tableau 17. Paramètres de texture poreuse des xérogels XTFPy(2): retrait volumique, densité apparente ( $\rho_b$ ), porosité totale ( $\Phi$ ), volume spécifique de pores ( $V_p$ ), volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure ( $V_{Hg}$ ), et surface spécifique BET mesurée par adsorption de Kr.**

Echantillon	Retrait volumique (%)	$\rho_b$ (g/cm)	$\Phi$ (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
XTFP2(2)	37	0,32	77	3,1	2,4	1,13
XTFP3(2)	32	0,30	79	3,3	2,3	0,51
XTFP4(2)	35	0,30	79	3,3	2,9	0,44
XTFP5(2)	39	0,31	78	3,2	2,2	0,72
XTFP6(2)	44	0,38	73	2,6	2,1	1,00
XTFP7(2)	60	0,58	59	1,7	1,1	1,38
XTFP8(2)	89	1,37	2	0,8	-	*
XTFP9(2)	85	1,31	6	0,8	-	*
XTFP10(2)	90	1,35	4	0,8	-	*

\* Les échantillons préparés à nH supérieur à 7 n'ont pas pu être étudiés par adsorption.  
(a)

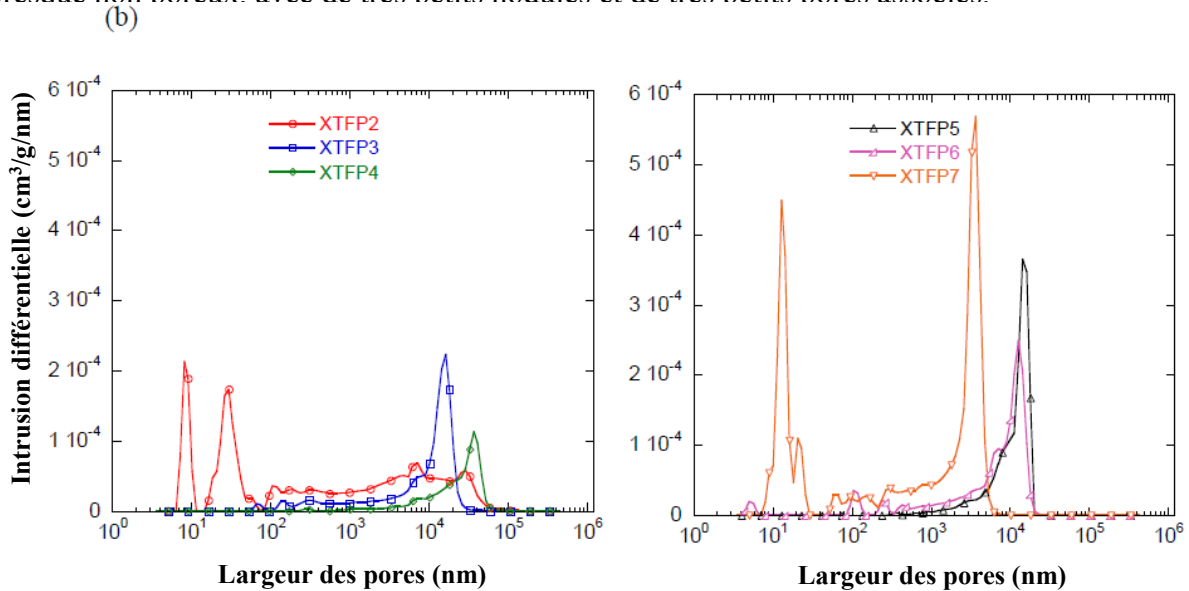


**Figure 79. Courbes d'intrusion-extrusion (symboles vides et pleins, respectivement) de mercure de la série de xérogels XTFPy(2).**

Les distributions de tailles de pores, calculées à partir de l'équation (A1), sont présentées en figure 80. L'échantillon XTFP4(2) est celui pour lequel la taille caractéristique des pores est la plus grande, environ 35  $\mu\text{m}$ , tandis que les pics des distributions des échantillons XTFP3(2), XTFP5(2) et XTFP6(2) sont assez similaires et centrés sur une taille moyenne d'environ 15  $\mu\text{m}$ .

Les pics des distributions de tailles de pores ainsi que les volumes de pores correspondants semblent être corrélés au temps de gélification, comme le suggère la figure 81,

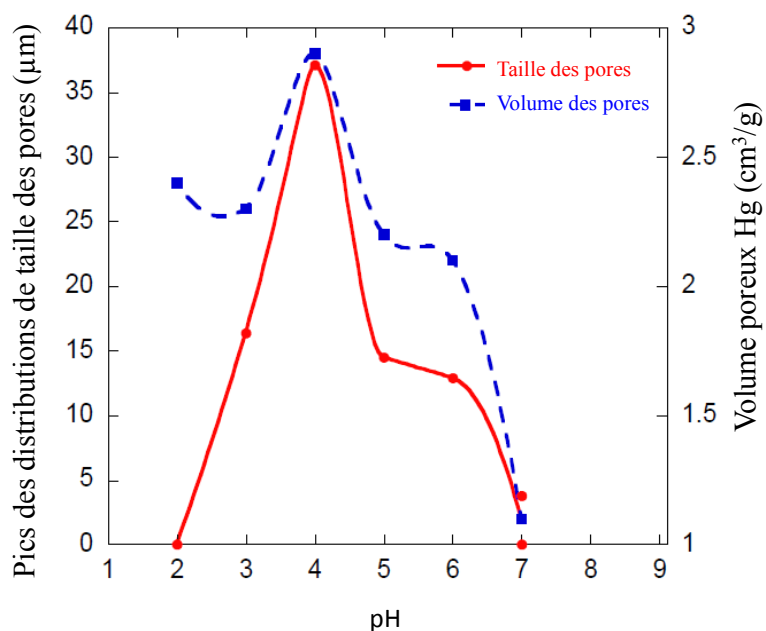
qui a exactement le même aspect que la figure 75. Les échantillons de pH intermédiaire (de 3 à 6) présentent en effet un maximum de la taille caractéristique des pores à pH 4. Cet effet n'avait jamais été rapporté auparavant pour des xérogels organiques. Le maximum de la porosité a été observée entre les pHs 3 et 5, pour lesquels les nodules et les pores sont logiquement les plus grands, tandis que les xérogels obtenus à un pH élevé, supérieur à 7, sont presque non poreux, avec de très petits nodules et de très petits pores associés.



**Figure 80. Distributions de tailles de pores dérivées de la figure 79.**

La plupart des échantillons ont présenté une distribution de tailles de pores très étroite dans la région macroporeuse. Ce comportement n'a jamais été trouvé pour les autres gels de tanin-formaldéhyde sans Pluronic, ni d'ailleurs pour aucun xérogel organique phénolique. Les xérogels obtenus aux pHs extrêmes de 2 et 7 sont les seuls qui possèdent aussi des pics étroits dans la région des mésopores, autour de 10 nm. Ainsi, ces derniers sont les échantillons qui ont développé la plus grande surface spécifique (tableau 17) à cause de cette mésoporosité. En revanche, l'échantillon XTFP4(2) a présenté la plus faible surface car il présente la taille de pore la plus grande.

Job et al. [71] ont conclu que, dans le cas des gels de résorcinol-formaldéhyde, le séchage sous-critique ne peut pas conduire à des matériaux ayant à la fois de grands volumes de pores ( $> 2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et des pores de petites tailles ( $< 50 \text{ nm}$ ). Cette affirmation est liée à la forte corrélation entre taille des nodules et taille des pores, car les grands nodules empêchent le retrait dû aux forces capillaires. Ces auteurs ont également observé que des volumes de pores élevés ne peuvent pas être atteints par séchage sous-critique, à moins que les nodules du polymère soient extrêmement grands, en particulier à pH très bas.



**Figure 81. Tailles caractéristiques des pores aux pics de distributions de la figure 80, et volume de pores mesurés par porosimétrie au mercure, en fonction du pH.**

Cependant, le comportement des xérogels de tanin en présence de tensioactif est un peu plus complexe. Le Pluronic permet d'obtenir à la fois de grands volumes poreux et des mésopores pour les échantillons ayant aux pHs extrêmes, XTFP2(2) et XTFP7(2). Ces échantillons sont d'ailleurs assez comparables, quoique le volume poreux total de XTFP2(2) soit plus élevé.

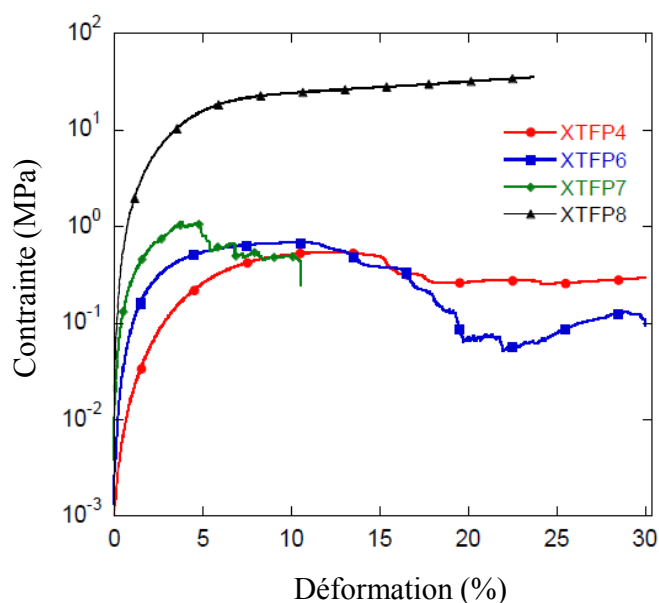
Aux pHs croissants de 2 à 7, le déplacement attendu des distributions de tailles de pores vers les faibles largeurs [7] n'a pas été observé. En revanche, à pH supérieur à 7 et même en présence de tensioactif, la porosité a bien diminué considérablement, conduisant à des matériaux très peu poreux (tableau 17). Par conséquent, des matériaux pratiquement non-poreux seraient attendus si on convertissait en carbone la série de XTFP8(2) à XTFP10(2) par pyrolyse [7,71].

En revanche, les xérogels bimodaux méso-macroporeux comme le XTFP7(2) ou le XTFP2(2), dans lesquels les mésopores sont entièrement accessibles grâce à la macroporosité largement ouverte et interconnectée, sont très intéressants pour de futures applications, et surtout après carbonisation. L'obtention de xérogels carbonés poreux monolithiques, sans fissures, et de macroporosité étroite peut être d'un grand intérêt dans des applications telles que la chromatographie en phase liquide pour la séparation de protéines [216,217], l'immobilisation d'enzymes, et la purification d'oligo-nucléotides et d'ADN [218]. Des

matériaux monolithes mésoporeux sont aussi intéressants dans des applications comme les électrodes de supercondensateurs [208] ou encore les supports de catalyseurs [219].

### 6.2.3 Propriétés mécaniques des xérogels tanin-formaldéhyde-Pluronic

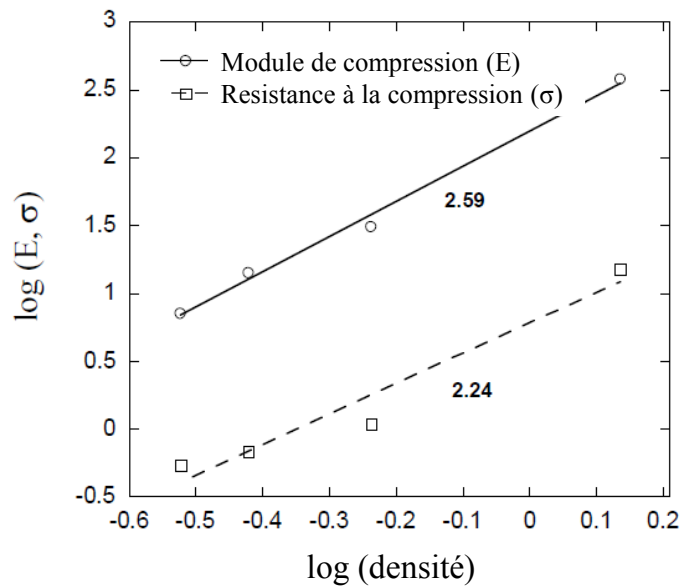
La figure 82 représente les courbes contrainte-déformation de quatre xérogels de la série XTFPy(2) ayant des porosités différentes. Les échantillons ayant des densités inférieures à  $0,6 \text{ g/cm}^3$  (tableau 17), ont présenté un comportement fragile, avec des courbes en dents de scie typiques des solides cellulaires élastiques-fragiles [220]. En revanche, l'échantillon XTFP8(2), qui possède la densité la plus élevée ( $1,37 \text{ g/cm}^3$ ) ne s'est pas cassé mais compacté sous l'effet de la compression, en présentant un comportement similaire à celui d'une mousse élastomère [220]. Ce comportement est donc très différent de celui des aérogels de tanin-formaldéhyde (Chapitre 4, section 4.2.3), pour lesquels c'étaient au contraire les échantillons les plus poreux qui s'étaient compactés, alors que les échantillons denses avaient éclaté en morceaux. Ces différences entre les deux types de gels sont vraisemblablement liées aux structures pc(a)



**Figure 82. Courbes contrainte-déformation de xérogels de tanin de la série XTFPy(2).**

Comme prévu, le module de compression ( $E$ ) et la résistance à la compression ( $\sigma$ ) augmentent avec la densité selon une loi de puissance évoquées par les équations (1) et (2), voir figure 83. L'exposant expérimental du module (2,59) est cohérent avec les valeurs rapportées pour les aérogels organiques à base de résorcinol-formaldéhyde qui présentent des valeurs entre 2,48 et 2,87 [121], et est proche de la valeur des aérogels de tanin sans Pluronic

(2,54) [215]. L'exposant expérimental de la résistance à la compression (2,24) est aussi en accord avec l(b) ,07 et 2,60 [121].



**Figure 83. Module et résistance à la compression des xérogels XTFFPy(2) en fonction de la densité, tracés en double échelle logarithmique.**

Ainsi, la production de xérogels à partir de matériaux naturels comme le tanin en présence de Pluronic est très intéressante dans une perspective de développement durable. Non seulement le tanin est un biopolymère naturel extrait de plantes et bon marché, mais le procédé d'évaporation directe ne nécessite ni pression, ni échange de solvant, et reste donc la méthode de séchage la moins onéreuse.

#### 6.2.4 Conclusions

Des xérogels uniques à base de tanins condensés ont été développés en présence de Pluronic® F-127 comme tensioactif à travers un simple séchage évaporatif d'hydrogels. Les xérogels préparés à des pHs allant de 2 à 7 ont présenté des retraits volumiques aussi faibles que ceux d'aérogels classiques. De plus, l'étape d'échange de solvant n'est pas été requise pour ces matériaux.

La taille des pores semble être corrélée au temps de gel, une gélification plus lente conduisant à des pores plus larges. La plupart des xérogels ont présenté une macroporosité unimodale. Les exceptions sont les échantillons préparés à pH 2 et 7 qui étaient bimodaux, en présentant également de la mésoporosité. Cette fonctionnalité est particulièrement intéressante pour la préparation de carbones monolithiques ayant une grande efficacité en catalyse et en



adsorption dynamique, car l'accès aux mésopores est facilité par les larges tailles de macropores.

La production de blocs poreux organiques sans fissures est l'étape la plus importante avant l'obtention de matériaux monolithiques carbonés par pyrolyse contrôlée. Des processus faciles, économiquement viables et qui conduisent à un minimum de retrait et à une moindre perte de porosité sont ciblés, ainsi que des précurseurs à la fois peu coûteux et renouvelables. Ces nouveaux xérogels ont donc été carbonisés, et leur porosité a été caractérisée par différentes méthodes.

## **6.3 Effet du pH et de la concentration en Pluronic sur les xérogels carbonés**

### **6.3.1 Introduction**

L'obtention de matériaux poreux bimodaux est particulièrement intéressante pour répondre aux critères de transport vers la surface, et d'accessibilité aux sites réactifs [221 et réfs. incluses]. Pour cette raison, ils sont utilisés par exemple en craquage catalytique, qui est le processus industriel de conversion le plus important utilisé dans les raffineries de pétrole [222] et aussi dans la synthèse de produits chimiques [223,224].

Les matériaux organiques de la série XTFPy(2) étudiés plus haut ont été carbonisés et analysés. Cependant, et afin d'étudier l'effet de la concentration de Pluronic dans les xérogels, une nouvelle série d'hydrogels a été préparée de la même manière que précédemment, mais dans laquelle la proportion de Pluronic a été doublée. Le rapport massique (tanin/Pluronic) est donc passé à 1 tandis que les quantités de tous les autres réactifs ont été maintenues constantes. Le pH a été modifié dans les mêmes conditions, et avec le même pas de variation que dans les formulations précédentes. Tous les xérogels ont été carbonisés dans une atmosphère inerte d'azote avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Le système de nomenclature est le même, toutefois avec l'ajout de la lettre C au début du nom, indiquant « carbone », et la fraction massique de tanin/Pluronic entre parenthèses (y) est variable. Par exemple l'échantillon organique XTFP6 avec un rapport massique tanin/Pluronic =2, après carbonisation est nommé CXTFP6(2).

### 6.3.2 Texture poreuse des séries CXTFP (1) et CXTFP (2)

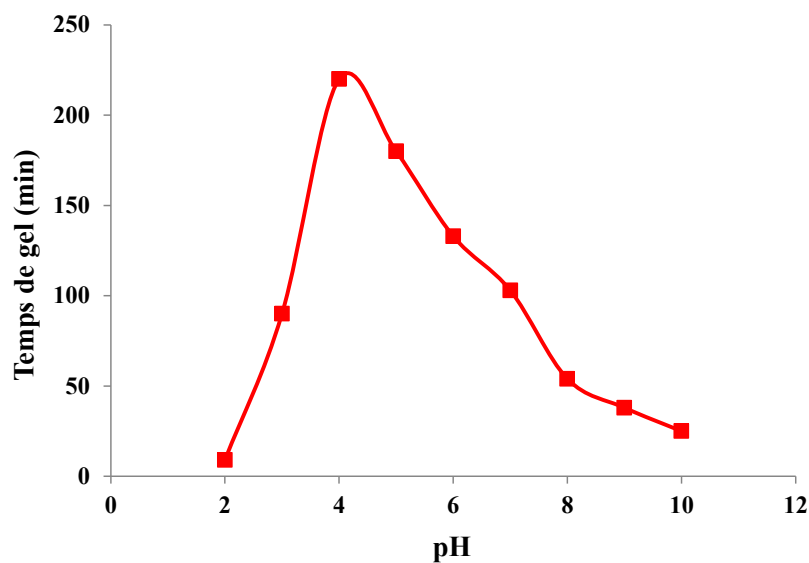
La densité réelle a été déterminée pour plusieurs échantillons par pycnométrie à l'hélium, et une moyenne de  $2,03 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  a été trouvée et utilisée pour calculer la porosité totale ( $\Phi$ ) et le volume spécifique de pores ( $V_p$ ) pour tous les échantillons des deux séries de matériaux (tableau 18).

**Tableau 18. Paramètres de la texture poreuse des deux séries de xérogels de carbone : retrait volumique (%), densité apparente ( $\rho_b$ ), porosité totale ( $\Phi$ ), volume spécifique de pores ( $V_p$ ), et volume de pores plus larges que 3,6 nm ( $V_{Hg}$ ).**

Echantillon	Retrait volumique (%)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Phi$ (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> /g)
<i>CXTFP2(2)</i>	37	0,32	85	2,73	2,63
<i>CXTFP3(2)</i>	32	0,30	86	2,96	2,57
<i>CXTFP4(2)</i>	35	0,30	85	2,84	2,62
<i>CXTFP5(2)</i>	39	0,31	83	2,36	2,31
<i>CXTFP6(2)</i>	44	0,38	80	1,95	1,66
<i>CXTFP7(2)</i>	60	0,58	71	1,23	0,89
<i>CXTFP8(2)</i>	89	1,37	32	0,23	0,07
<i>CXTFP9(2)</i>	85	1,31	38	0,30	0,12
<i>CXTFP10(2)</i>	90	1,35	34	0,25	0,12
<i>CXTFP2(1)</i>	35	0,48	76	1,59	1,36
<i>CXTFP3(1)</i>	7	0,34	83	2,45	2,15
<i>CXTFP4(1)</i>	14	0,33	84	2,54	2,28
<i>CXTFP5(1)</i>	77	1,04	49	0,47	0,26
<i>CXTFP6(1)</i>	76	1,02	50	0,49	0,23
<i>CXTFP7(1)</i>	78	1,04	49	0,47	0,09
<i>CXTFP8(1)</i>	79	1,09	46	0,42	0,07
<i>CXTFP9(1)</i>	80	1,15	43	0,38	0,06
<i>CXTFP10(1)</i>	78	1,09	46	0,42	0,13

Les échantillons préparés avec une plus grande quantité de Pluronic, correspondant donc à la série CXTFPy(1), ont présenté des retraits volumiques plus faibles à une valeur de

pH donnée (tableau 18). Par exemple, à pH 4, les retraits volumiques étaient de 35% et de 14% pour CXTFP4(2) et CXTFP4(1), respectivement. Toutefois, entre pH 2 et 7, les densités ont été toujours supérieures pour la série CXTFP(1). Ce fait est lié à l'augmentation de la quantité de Pluronic pendant la préparation des gels, ce qui augmente la fraction de matières solides dans les solutions initiales et résulte en des gels ayant une structure plus compacte. Cependant, à des pHs plus élevés, cet effet n'est plus observé, puisque les échantillons de la série CXTFPy(1) ont au contraire présenté des densités inférieures,  $1,15 \text{ g/cm}^3$  au maximum, avec une porosité correspondante de 43%, tandis que la série CXTFPy(2) a présenté une densité maximale de  $1,39 \text{ g/cm}^3$  et une porosité de 32%. Le temps de gélation a été mesuré pour la nouvelle série de gels organiques avant pyrolyse, et un comportement identique à la série XTFPy(2) a été trouvé (figure 84). Ces mesures ont également permis d'examiner l'influence du Pluronic sur le système sol-gel. Les temps de gel ne se différencient pas trop en changeant la quantité de Pluronic (comparer la figure 75 avec la figure 84).

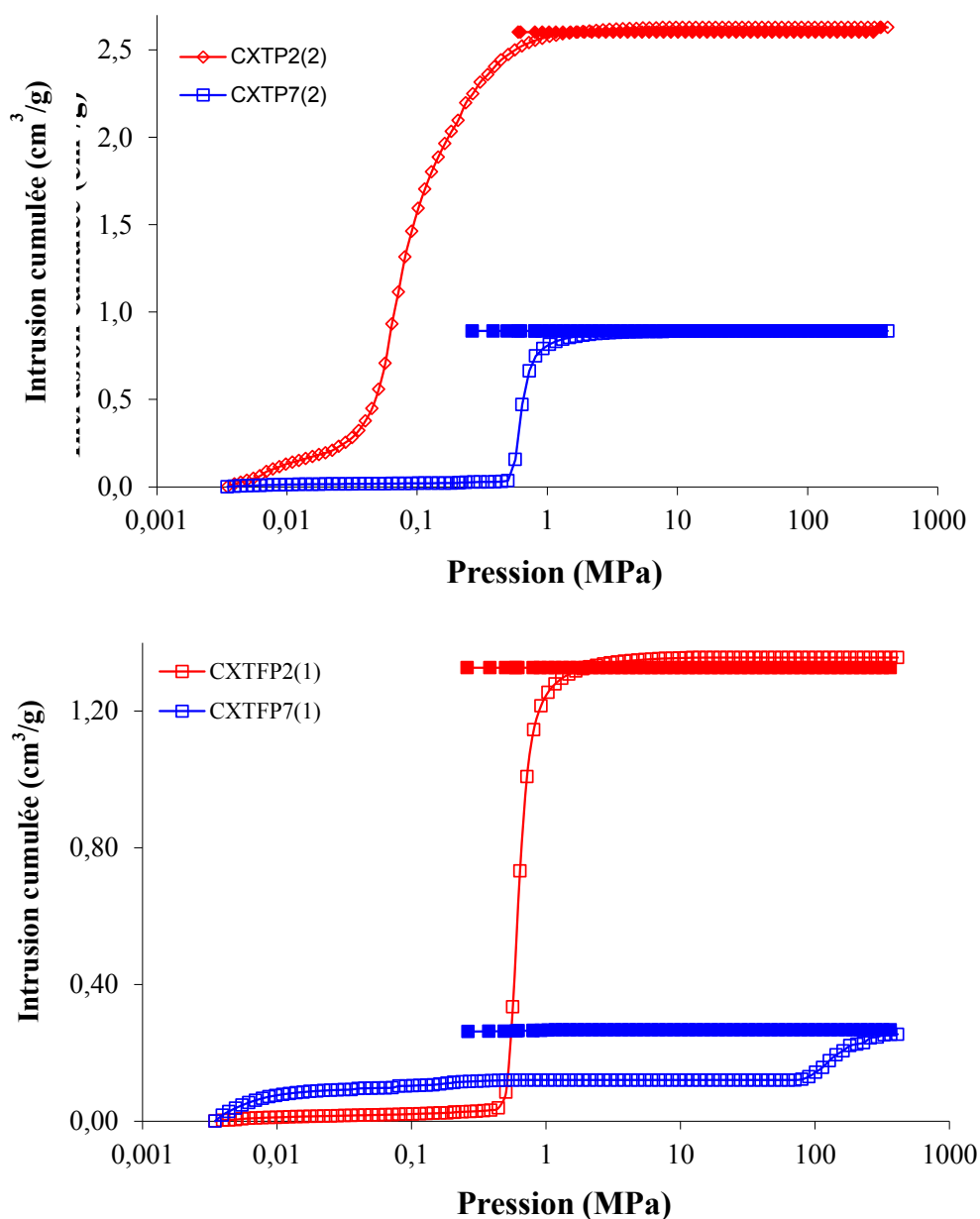


**Figure 84. Temps de gel des échantillons organiques de la série XTFPy(1).**

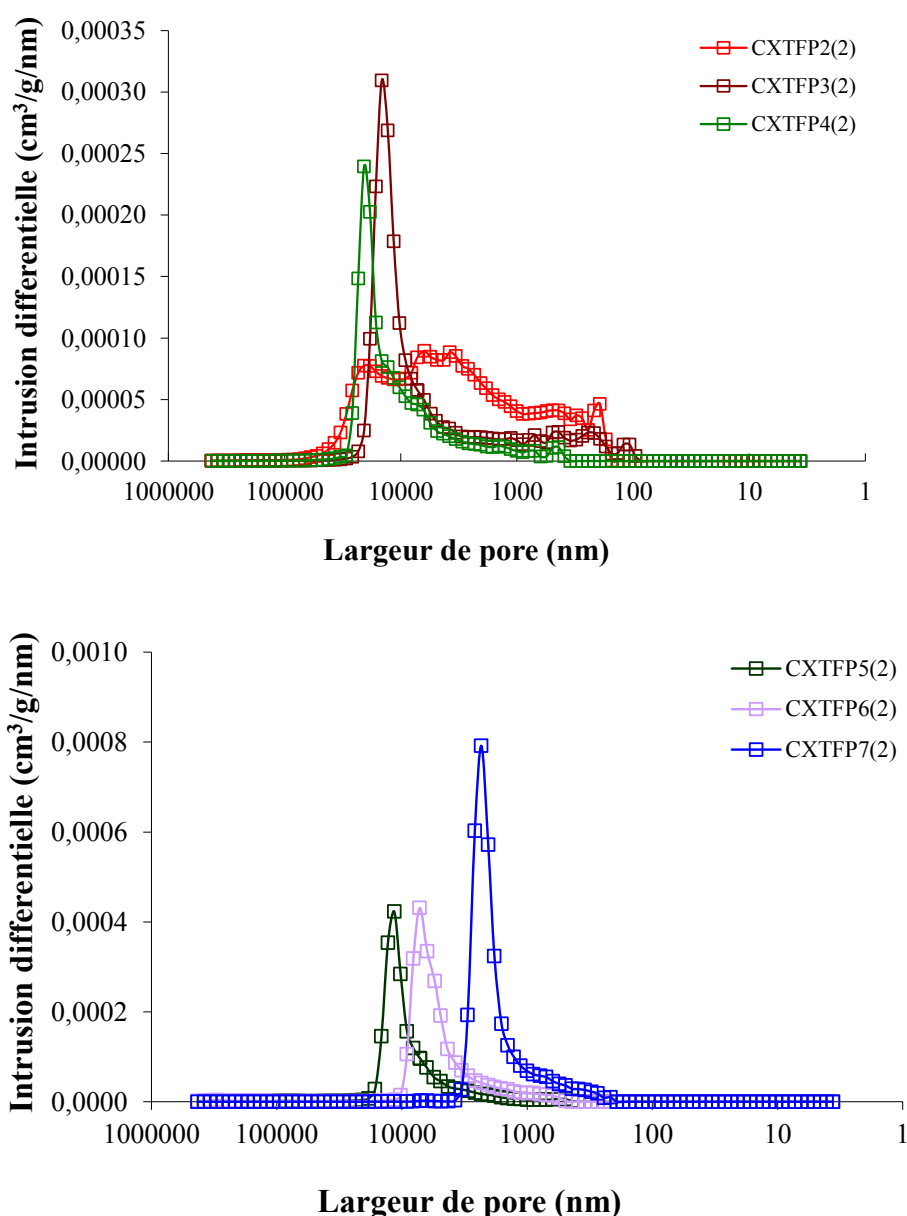
L'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure a été effectuée pour tous les échantillons carbonés, et différents types de structure poreuse ont été trouvés. Tous les échantillons ont été systématiquement pesés avant et après les expériences. Ainsi, comme pour les xérogels organiques, les courbes présentent une grande hystérésis due au mercure piégé dans les pores. Pour une meilleure visualisation, seules les courbes d'intrusion-extrusion des échantillons préparés aux pHs extrêmes, 2 et 7, sont présentées en figure 85.

Les distributions de tailles de pores des échantillons préparés à différents pHs entre 2 et 7 sont données en figure 86 et figure 87. Après carbonisation, les pics de distribution de la

région mésoporeuse vus dans les précurseurs organiques ont disparu dans les échantillons CXTFP2(2) (figure 86(a)) et CXTFP7(2) (figure 86(b)), probablement en raison de la fermeture des pores induite par le retrait pendant la carbonisation. Seul l'échantillon CXTFP2(2) a présenté une large distribution de pores dans la région macroporeuse, quand les autres ont conservé une distribution très étroite, naturellement décalée de quelques micromètres vers les plus faibles largeurs. Pour toute cette série CXTFPy(2), les échantillons passent d'une structure macroporeuse avec une large distribution de pores (CXTFP2(2)) à des macropores étroits qui se décalent vers les pores plus petits quand le pH augmente (figure 86).

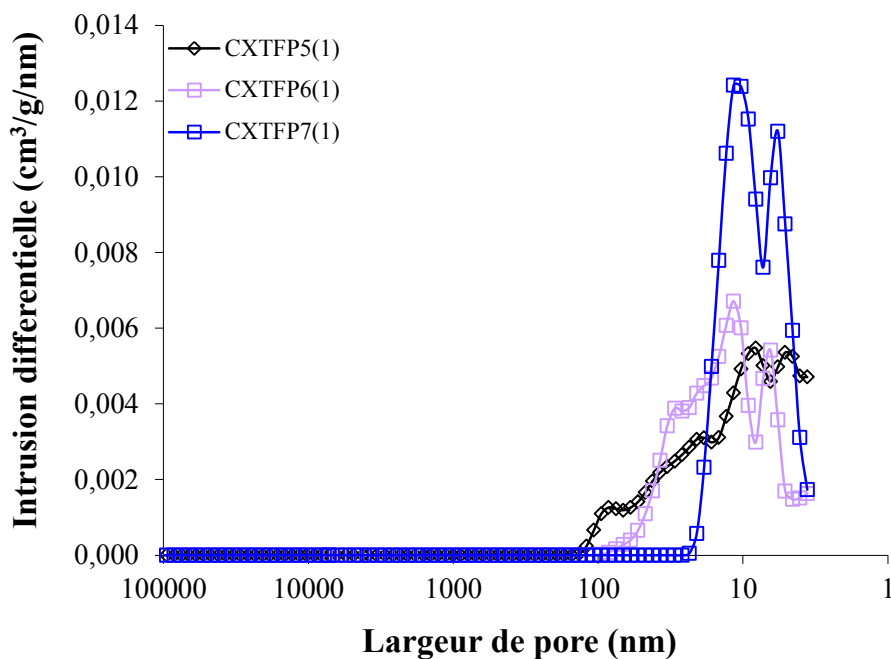
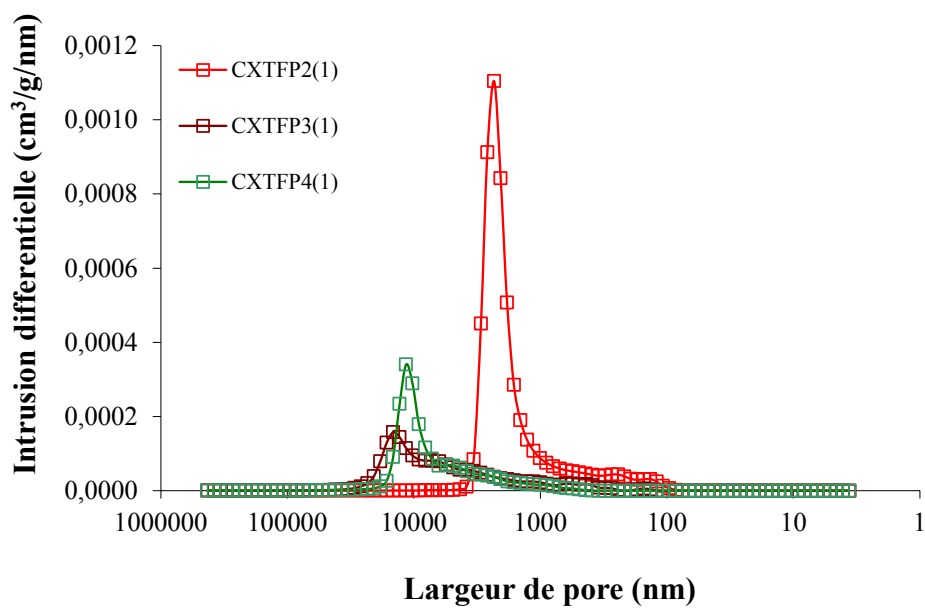


**Figure 85.** Courbes d'intrusion-extrusion de mercure de 2 échantillons (pH 2 et 7) de la série de xérogels de carbone XTFPy(1), i.e. avec un rapport massique : (a) tanin/Pluronic = 2 ; (b) tanin/Pluronic = 1.



**Figure 86. Distributions de tailles de pores (déterminées par porosimétrie au mercure) de la série de xérogels de carbone XTFPy(2), i.e. avec un rapport massique tanin/Pluronic = 2.**

A des concentrations plus élevée de Pluronic, la série CXTFPy(1) montre un passage d'une texture macroporeuse à distribution étroite à une texture mésoporeuse quand le pH augmente (figure 87). L'effet combiné de l'augmentation de la concentration en Pluronic et du pH (> 4) dans la solution initiale favorise donc la formation de mésopores dans les xérogels. La distribution de mésopores semble bimodale, en particulier pour l'échantillon CXTFP7(1), avec des maxima à 12 et 7 nm. En revanche, les échantillons de pH supérieur à 8, comme observé en l'absence de Pluronic, ont présenté de très faibles porosités au point que les courbes d'intrusion-extrusion de mercure se sont avérées inexploitables.

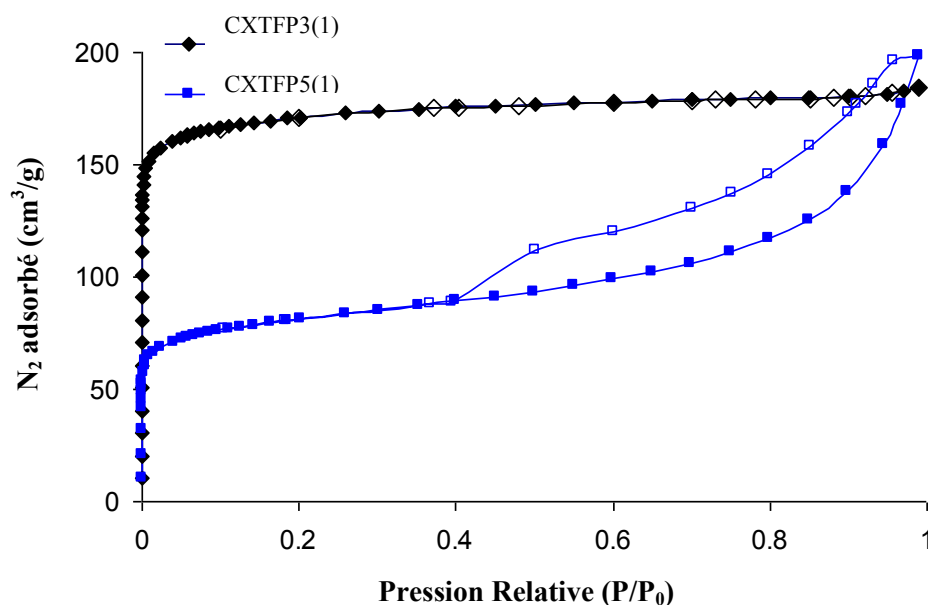


**Figure 87. Distributions de tailles de pores (déterminées par porosimétrie au mercure) de la série de xérogels de carbone XTFPy(1), i.e. avec un rapport massique tanin/Pluronic = 1.**

Le tableau 18 montre les volumes de pores spécifiques des séries CXTFPy(2) et CXTFPy(1). Pour la série CXTFPy(2), les volumes de pores mesurés par la méthode de porosimétrie au mercure ( $V_{Hg}$ ) sont proches des volumes poreux totaux calculés par l'équation (A6). Ceci indique que la porosité est ouverte, et que les largeurs de pores sont majoritairement supérieures ou égales à 3,6 nm, qui est le minimum accessible par cette

méthode. Ainsi, entre 72% et 96% des pores ont été détectés par porosimétrie au mercure pour les échantillons les plus poreux de la série CXTFPy(2), en d'autres termes, pour ceux qui ont été préparés à des pHs inférieurs à 8.

En revanche, la série CXTFPy(1) a révélé des différences plus notables entre les volumes poreux calculés d'une part et mesurés par porosimétrie au mercure d'autre part (revoir tableau 18). Par exemple, à pH 7, seuls 19 % des pores ont pu être détectés par intrusion de mercure. Par conséquent, les matériaux de cette série présentent une proportion importante soit de pores fermés, soit simplement de pores plus étroits que 3.6 nm. Ainsi, les propriétés texturales par adsorption d'azote ont dû également être étudiées, voir tableau 19. Au contraire, les matériaux de la série CXTFPy(2) n'ont pas été analysés par adsorption en raison de leur macroposité très développée, de leurs très faibles autres volumes poreux (mésos et micro) et donc de leur très faibles surfaces spécifiques. L'échantillon CXTFP6(2) est le seul de cette série à avoir été étudié par adsorption d'azote (voir tableau 20).



**Figure 88.** Les deux types d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote (symboles pleins et ouverts, respectivement) observés dans la série CXTFPy(1).

La série CXTFPy(1) a présenté deux types distincts d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote, montrés en figure 88. Les échantillons préparés à des pHs entre 2 et 4 ont présenté des isothermes de type I, tandis que ceux obtenus aux pHs entre 5 et 10 ont donné une combinaison des types I et IV. Dans le cas de l'échantillon CXTFP5(1), la boucle d'hystérésis est de type H3, ce qui correspond à une large distribution de mésopores, en

accord avec les conclusions de l'analyse au mercure (au bas de la figure 87). A partir de ces données, les paramètres texturaux ont été calculés et sont présentés dans le tableau 19. Toutes les isothermes ont montré un important volume d'azote adsorbé à une pression relative inférieure à 0,03, attestant de la présence de micropores étroits.

**Tableau 19. Paramètres de la texture poreuse de la série CXTFPy(1) obtenus par adsorption d'azote: surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de pores mesurable par adsorption ( $V_{0,99}$ ), volume microporeux ( $V_{\text{DR}}$ ), volume mésoporeux ( $V_{\text{meso}}$ ), et fractions de micropores ( $V_{\text{DR}}/V_{0,99}$ ) et de mésopores ( $V_{\text{meso}}/V_{0,99}$ ).**

Echantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{0,99}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{DR}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{DR}}/V_{0,99}$ (%)	$V_{\text{meso}}/V_{0,99}$ (%)
<i>CXTFP2(1)</i>	276	0,12	0,11	0,01	95	5
<i>CXTFP3(1)</i>	670	0,29	0,27	0,02	93	7
<i>CXTFP4(1)</i>	547	0,23	0,21	0,01	95	5
<i>CXTFP5(1)</i>	443	0,33	0,17	0,16	52	48
<i>CXTFP6(1)</i>	298	0,31	0,11	0,19	36	64
<i>CXTFP7(1)</i>	277	0,31	0,11	0,20	36	64
<i>CXTFP8(1)</i>	182	0,17	0,07	0,09	44	56
<i>CXTFP9(1)</i>	83	0,04	0,03	0,01	73	27
<i>CXTFP10(1)</i>	17	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. –non déterminé

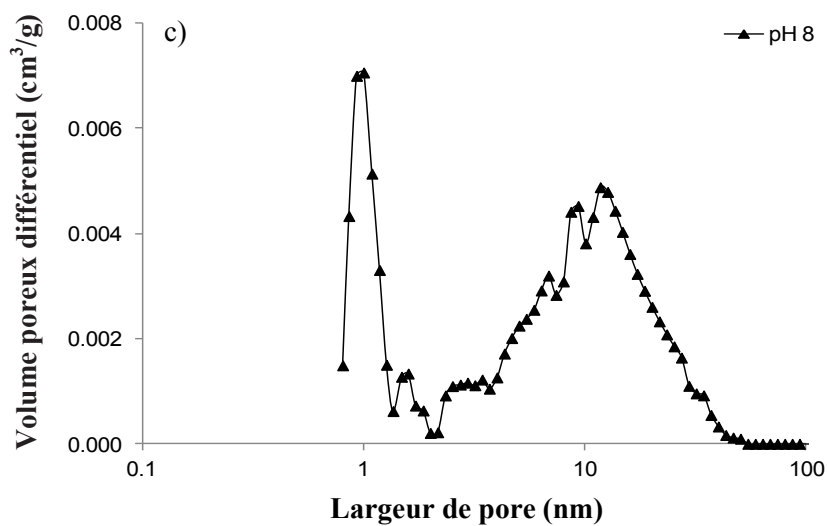
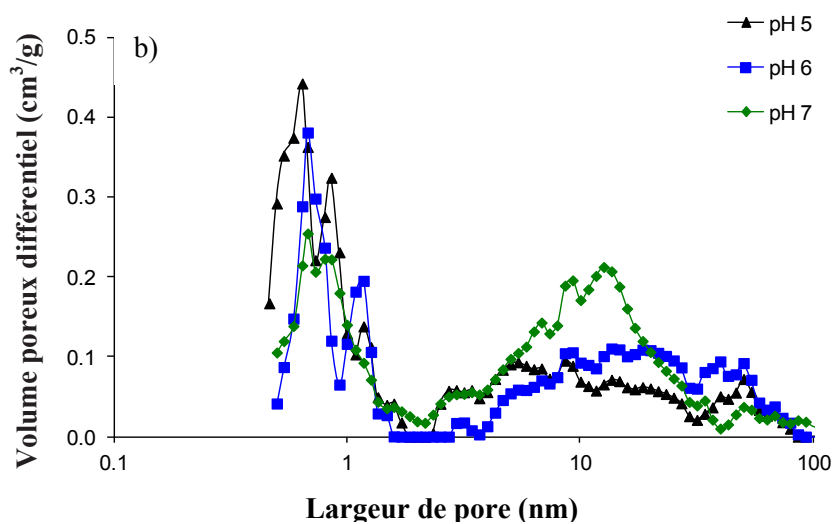
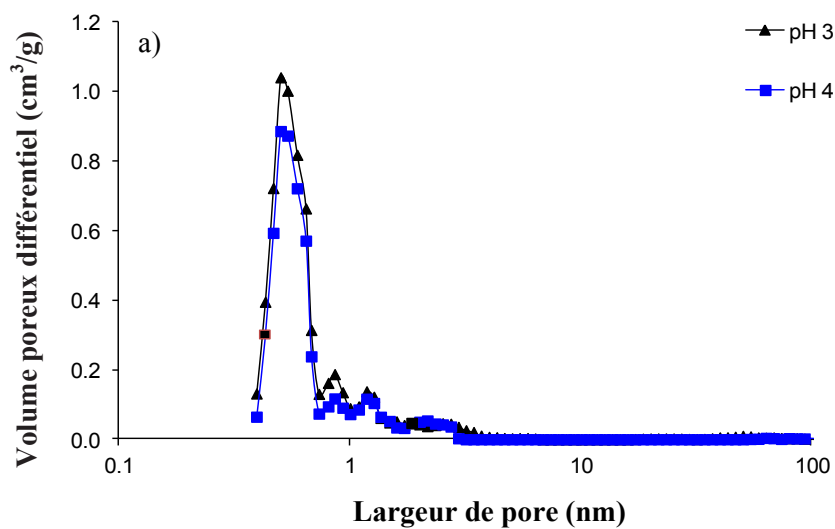
De pH 2 à 4, les xérogels de carbone sont plutôt microporeux, avec une fraction de micropores comprise entre 93 et 95%. De pH 5 à 8, les xérogels sont bien à la fois micro et mésoporeux, avec des proportions quasiment égales à pH 5. Mais à mesure que le pH augmente, le pourcentage de micropores diminue au profit de la mésoporosité. Les échantillons à pHs 9 et 10 ont présenté un très faible volume adsorbé à saturation ( $V_{0,99}$ ), ainsi que de faibles valeurs de  $S_{\text{BET}}$ . A contrario, à pH 3, une surface BET de  $670 \text{ m}^2/\text{g}$  a été mesurée, supérieure à la moyenne rapportée pour les xérogels dans la littérature, qui est comprise entre  $500$  et  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  [105]. Le maximum de surface spécifique à pH 3 – 4 correspond aux pHs que les réactions de gélification sont les plus lentes.

Les distributions de tailles de pores correspondantes, calculées par application de la méthode DFT, sont données en figure 89. Comme on pouvait s'y attendre, les échantillons à pH 3 et 4 sont presque exclusivement microporeux, avec des largeurs de pores très étroites centrées sur  $0,5 \text{ nm}$  (figure 89(a)), tandis que le comportement des échantillons de pHs 5 à 7 est totalement différent. Ces derniers ont présenté une diminution de la quantité de micropores



et une augmentation de leur largeur moyenne, et un développement significatif de mésoporosité (figure 89(b)), en accord avec les paramètres calculés (tableau 19). Il est intéressant de noter que, si les distributions de tailles de mésopores calculées à partir de données d'adsorption sont plus larges que celles calculées à partir des données d'intrusion de mercure, elles restent bien centrées sur une valeur proche de 10 nm. De ce point de vue, l'accord entre les techniques est très bon, alors que celles-ci reposent sur des approches et des approximations très différentes au départ. À pH 8, une distribution bimodale (micro-méso) a aussi été trouvée (figure 89(c)), avec un pic étroit à 1 nm et un pic large à 12 nm. Cependant, les volumes poreux correspondants sont beaucoup plus faibles. Les pHs 2, 9 et 10 ont conduit à des volumes de pores encore inférieurs.

Pour aller encore plus loin dans la compréhension de l'influence de la concentration de Pluronic sur la taille des pores, un échantillon à pH 6 avec un rapport massique tanin/Pluronic de 0,5 a été préparé. Un changement de la structure poreuse a ainsi pu être observé, comme indiqué en figure 90 et en tableau 20. La technique de porosimétrie au mercure montre en effet que le xérogel de carbone préparé à pH constant (6) avec des quantités croissantes de Pluronic voit sa structure poreuse passer d'une distribution de macropores étroite à une distribution de mésopores elle aussi étroite. La figure 90 montre ainsi des images de microscopie avec les distributions de tailles de pores obtenues par intrusion de mercure. Une diminution de la taille des pores et de la taille des nodules est clairement observée quand la concentration en Pluronic augmente. Changer le rapport massique tanin/Pluronic de 1 à 0,5 produit le doublement, environ, de la surface BET et des volumes micro et mésoporeux (tableau 20).



**Figure 89.** Distributions de tailles de pores de la série de xérogels de carbone CXTFPy(1), i.e. avec un rapport massique tanin/Pluronic = 1, calculées à partir de la méthode DFT appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à 77K.

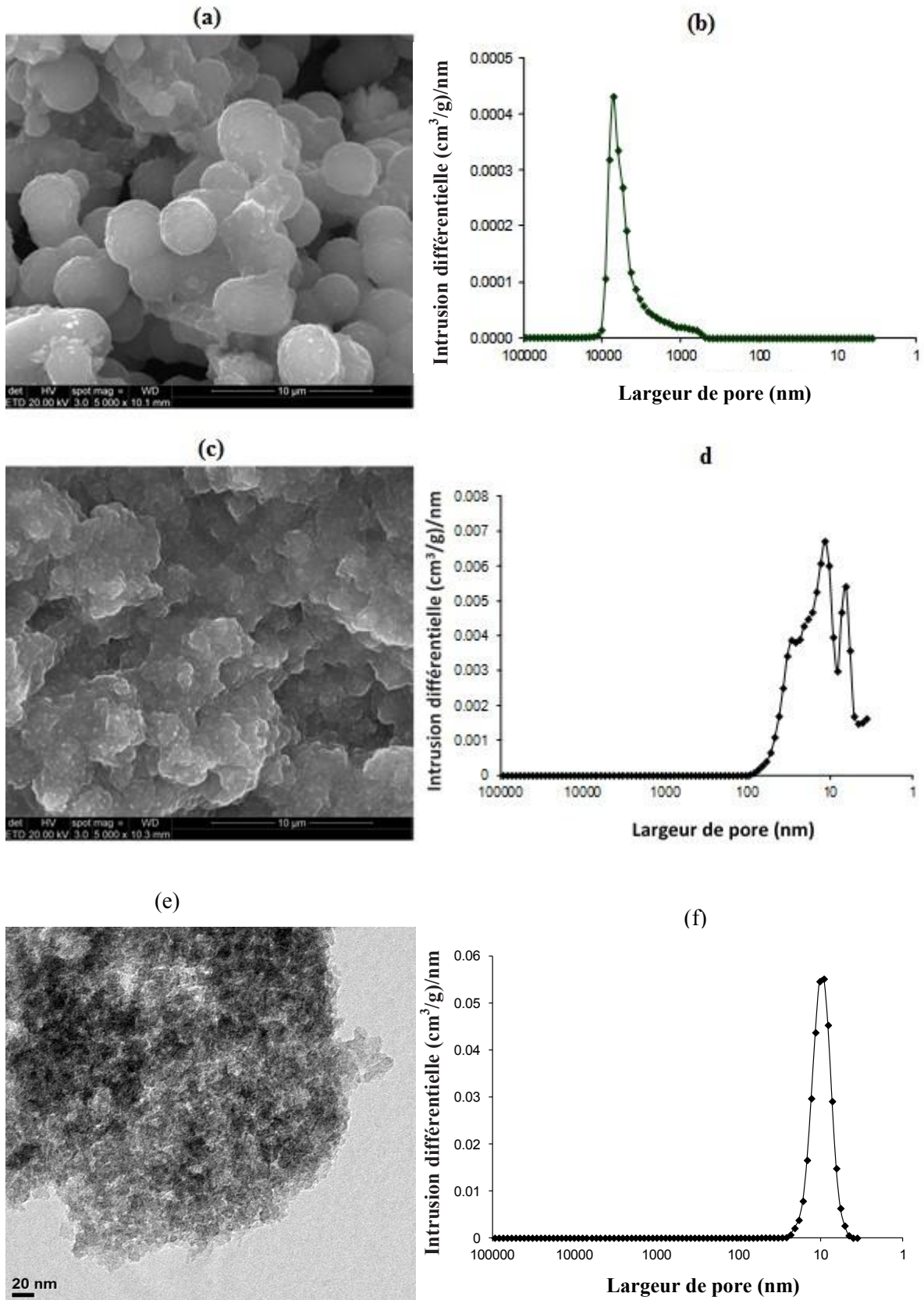


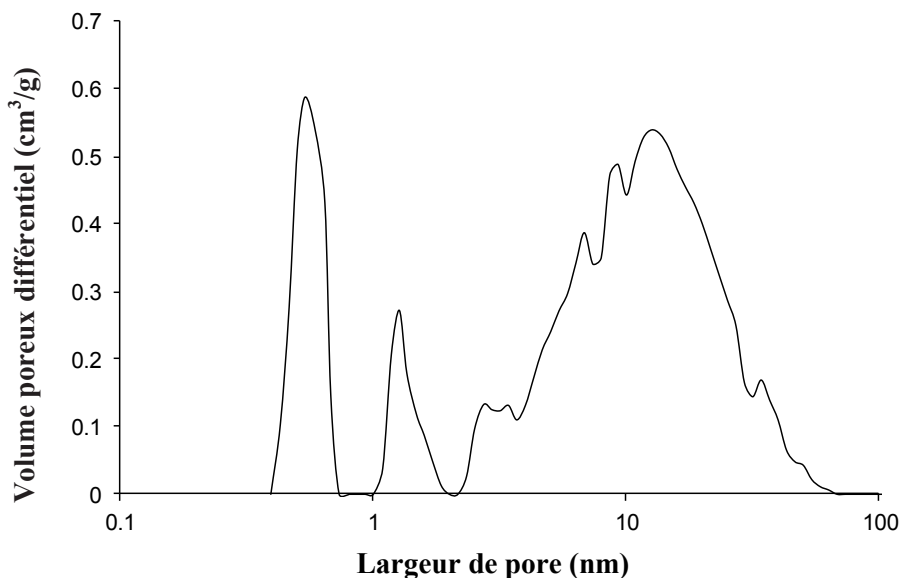
Figure 90. Images MEB (a et c) et MET (e), et distributions de tailles de pores obtenues par intrusion de mercure (b, d, e) de xérogels de carbone obtenus à pH 6 et avec différents rapports massiques tanin/Pluronic : 2 (a,b) ; 1 (c,d) et 0.5 (e,f).

**Tableau 20. Comparaison des paramètres texturaux des xérogels de carbone de la figure 90. Les grandeurs présentées sont les mêmes que dans le tableau 18 et le tableau 19.**

Echantillon	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Phi$ (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Adsorption de N <sub>2</sub>		
					$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)
CXTFP6(2)	0,41	88	1,9	1,7	43	n.d.	n.d.
CXTFP6(1)	1,02	76	0,49	0,23	298	0,19	0,11
CXTFP6(0.5)	1,03	76	0,51	0,45	474	0,40	0,18

n.d. –non déterminé

Le volume de mésopores le plus important a été obtenu pour l'échantillon CXTFP6(0,5), 0,40 cm<sup>3</sup>/g, avec une fraction mésoporeuse de 70%. Comme pour la série précédente (CXTFPy(1)), une grande similarité a pu être trouvée entre les distributions de tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure d'une part, et par adsorption d'azote d'autre part. Le large pic à 12 nm sur la figure 91 correspond bien au pic plus étroit centré sur 10 nm de la figure 90. La différence est très mince en dépit du fait que les deux méthodes soient basées sur des phénomènes physiques radicalement distincts. Cependant, l'adsorption d'azote donne des informations sur les pores plus étroits que 3,6 nm, d'où l'observation des micropores avec deux pics étroits à 0,5 et 1,3 nm.



**Figure 91. Distribution de tailles de pores de l'échantillon CXTFP6(0,5) calculée à partir de la méthode DFT appliquée à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K.**

### 6.3.3 Xérogels de carbone bimodaux

Une caractéristique très importante de la série CXTFPy(1) est que certains échantillons ont présenté des distributions de tailles de pores clairement bimodales. La production de matériaux bimodaux à partir d'un matériau naturel en utilisant une méthode simple peut être très intéressante du point de vue économique. Des xérogels bimodaux micro-macroporeux et micro-mésoporeux ont été trouvés pour les pHs 3 et 4 (figure 87 et Figure 89(a)), et à pH 8 (figure 89(c)), respectivement. En particulier, les xérogels CXTFP3(2) et CXTFP4(2) ont présenté des pores à la fois très étroits (0,5 nm) et très larges (14,5  $\mu\text{m}$  et 11,5  $\mu\text{m}$ , respectivement) (figure 92). Ces matériaux sont d'un grand intérêt pour toutes les applications nécessitant une grande accessibilité aux pores étroits : adsorbants en conditions dynamiques, électrodes poreuses de supercondensateurs, supports de catalyseurs [225,226]. Leur microporosité peut toutefois être un peu faible pour de telles applications. Rien n'interdit alors de les activer légèrement, par exemple par un traitement de courte durée sous vapeur d'eau à 800°C, comme cela a déjà été fait très facilement pour d'autres carbones bimodaux micro-macroporeux [227].

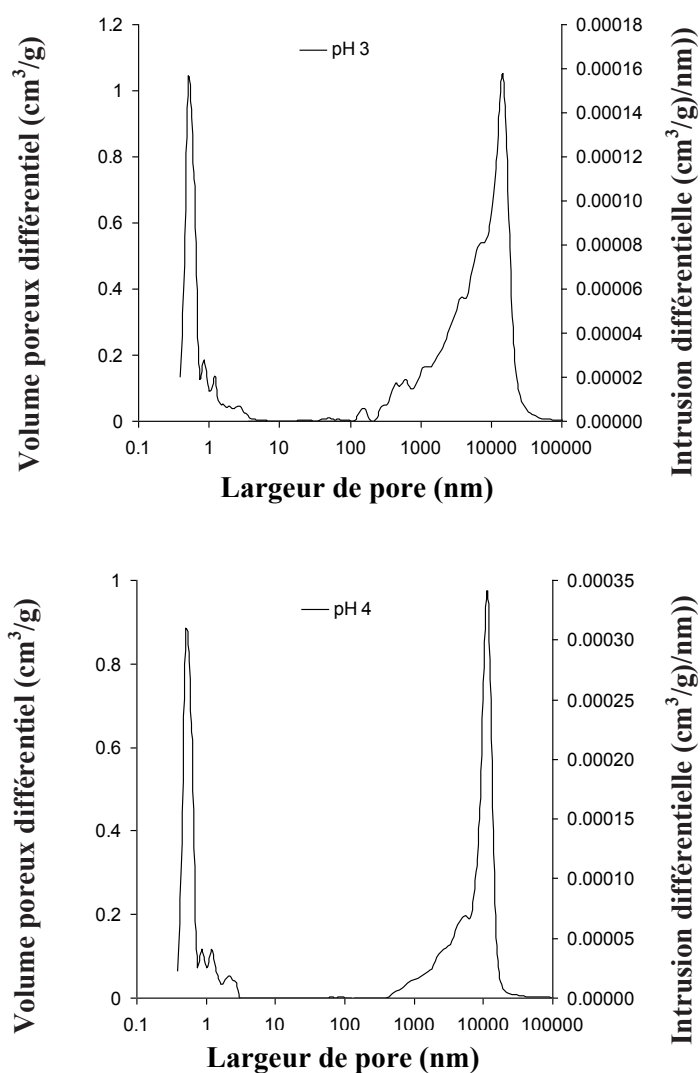


Figure 92. Distribution de tailles de pores des échantillons CXTFP3(2) (en haut) et CXTFP4(2) (en bas), calculées à partir de la méthode DFT appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à 77K d'une part (domaine des pores étroits), et par intrusion de mercure d'autre part (domaine des pores larges)

### 6.3.4 Conclusions

Des xérogels de carbone monolithiques sans fissures à base de tanin ont été préparés en présence du tensioactif Pluronic F-127 en différentes proportions et à différents pHs. Les xérogels ont été obtenus à partir d'un séchage direct, sans échange de solvant ou utilisation de pression, donnant par conséquent des matériaux carbonés très bon marché.

Les paramètres de leur porosité peuvent être facilement réglés par le pH et par la quantité de Pluronic dans la solution initiale lors de la préparation des gels. La quantité de Pluronic a un impact particulièrement important, l'augmentation de sa concentration à pH fixé

(6) développant en effet une plus grande surface BET ainsi que des volumes plus élevés de micropores et de mésopores. Le Pluronic permet aussi le développement de structures bimodales micro-macroporeuses et micro-mésopores, qui sont d'un grand intérêt pour de nombreuses applications.





## **Conclusion Générale**



Les travaux présentés dans ce mémoire sont une contribution majeure à la thématique des gels phénoliques dérivés de ressources naturelles et à celle des gels de carbone dérivés, en ce que de nombreux résultats nouveaux et marquants ont été apportés. Au cours de ces 3 années de thèse, ce sont entre 200 et 250 matériaux différents qui ont été préparés et caractérisés. Un grand nombre de textures poreuses, d'une variabilité jamais égalée jusqu'à présent avec les gels organiques « traditionnels » dérivés du système résorcinol-formaldéhyde (RF), a ainsi pu être obtenu. Cela a été rendu possible par la combinaison de plusieurs paramètres de synthèse, dont les plages de variation sont beaucoup plus larges que celles habituellement utilisées avec d'autres précurseurs.

D'abord le pH, dont l'effet sur les cinétiques de polycondensation et de séparation de phase est considérable, avec des conséquences manifestes sur la texture poreuse résultante. Une gamme de pH de 2 à 10 a pu être étudiée avec le tanin, considérablement plus large qu'avec le système RF. Ensuite la dilution de la résine en phase solvant, modifiée entre 4 et 40% en masse de solide, quand 40% est la valeur pour ainsi dire quasiment toujours utilisée pour préparer des gels RF. Enfin le mode de séchage, qui a été testé sous ses trois formes : supercritique, sous-critique et lyophilisation. Le séchage supercritique a été conduit en utilisant le solvant CO<sub>2</sub> en raison de sa faible température critique, 31°C, permettant de sécher les gels organiques sans avoir à les chauffer au-delà de 40°C, mais aussi en raison du fait qu'il reste le solvant supercritique le plus utilisé, donnant donc des résultats plus faciles à comparer avec ceux de la littérature.

Les résultats les plus marquants de ce mémoire sont maintenant rappelés ci-dessous.

1. Concernant la production d'aérogels, préalable indispensable aux études qui s'en sont suivies : L'étude minutieuse, dans un appareil automatique réglable, de l'extraction supercritique au CO<sub>2</sub> (100 bar, 40°C) de gels RF préalablement échangés à l'éthanol sec, a révélé pour la première fois la sensibilité de la texture poreuse des aérogels fins à la vitesse de dépressurisation de l'autoclave. Les mêmes gels, séchés par extraction supercritique à l'acétone (110 bar, 250°C), ont présenté une sensibilité considérablement plus grande encore. La 1<sup>ère</sup> conclusion est que l'effet de la vitesse de dépressurisation, jamais pris en compte jusqu'à présent dans la littérature, est essentiel pour obtenir des aérogels reproductibles. C'est surtout le cas de solvants organiques comme l'acétone, moins pour le CO<sub>2</sub>. Le procédé à l'acétone, environ 1000 fois moins coûteux que le procédé au CO<sub>2</sub>, reste donc intéressant à condition d'être très vigilant sur les conditions d'utilisation. La 2<sup>ème</sup> conclusion très importante est que l'acétone peut donner des retraits volumiques aussi faibles que le CO<sub>2</sub>,

mais toujours à condition de bien maîtriser le processus, en particulier la vitesse de dépressurisation. En dépit de son intérêt, ce n'est pas l'acétone mais le CO<sub>2</sub>, qui est très pur et ne provoque pas de décomposition thermique en raison des faibles températures utilisées (contrairement à l'acétone), qu'on a toujours employé par la suite pour faire tous les autres aérogels.

2. Concernant les gels tanin – formaldéhyde (TF) : Le premier « diagramme de phases » dans l'espace concentration de résine TF – pH a été construit sur la base de 50 hydrogels, qui ont ensuite été convertis en aérogels par séchage supercritique au CO<sub>2</sub>. Cette étude systématique unique a permis de révéler une seule condition expérimentale de non-gélation (à dilution et pH élevés), et de mettre en évidence les premiers gels TF thermoréversibles (à dilution ou pH un peu moins élevés), avec un point de fusion proche de 85°C. Toutes les autres formulations ont donné des gels chimiques, i.e. infusibles et irréversibles. D'autres études sont encore nécessaires pour expliquer pourquoi un tel système à base d'un monomère et d'un réticulant peut donner tantôt des gels physiques tantôt des gels chimiques selon la dilution et le pH. Quelques autres résultats remarquables ont été obtenus : (i) avec l'aérogel ATF4%-2, de porosité 97%, et dont la densité apparente, 0,05 g cm<sup>-3</sup>, est l'une des plus faibles jamais rapportée pour un aérogel organique ; (ii) avec l'aérogel ATF10%-6, dont la surface spécifique de près de 900 m<sup>2</sup>/g est la plus élevée de tous les aérogels organiques connus ; (iii) avec l'aérogel ATF18%-8, dont la fraction mésoporeuse au sens de l'adsorption, 85%, est la plus grande de tous les gels TF. Ces excellentes caractéristiques sont toutefois tempérées par un volume de macropores qui reste non négligeable, faisant ainsi de ces matériaux des isolants thermiques aux performances proches de celles de mousses pour l'isolation, mais pas des superisolants. Cette macroporosité serait néanmoins utile dans des procédés d'adsorption ou de catalyse, pour donner facilement accès à la mésoporosité plus étroite à des fluides traversant le matériau.

3. Concernant les aérogels soja – tanin – formaldéhyde : Ces matériaux sont ceux pour lesquels l'incorporation de protéines végétales dans la formulation a permis d'obtenir les gels contenant une proportion record de ressources naturelles : 91%. Autrement dit, ce sont ceux qui contiennent le moins de formaldéhyde. Leur obtention était prévue par la conjecture selon laquelle toute formulation adhésive thermodurcissable peut être convertie en aérogel, des formulations voisines ayant en effet été développées comme colles à bois quelques années plus tôt.<sup>3</sup> L'adaptation de ces formulations a été plus délicate que prévu, mais a donné

---

<sup>3</sup> G. Amaral-Labat, A. Pizzi, A.R. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, G.J.M. Rocha. Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science* 108 (2008) 624–632

d'excellents aérogels avec des caractéristiques très intéressantes, notamment : (i) une structure fibreuse unique, les rapprochant des aérogels de cellulose, quand tous les autres aérogels phénoliques présentent la structure nodulaire habituelle ; (ii) une surface spécifique comprise typiquement entre 400 et 500 m<sup>2</sup>/g ; (iii) un volume mésoporeux considérable, jusqu'à 2,3 cm<sup>3</sup>/g, une valeur record pour des aérogels organiques ; (iv) un taux d'azote de 6 % en raison de la présence des protéines de soja incorporées dans la structure, leur conférant le potentiel d'adsorber des espèces acides en solution grâce à leurs groupes acides aminés latéraux. Il aurait été intéressant de transformer ces matériaux en aérogels de carbone, mais le rendement en pyrolyse trop faible des protéines n'a pas permis de conserver après carbonisation leur structure poreuse si particulière.

4. Concernant les cryogels tanin – formaldéhyde (TF) : Les mêmes hydrogels que ceux ayant servi à l'établissement du diagramme de phase évoqué au point 2 ont été échangés au *tert*-butanol et lyophilisés. Les 50 cryogels correspondants ont été étudiés à leur tour et ont donné les conclusions suivantes : (i) les retraits volumiques sont en moyenne plus faibles que ceux des aérogels homologues ; (ii) en particulier, un cryogel de porosité 97%, CrTF4%-2, a été obtenu à faible pH et concentration de résine, avec une densité plus faible encore que celle de l'aérogel TF le plus léger ; (iii) la pyrolyse des cryogels organiques conduit à des carbones de porosité encore plus élevée, et dont certains combinent micro et mésoporosité, tous restant largement macroporeux. Un matériau de porosité exceptionnelle 98% et de surface spécifique très élevée, 1100 m<sup>2</sup>/g, a été obtenu au pH et concentration de résine les plus bas. Une autre série de cryogels a été spécialement préparée avec une concentration en résine TF de 6% et des pHs variant entre 3 et 7, afin d'obtenir des cryogels de carbone après pyrolyse pour étudier leur texture poreuse et les tester en tant que matériau d'électrode de condensateur électrochimique à capacité de double-couche. Ces études ont permis d'aboutir aux avancées suivantes : (i) les matériaux initialement les plus poreux sont aussi ceux présentant les plus faibles résistances mécaniques, et sont par conséquent sujets à un retrait plus important lors de la pyrolyse. Ainsi, bien que la lyophilisation ait permis de maintenir des porosités très élevées dans ces gels très dilués, beaucoup d'entre eux ont présenté des volumes mésoporeux étonnamment faibles une fois carbonisés. Il a été très intéressant de constater que certains d'entre eux étaient caractérisés par une macroporosité très développée, donnant un accès facile à une microporosité significative, d'où leur intérêt pour le stockage d'énergie électrochimique ; (ii) ces gels de carbone d'origine naturelle ont un comportement capacitif idéal, et une capacité de double couche très proche de celle de leurs homologues d'origine synthétique (gels de carbone RF) ; (iii) il a été possible d'observer, pour la 1<sup>ère</sup> fois, le

contrôle de la capacitance par les ultramicropores (largeur < 0.7 nm) et par les supermicropores (0.7 < largeur < 2 nm) à vitesse de balayage « faible » (< 20 mV/s) et « élevée » (> 20 mV/s), respectivement.

5. Concernant les xérogels tanin – formaldéhyde (TF): Là encore, les 50 formulations d'hydrogels TF ont été reprises pour obtenir des xérogels dans des conditions ambiantes de séchage. Les matériaux obtenus ont été très décevants, les porosités moyennes étant aux alentours de 10% avec un maximum à 29%, et beaucoup d'échantillons étaient totalement non poreux. Compte tenu des retraits volumiques considérables observés pour la plupart d'entre eux, des formulations contenant un tensioactif amphiphile, le Pluronic® F-127, ont été développées à différents pHs. Grâce à elles et à un procédé de séchage extrêmement simple (sans échange de solvant), des xérogels présentant les caractéristiques exceptionnelles suivantes ont été obtenus : (i) des retraits volumiques et donc des densités similaires à ceux des aérogels classiques ; (ii) une structure poreuse unique, tantôt avec une macroporosité unimodale, tantôt à la fois macroporeuse et mésoporeuse, mais toujours avec des distributions de tailles de pores très étroites ; (iii) une taille de pore caractéristique qui évolue comme le temps de gélation, les cinétiques de gélation lente donnant les pores les plus larges. Cet aspect, déjà suggéré par de précédentes formulations TF, n'avait cependant jamais été observé de manière aussi claire ; (iv) leur carbonisation a conduit à des xérogels de carbone mésostructurés, avec une distribution de tailles de mésopores remarquablement étroite et centrée sur 10 nm. Cette caractéristique s'explique par les propriétés d'auto-assemblage du copolymère à bloc F-127, dont les mésopores de taille calibrée sont les vestiges après pyrolyse des micelles sphériques.

Pour conclure ce mémoire de manière plus générale encore, on peut affirmer que le tanin flavonoïde, seul ou en combinaison avec d'autres monomères, est un précurseur extrêmement intéressant pour préparer des gels hautement poreux. La structure poreuse de ces derniers reste cependant très difficile à prévoir, pour la simple raison que le nombre de paramètres de synthèse qu'il a été possible de changer est très supérieur à celui de leurs traditionnels homologues RF. Et tous ces paramètres ont un impact sur la porosité, qu'il s'agisse du pH, de la concentration de la résine, du mode de séchage, de la quantité d'agent réticulant ou de co-monomères. Avoir ainsi autant élargi la gamme des matériaux qu'il est désormais possible d'obtenir, nécessite donc un travail assez considérable pour mettre en évidence les meilleures conditions pour obtenir tantôt une surface spécifique élevée, tantôt une mésoporosité développée, tantôt une distribution de tailles de pores centrée sur telle ou telle valeur.

Lorsque ces nouveaux matériaux, essentiellement d'origine naturelle, sont comparés à leurs homologues synthétiques, une caractéristique commune ressort souvent : leur macroporosité importante et leurs distributions de tailles de mésopores plus larges. Cette observation est probablement liée aux masses moléculaires considérablement plus grandes des bio-oligomères et autres biopolymères. Ceux-ci, une fois réticulés, présentent de longues chaînes donnant lieu à encombrement stérique et à une structure peu compacte, peu favorable à la formation de pores étroits. C'est en particulier le cas des tanins, formant des structures branchées et assez rigides qui ne permettent pas une réactivité complète de tous les sites susceptibles de réagir avec le formaldéhyde. Pouvoir préparer des gels d'origine naturelle présentant à la fois une porosité très élevée et des pores très étroits, aptes à en faire des superisolants thermiques par exemple, reste donc un vrai défi pour les prochaines années.





# Annexes



# Annexe 1

Cette annexe décrit brièvement les principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

## A1.1 Adsorption - désorption d'azote

L'adsorption est le processus d'accumulation d'une substance (l'adsorbat) à l'interface entre deux phases. Le plus souvent, une phase est solide (l'adsorbant), et voit se créer un film d'adsorbat à sa surface. Ce phénomène étant réversible, le processus inverse correspond à la désorption. L'adsorption-désorption sur des solides est une méthode très courante qui permet d'en analyser la structure poreuse ou l'état de division. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude de nos gels organiques et carbonés. Les isothermes d'adsorption-désorption ont été obtenues avec de l'azote à 77K avec un appareil automatique ASAP 2020 (Micromeritics) (Figure A 1).



**Figure A 1. Appareils automatiques d'adsorption-désorption.**

A partir de la modélisation des isothermes, obtenues entre des pressions relatives typiques entre  $10^{-7}$  et 0,99, les paramètres suivants ont pu être déterminés :

- ✓  $S_{BET}$ : surface spécifique ( $m^2/g$ ), calculée à partir de la méthode de Brunauer - Emmett - Teller (BET) [228] à une pression relative de  $P/P_0 \approx 0,2$  ;

- ✓  $V_T$ : volume total de pores mesurable par la technique d'adsorption. Le volume est calculé par l'adsorption maximale d'azote à pression relative  $P/P_0 = 0,99$  [229] ou  $P/P_0 = 0,95$  [107], selon la forme de l'isotherme ;
- ✓  $V_{DR}$ : volume de micropores calculé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) [230] à  $P/P_0 \approx 0,015$ ;
- ✓  $V_{ultra-\mu}$  (volume d'ultramicropore) et  $V_{super-\mu}$  (volume de supermicropores) par la méthode alpha-plot [231] ;
- ✓ distribution de tailles de pores (pour les isothermes du type I), calculé à partir de la méthode DFT (Density Functional Theory) [232] ;
- ✓ distribution de tailles de pores (pour les isothermes du type IV), calculé à partir de la méthode BJH (Barret, Joyner and Halenda) [233] ;
- ✓  $V_{meso}$ : volume de mesopores, calculé comme la différence  $V_T - V_{DR}$ .

Pour les échantillons qui ont présenté une très faible surface spécifique, le krypton a été utilisé comme molécule sonde à la place de l'azote afin d'obtenir une meilleure précision des résultats.

## A1.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie au mercure est une méthode de caractérisation des pores dont le diamètre couvre les macropores et une partie des mésopores. Cette méthode repose sur l'intrusion de mercure dans les pores d'un solide soumis à des pressions croissantes de mercure, le volume intrusionné et la pression étant mesurés en continu. Le calcul de la distribution de tailles de pores s'appuie sur l'équation de Washburn (A1), qui décrit le phénomène de dépression capillaire d'un liquide non mouillant dans un pore cylindrique de diamètre  $D$  (nm) :

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right)4\gamma \cos \varphi \quad (\text{A1})$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure ( $485 \text{ mJ/m}^2$ ),  $\varphi$  est l'angle de contact entre le mercure et le matériau, généralement fixé à  $140^\circ$ , et  $P$  est la pression d'intrusion (MPa).

Dans cette thèse, un porosimètre Autopore IV 9500 (Micromeritics) a été utilisé. La pression la plus élevée étant de  $414 \text{ MPa}$ , les pores accessibles ont une largeur supérieure à

3,6 nm. Les expériences ont été réalisées en deux étapes : faible pression (0,001 à 0,24 MPa) puis haute pression (0,24 à 414 MPa). La distribution de tailles de pores a alors été calculée en appliquant l'équation de Washburn aux courbes d'intrusion [234].

Toutefois, l'application de cette équation est limitée aux solides poreux qui se laissent intrusionner sans aucune compression du matériau induite par la pression. Certains matériaux, tels que les gels organiques phénoliques [5,72,234], présentent une faible résistance à la compression et peuvent subir une densification préalable avant toute intrusion de mercure, et par conséquent la distribution de taille calculée par l'équation (A1) peut être fautive.

Dans certains cas, l'écrasement partiel de l'échantillon est suivi d'une intrusion et l'équation de Washburn, applicable seulement à la partie intrusion, nécessite une correction afin d'évaluer les diamètres de pores corrects. Pendant la compression, le mercure écrase les pores dont la taille dépasse une limite ( $L$ ) qui dépend de la pression ( $P$ ). Les pores plus petits que cette limite sont intrusionnés, et l'équation de Washburn est à nouveau applicable. Une méthode de correction est proposée [234 et réfs. citées] sur la base de l'équation (A2) :

$$L = \frac{k_f}{P^{0,25}} \quad (\text{A2})$$

où  $k_f$  est une constante déterminée expérimentalement qui caractérise la rigidité du matériau. Le matériau s'effondre d'abord jusqu'à une pression critique  $P_c$  qui lui est propre, et la valeur de  $k_f$  est calculée selon l'équation (A3) :

$$k_f = \frac{4\gamma \cos \varphi}{P_c^{0,75}} \quad (\text{A3})$$

Aux valeurs de pressions supérieures à  $P_c$ , le mercure pénètre dans les pores restants, pour lesquels l'équation de Washburn (A1) peut être appliquée.

### A1.3 Densités apparente et réelle

La densité apparente ou d'enveloppe,  $\rho_b$ , des gels organiques ou de carbone a été mesurée avec un appareil GeoPyc 1360 (Micromeritics). La méthode est basée sur le déplacement d'un piston dans une chambre calibrée, contenant une poudre très fluide (DryFlo®) et l'échantillon. Avant toute mesure, un essai à blanc est effectué avec une quantité déterminée de poudre placée dans la chambre, et le volume de poudre est mesuré. Un échantillon est ensuite placé dans la chambre avec la poudre, et le volume est à nouveau

mesuré. Puisque le Dryflo® ne peut pas entrer dans la porosité de l'échantillon, la différence entre les deux mesures est le volume « enveloppe » de l'échantillon. La densité apparente de chaque échantillon est alors déterminée à partir de sa masse,  $W$  (g), et de son volume enveloppe,  $V_e$  (cm<sup>3</sup>), en utilisant une moyenne de 5 mesures selon :

$$\rho_b = \frac{W}{V_e} \quad (\text{A4})$$

La densité réelle ou de squelette,  $\rho_s$ , a été obtenue avec un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 (Micromeritics, USA). Les échantillons ont été préalablement broyés dans un mortier en agate afin d'éviter toute erreur liée à une éventuelle porosité fermée. Ensuite la poudre a été séchée à 60°C (pour les gels organiques) et à 250°C (pour les gels carbonés) sous vide pendant une nuit. Finalement la poudre a été placée dans une chambre étalon de 1 cm<sup>3</sup>. La variation de pression d'hélium a été mesurée avec une grande précision, puisque chaque détermination inclut 10 purges d'hélium avant l'analyse, elle-même suivie de 50 mesures. Les purges sont indispensables pour enlever les contaminants et les gaz qui peuvent éventuellement se trouver à la surface de l'échantillon ou dans la chambre. A partir de ces résultats, la porosité totale,  $\Phi$  (sans dimension), et le volume spécifique de pores,  $V_p$  (cm<sup>3</sup>/g), ont été calculés comme suit :

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (\text{A5})$$

$$V_p = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \quad (\text{A6})$$

#### A1.4 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour l'identification de composés ou de groupes fonctionnels, pour la confirmation de certaines réactions ou pour aider à déterminer la composition d'un échantillon. Cette technique est d'une grande importance dans la majorité des recherches liées à la biomasse, dans lesquelles les molécules telles que la lignine, la cellulose, les tanins, ..., sont très étudiées [135,51,235-238]. La spectroscopie infrarouge peut aussi être utilisée pour suivre les transformations d'un matériau pendant sa carbonisation [51, 236].

Le principe consiste à soumettre le matériau à analyser à un rayonnement électromagnétique d'intensité et de fréquence incidente connue et variable. Les molécules ou

les groupes fonctionnels présents dans le matériau vont vibrer ou non en fonction de la fréquence, et l'intensité transmise ou diffusée sont enregistrés en fonction du nombre de d'onde (inverse de la longueur d'onde). Les nombres d'onde auxquels se produit l'absorption du rayonnement dépendent de la molécule ou du groupe fonctionnel, de la géométrie moléculaire, des masses des atomes et du mode de vibration. Chaque liaison chimique d'une substance possède des fréquences de vibration spécifiques qui correspondent à des niveaux d'énergie de la molécule (niveaux de vibration). Les liaisons peuvent vibrer selon des modes différents: étirement symétrique ou antisymétrique, cisaillement, basculement, agitation hors du plan, et torsion.

Pour l'obtention des spectres, les échantillons ont été dispersés à 0,5% en masse dans du bromure de potassium anhydre de qualité spectroscopique. Ce mélange a ensuite été finement broyé et comprimé avec une presse dans une pastilleuse, afin d'obtenir une pastille transparente que le faisceau puisse traverser. Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre FTIR (Shimadzu IRAffinity-1), dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une moyenne de 20 balayages par échantillon et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **A1.5 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du $^{13}\text{C}$**

Cette méthode est extrêmement utile pour caractériser des matériaux synthétiques ou naturels organiques, afin de préciser leurs structures moléculaires, étudier diverses réactions et dans certains cas la conformation d'un composé [45,46,239].

La RMN est basée sur les informations produites par l'interaction entre les noyaux des atomes placés dans un champ magnétique intense et constant d'une part, et une excitation électromagnétique d'autre part. Le spectre de RMN correspond à l'absorption par certains noyaux de fréquences bien spécifiques. L'interprétation des signaux en fonction de leur position sur le spectre, structure fine et intensité, conduit à un ensemble d'informations liées à l'environnement immédiat des noyaux en question, et in fine à la structure du matériau.

Les spectres de RMN du solide ont été obtenus sur un spectromètre Bruker MSL 300 FT-RMN à une fréquence de 75,47 MHz, avec une rotation de l'échantillon à 4,0 kHz. La durée d'impulsion à 90° était de 4,2 s, le temps de contact de 1 ms, le nombre d'accumulations d'environ 1000, et le champ de découplage était de 59,5 kHz.

## A1.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode qui permet de produire des images de la surface d'un échantillon avec un grossissement supérieur à ce que permet la microscopie optique. Le grossissement varie de 5 à 500 000 × pour les microscopes modernes, et la résolution maximale est de l'ordre du nanomètre. La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie pour laquelle un faisceau d'électrons passe à travers un échantillon très mince. La résolution des images est bien meilleure, et peut atteindre 10-2 nm.

Les gels organiques et carbonés ont été observés à différents grossissements par un MEB (FEI Quanta 600 FEG), après avoir subi une « métallisation » (dépôt de carbone sous vide). La visualisation des échantillons au MET a été effectuée avec un microscope FEI CM200 sous une tension de 200 kV. Pour ce faire, les échantillons de gels carbonés ont été préalablement broyés dans un mortier pour obtenir une poudre fine, qui a ensuite été dispersée dans l'éthanol. Une goutte de la dispersion a alors été placée sur une grille porte-échantillon.

## A1.7 Caractérisation électrochimique

Les propriétés électrochimiques des gels de carbone ont été déterminées uniquement en termes de capacité de la double-couche électrique qui se développe à l'interface électrode/électrolyte.

La préparation et la caractérisation électrochimique des électrodes poreuses à base de cryogels de carbone dérivés de tanin ont été réalisées comme suit. Les cryogels ont été broyés dans un mortier et mélangés avec du noir d'acétylène (hautement conducteur électrique) et du PVDF (liant, à une fraction massique de 10 % dans une solution de N-méthyl-2-pyrrolidone). Les proportions en masse de cryogel de carbone, de noir de carbone et de PVDF dans les électrodes étaient de 75, 5, et 20 %, respectivement. Le mélange a été séché (15 min à 110°C), divisé en plusieurs fractions identiques qui ont été pressées sous forme de pastilles à une pression de 2 MPa, et ensuite placées dans une étuve à 110°C pendant 15 min. Pour chaque type de cryogel, deux pastilles identiques (diamètre extérieur 6 mm, épaisseur 0,5-0,8 mm, poids moyen 9 mg) ont été imprégnées sous vide (15-30 min) avec une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 mol/L), et chaque pastille a été placée au contact d'une électrode en or. Ces électrodes ont été installées horizontalement dans une cellule Téflon Swagelok ® en forme de T. De cette manière, une électrode de référence Ag/AgCl a été placée à la verticale des



échantillons. Ces derniers ont été séparés par un mat poreux de fibres de verre assurant la circulation de l'électrolyte tout en prévenant la conduction électronique entre les pastilles de carbone. La cellule a enfin été remplie avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 mol/L). Le schéma de la cellule est présenté en figure a 2.

Avec ce montage à 3 électrodes, les caractérisations électrochimiques ont été réalisées par voltammétrie cyclique avec un potentiostat/ galvanostat Autolab PGSTAT 302. Les voltammogrammes ont été obtenus dans la gamme de 0,05 à 1,05 V à des vitesses de balayage variant de 2 à 50 mV/s. La capacité spécifique des cryogels de carbone, C (F/g), est calculée comme suit:

$$C = \frac{2I}{ms} \quad (A7)$$

où I est le courant (A), m est la masse de cryogel de carbone dans l'électrode (g), et s la vitesse de balayage (V/s).

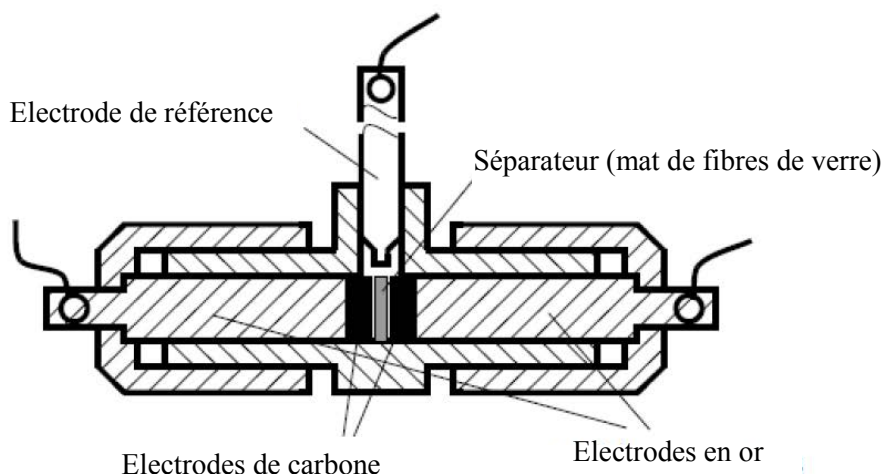


Figure A 2. Représentation schématique de la cellule électrochimique.

### A1.8 Analyse élémentaire (AE) et Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse élémentaire (AE) des échantillons a été effectuée avec un appareil ThermoFlash 1112 pour en déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre. L'élément oxygène a été obtenu par différence (% O = 100% - (%C + %H + %N +%S)).

Les spectres de XPS ont été enregistrés avec un système OMICROM ESCAPlus équipé d'un analyseur hémisphérique d'énergie des électrons. Le spectromètre a été utilisé sous 10 kV et 15 mA, sous vide ( $< 7 \times 10^{-7}$  Pa), avec une source Mg K $\alpha$  de rayons X ( $h\nu =$

1253,6 eV) sans monochromateur. L'analyseur a été utilisé avec une bande passante de 20 eV pour l'analyse détaillée des régions C1s et N1S. Le pic C1s à 284,5 eV a été utilisé pour la correction de l'énergie de liaison. Les bandes C1s et N1S ont été ajustées et déconvoluées avec le logiciel CASA.

## **A1.9 Conductivité thermique**

La conductivité thermique a été mesurée par une méthode transitoire utilisant une source plane (Hot Disk TPS 2500, Thermoconcept) à température ambiante. L'analyseur Hot Disk utilise un capteur en forme de double spirale, qui agit à la fois comme une source de chaleur pour augmenter la température de l'échantillon et comme un thermomètre à résistance pour enregistrer l'élévation de température en fonction du temps. Dans une mesure typique, le capteur est pris en sandwich entre deux échantillons identiques cylindriques, ayant des hauteurs et des diamètres de 7,3 et 10 mm, respectivement. Pendant un temps préétabli, 200 enregistrements de résistance sont réalisés. A partir de ces données, la conductivité thermique est calculée avec le logiciel Hot Disk 6.1.

## **A1.10 Propriétés mécaniques**

Les tests de compression ont été réalisés en utilisant une machine d'essais universelle Instron 5944 équipée d'un capteur 2 kN. La compression a été effectuée à une vitesse faible et constante de 2,0 mm.min<sup>-1</sup> au cours de laquelle le taux de déformation et la contrainte ont été enregistrés en continu. A partir des courbes contrainte – déformation, les module et résistance à la compression ont été estimés selon la méthode détaillée dans le Chapitre 3.

## **A1.11 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)**

La combinaison des deux techniques est largement utilisée pour la détection et la quantification précise des substances dans la production des aérogels. Leur utilisation est envisagée pour la vérification de la décomposition des phénoliques soit lors de la préparation de l'aérogel [164] soit lors de leurs utilisation sur l'aérogel en catalyse [240].

Dans ce travail cette technique a été utilisée pour la vérification de la dégradation de l'aérogel pendant le séchage à l'acétone. A ce propos un chromatographe en phase gazeuse Clarus 500 GC équipé d'une colonne capillaire en silice fondue et couplée à un spectromètre de masse 500 MS quadripolaire Clarus (Perkin-Elmer Inc., USA) a été utilisé. La détection a

été effectuée en mode scan :  $m/z$  20 à  $m/z$  450. Les composés ont été identifiés par comparaison avec les spectres de la bibliothèque de spectres de masse NIST (National Institute of Standards and Technology, USA).



## Annexe 2

Cette annexe est une notice de titres et travaux, donnant le détail de tout ce qui est paru avant et pendant la thèse qui s'est déroulée d'octobre 2010 à juin 2013. Comme indiqué dans l'introduction générale, cette thèse s'est focalisée sur les gels, mais d'autres travaux décrivant la préparation et les propriétés d'autres matériaux poreux dérivés de tanin ont été entrepris et ont été publiés. Les publications et communications dont cette thèse fait état apparaissent en bleu, et celles qui sont parues pendant la thèse mais dont le mémoire ne fait pas état apparaissent en vert.

### A2.1 Publications dans des ouvrages avec ISBN

1. A. Celzard, V. Fierro, [G. Amaral-Labat](#), A. Pizzi, E. Fredon, J.F. Marêché  
Carbon materials derived from lignin.  
*Nordic Wood and Biorefinery Conference 2008* **2008**, 152-157. ISBN 978-91-86018-13-9.
2. A. Celzard, V. Fierro, [G. Amaral-Labat](#)  
Adsorption by Carbon Gels  
In: *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier : ISBN: 978-0-08-097744-7, **2012**, 207-244.

### A2.2 Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

1. [G. Amaral-Labat](#), A. Pizzi, A.R. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, G.J.M. Rocha  
Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde  
*Journal of Applied Polymer Science* **108** (2008) 624–632
2. [G. Amaral-Labat](#), A.R. Gonçalves  
Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues  
*Applied Biochemistry and Biotechnology* **148** (2008) 151-161
3. A. Szczurek, K. Jurewicz, [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol-formaldehyde resins  
*Carbon* **48** (2010) 3874-3883.
4. A. Szczurek, [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard  
Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents  
*Materials Chemistry and Physics* **129** (2011) 1221-1232.
5. A. Celzard, V. Fierro, [G. Amaral-Labat](#), A. Pizzi, J. Torero  
Flammability assessment of tannin-based cellular materials  
*Polymer Degradation and Stability* **96** (2011) 477-482.
6. A. Szczurek, [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard

- The use of tannin for preparing carbon gels. Part I. Carbon aerogels  
*Carbon* **49** (2011) 2773-2784.
7. A. Szczurek, [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
The use of tannin for preparing carbon gels. Part II. Carbon cryogels  
*Carbon* **49** (2011) 2785-2794.
  8. A. Szczurek, [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Bimodal activated carbons derived from resorcinol-formaldehyde cryogels  
*Science and Technology of Advanced Materials* **12** (2011) 035001 (12pp).
  9. [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard  
Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels  
*Microporous and Mesoporous Materials* **152** (2012) 240–245
  10. [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, N. Stein, C. Boulanger, A. Pizzi, A. Celzard  
Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels  
*Biomass and Bioenergy* **39** (2012) 274-282
  11. [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard  
“Blue glue”: a new precursor of carbon aerogels  
*Microporous and Mesoporous Materials* **158** (2012) 272 – 280
  12. [G. Amaral-Labat](#), L.I. Grishechko, A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard  
Highly mesoporous organic aerogels derived from soy and tannin  
*Green Chemistry* **14** (2012) 3099-3106
  13. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, M. Shuba, S. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, [G. Amaral-Labat](#), A. Pizzi, J. Macutkevicius, G. Valusis, J. Banys, S. Bistarelli, M. Mastrucci, F. Micciulla, I. Sacco, S. Bellucci  
Electromagnetic shielding efficiency in Ka-band: carbon foam versus epoxy/CNT composites  
*Journal of Nanophotonics* **6** (2012) 061715-1 – 061715-18
  14. [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Systematic studies of tannin – formaldehyde aerogels: preparation and properties  
*Science and Technology of Advanced Materials* **14** (2013) 015001 (13 pp)
  15. [G. Amaral-Labat](#), C. Zollfrank, A. Ortona, S. Pusterla, A. Pizzi, V. Fierro, A. Celzard  
Structure and oxidation resistance of microcellular Si-SiC foams derived from natural resins  
*Ceramics International* **39** (2013) 1841-1851
  16. L.I. Grishechko, [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Celzard  
Lignin – phenol – formaldehyde aerogels and cryogels  
*Microporous and Mesoporous Materials* **168** (2013) 19-29
  17. L.I. Grishechko, [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard  
New tannin – lignin aerogels  
*Industrial Crops and Products* **41** (2013) 347-355
  18. [G. Amaral-Labat](#), M. Sahimi, A. Pizzi, V. Fierro, A. Celzard  
Mechanical properties of heat-treated organic foams  
*Physical Review E* **87** (2013) 032156-1 – 032156-7

19. [G. Amaral-Labat](#), E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams  
*Carbon* **58** (2013) 76-86
20. [G. Amaral-Labat](#), L.I. Grishechko, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard  
Tannin-based xerogels with distinctive porous structures  
*Biomass and Bioenergy* (2013) soumise

### A2.3 Publications dans des revues nationales avec comité de lecture

1. A. Celzard, V. Fierro, [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, F. Braghiroli, J. Parmentier, A. Pizzi, L.I. Grishechko, B.N. Kuznetsov  
Carbon gels derived from natural resources  
*Boletín del Grupo Español del Carbón* (2012) n°26/décembre 2012, pp. 2-7.

### A2.4 Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture

1. [G. Amaral-Labat](#), R.N. Alvarenga, A.R. Gonçalves  
Oxidação catalítica de lignina de bagaço de cana avaliada por um planejamento experimental  
*ERCat/GRCat3* (Brésil) 14-15 may **2004**
2. [G. Amaral-Labat](#), A. R. Gonçalves.  
Oxidation of Lignins in Acidic Media: A Short Review  
*8th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components* (Brésil) 12-15 septembre **2004**
3. [G. Amaral-Labat](#), A. R. Gonçalves, R.N. Alvarenga, L. P. Ferretti  
Spectroscopy Analysis in UV-Visible of the Sugacane Bagasse Lignin Oxidation Obtained by Steam Explosion  
*8th Brazilian Symposium on the Chemitry of Lignins and other Wood Components.* (Brésil) 12-15 septembre **2004**
4. [G. Amaral-Labat](#), A. Pizzi, A.R. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, G.J.M. Rocha  
New formaldehyde-free wood adhesives derived from soy flour  
*LignoCarb Final Meeting* 5 – 7 décembre **2007**
5. [G. Amaral-Labat](#), V. Fierro, A. Pizzi, E. Fredon, A. Celzard  
On the way to the preparation of carbon fibres derived from lignin  
*LignoCarb Final Meeting* 5 – 7 décembre **2007**
6. A. R. Gonçalves, G. J. M Rocha, [G. Amaral-Labat](#)  
Estudo Cinético da Oxidação de Ligninas Obtidas da Palha e do Bagaço de Cana  
VIII Encontro Regional de Catálise (Brésil) 16-17 may **2008**
7. [G. Amaral-Labat](#), H. B. Santos, A.R. Gonçalves  
Utilização de cromatografia líquida e definição de um método para identificação de substâncias organocloradas presentes no Rio Paraíba do Sul na cidade de Lorena.  
*Seminário de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul: Recuperação de Áreas Degradadas Serviços Ambientais e Sustentabilidade*, (Brésil) 9-11 decembre **2009**
8. A. Celzard, A. Szczurek, [G. Amaral](#), V. Fierro, A. Pizzi

## Cheap carbon gels derived from tannins

*Proceedings of the International Conference Carbon '11, Shanghai (Chine) 24 – 29 Juillet 2011*

9. A Celzard, A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson  
Effects of organic solvent on the pore structure of resorcinol-formaldehyde – based carbon aerogels  
*Proceedings of the International Conference Carbon '11, Shanghai (Chine) 24 – 29 Juillet 2011*
10. A Celzard, A. Szczurek, N. Stein, C. Boulanger, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, K. Jurewicz  
Electrochemical performances of low cost carbon gels  
*Proceedings of the International Conference Carbon '11, Shanghai (Chine) 24 – 29 Juillet 2011*
11. P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, S.A. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, J. Macutkevici, G. Valusis, M. Ivanov, J. Banys, S. Bellucci  
Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications  
*IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility*, art. no. 6396811  
International Symposium on Electromagnetic Compatibility, EMC EUROPE 2012, Rome (Italie) 17-21 Septembre 2012; Code 95036.
12. A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
New families of carbon gels based on natural resources  
*Journal of Physics : Conference Series* 416 (2013) 012022 (6 pp)
13. L. Toniazzo, V. Fierro, F. Braghiroli, G. Amaral, A. Celzard  
Biosorption of model pollutants in liquid phase on raw and modified rice husks  
*Journal of Physics : Conference Series* 416 (2013) 012026 (5 pp)

## A2.5 Conférences et communications

### Communications orales

1. G. Amaral-Labat, A. Pizzi, A.R. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, G.J.M. Rocha  
New formaldehyde-free wood adhesives derived from soy flour  
*LignoCarb Final Meeting* 5 – 7 décembre 2007
2. G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, E. Fredon, A. Celzard  
On the way to the preparation of carbon fibres derived from lignin  
*LignoCarb Final Meeting* 5 – 7 décembre 2007
3. A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, E. Fredon, J.F. Marêché  
Carbon materials derived from lignin.  
*Nordic Wood and Biorefinery Conference 2008, Stockholm (Suède)* 11 – 13 mars 2008
4. A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Celzard, K. Jurewicz, A. Pizzi  
Electrochemical properties of carbon cryogels derived from PF resin prepared in ethanol  
*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2010, Gréoux-les-Bains (Alpes de Haute Provence)* 29 mars – 1 avril 2010
5. A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
New families of carbon gels based on natural resources



*IV France - Russia Conference NAMES'10 (New Achievements in Materials and Environmental Science), Nancy 26-29 octobre 2010*

6. A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Celzard  
Cryogels de carbone activés

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2011, Orbey (Haut-Rhin) 4 – 7 avril 2011*

7. G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard  
Aérogels de carbone dérivés de tannins

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2011, Orbey (Haut-Rhin) 4 – 7 avril 2011*

8. A. Celzard, A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi  
Cheap carbon gels derived from tannins

*International Conference Carbon '11, Shangai (Chine) 24 – 29 Juillet 2011*

9. A. Celzard, A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson  
Effects of organic solvent on the pore structure of resorcinol-formaldehyde – based carbon aerogels

*International Conference Carbon '11, Shangai (Chine) 24 – 29 Juillet 2011*

10. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, J. Macutkevici, G. Valusis, M. Ivanov, J. Banys, S. Bellucci  
Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications

*International symposium EMC Europe 2012, Rome (Italie) 17-21 Octobre 2012.*

11. G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Xérogels de carbone biosourcés à porosité contrôlée.

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2013, Voreppe 13 – 16 mai 2013*

12. A. Celzard, G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi  
Nouvelles recettes de carbones cellulaires monolithiques

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2013, Voreppe 13 – 16 mai 2013*

13. G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Tannin as a key precursor of new porous carbon materials

*International Conference Carbon '13, Rio de Janeiro (Brésil) 15 – 19 Juillet 2013*

14. G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Improving the sound absorption ability of cellular vitreous carbon foams

*International Conference Carbon '13, Rio de Janeiro (Brésil) 15 – 19 Juillet 2013*

### **Communications par affiches**

1. G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves.  
Oxidação de lignina de bagaço de cana em meio ácido obtida por explosão a vapor – Análise espectroscópica na região do infravermelho

*IX Encontro de Iniciação Científica Taubaté (Brésil) 18-21 octobre 2004,*

2. G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves.  
Reactivity of Lignins Obtained from Various Sources: Oxidation in Acidic Medium of Sugarcane Bagasse Lignin Obtained by Steam Explosion

*26th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Chattanooga (USA) 9-12 may **2004**.

3. A.R. Gonçalves, G. Amaral-Labat, R.N. Alvarenga, L. P. Ferretti.  
New Perspectives in the Oxidation of Lignins: Kinetic Study and Use of Macromolecular Derivatives as Chelating Agents

*13th ISWFPC* Auckland (Nouvelle Zélande) 16-19 may **2005**

4. G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves. Catalytical Oxidation of Lignins with Molecular Oxygen: Reactivity of Steam Explosion Lignin in Acidic Medium  
*27th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* Denver (USA) 1-4 may **2005**

5. G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves.  
Use of agricultural residues for the production of oxidized lignins in acidic medium aiming heavy metals removal from effluents

*29th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* Denver (USA) 29 avril – 2 may **2007**

6. L.R.M. Oliveira, M.B.W. Saad, S.M. Luz, R.Y. Moriya, G. Amaral-Labat, D.S. Ruzene, S.L. Pereira, K. Pereira, R.G. Candido, N. Mori, G.J.M. Rocha, A.R. Gonçalves  
Chemical and biochemical conversion of sugarcane residues to obtain chemicals and products

*30th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* New Orleans (USA) 4-7 may **2008**

7. G.C. Quintana, G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves, J. Velasquez  
Lignin recovery from pulping liquors ethanol-water of sugarcane straw: temperature and pH effects

*30th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* New Orleans (USA) 4-7 may **2008**

8. V.F.N. Silva, G. Amaral-Labat, A.R. Gonçalves, G.J.M. Rocha  
Effect of Hydrothermal pretreatment, following by alkaline delignification, in enzymatic saccharification of sugarcane bagasse.

*18th European Biomass Conference and Exhibition* Lyon 3-7 may **2010**

9. A. Szczurek, G. Amaral, V. Fierro, A. Celzard, A. Pizzi  
RF-based carbon aerogels prepared by supercritical drying in acetone

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2010, Gréoux-les-Bains (Alpes de Haute Provence)* 29 mars – 1 avril **2010**

10. L. Toniazzo, V. Fierro, F. Braghiroli, G. Amaral, A. Celzard  
Biosorption of model pollutants in liquid phase on raw and modified rice husks

*IV France - Russia Conference NAMES'10 (New Achievements in Materials and Environmental Science)*, Nancy 26-29 octobre **2010**

11. F. Braghiroli, V. Fierro, W. Zhao, G. Amaral-Labat, A. Celzard  
Adsorption de polluants en phase aqueuse par un charbon actif produit à partir d'écorces de riz

*Journées Scientifiques du Groupe Français d'Étude des Carbones : GFEC 2011, Orbey (Haut-Rhin)* 4 – 7 avril **2011**

12. A. Celzard, A. Szczurek, N. Stein, C. Boulanger, G. Amaral, V. Fierro, A. Pizzi, K. Jurewicz  
Electrochemical performances of low cost carbon gels

*International Conference Carbon '11, Shanghai (Chine)* 24 – 29 Juillet **2011**

13. F. Braghiroli, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Celzard  
Biosorption of methylene blue in liquid phase on raw and modified rice husks

*Woodchem 2011, Strasbourg*, 1 – 2 Décembre **2011**.

14. [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard  
Turning adhesive formulations into valuable carbon gels

*International Conference Carbon '13, Rio de Janeiro (Brésil) 15 – 19 Juillet 2013*

## A2.6 Prix et distinctions

1. L. P. Ferretti, [G. Amaral](#), T. Ventura, R. Alvarenga  
*Prêmio CRQ IV - 2004*, Conselho Regional de Química - IV Região  
Oxidação da lignina de bagaço de cana e seu uso na remoção de metais pesados,,  
([http://www.crq4.org.br/premio\\_crqiv](http://www.crq4.org.br/premio_crqiv))
2. Lauréate 2013 du Groupe Français d'Etude des Carbones  
pour le travail : "Tannin as a key precursor of new porous carbon materials"  
par [G. Amaral-Labat](#), A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard



## **Bibliographie**



- [1] Brinker CJ, Scherer GW. Sol – gel science. The physics and chemistry of Sol – gel processing. Academic Press Inc., San Diego, 1990.
- [2] Santos AMM, Vasconcelos WL. Properties of porous silica glasses prepared via sol gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 273, 2000, 145-149.
- [3] Hench LJ, West JK. The sol – gel process. *Chemical Reviews* 90, 1990, 33-72.
- [4] Fricke J, Tillotson T. *Thin Solid Films*, 1997, 212, 297.
- [5] Job N, Panariello F, Marien J, Crine M, Pirard JP, Leonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 2006, 24–34.
- [6] Pekala RW, Schaefer DW. Structure of Organic Aerogels 1. Morphology and Scaling. *Macromolecules*, 26, 1993, 5487-5493.
- [7] Job N, Pirard R, Marien J, Pirard JP. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon*, 42, 2004, 619-628.
- [8] García-González CA, Alnaief M, Smirnova I. Review Polysaccharide-based aerogels-Promising biodegradable carriers for drug delivery systems *Carbohydrate Polymers*, 86, 2011, 1425-1438.
- [9] Robb SA, Lee BH, McLemore R, Vernon BL. Simultaneously physically and chemically gelling polymer system utilizing a poly (NIPAAm-co-cysteamine)-based copolymer. *Biomacromolecules*, 8, 2007, 2294-2300.
- [10] Aegerter MA, Leventis N, Koebel MM. *Aerogels Handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies.* Springer-Verlag, New York Inc., 2011.
- [11] Raymond F, Hamilton Jr, Thakur SA, Holian A. Review Article: Silica binding and toxicity in alveolar macrophages. *Free Radical Biology and Medicine*, 44, 2008, 1246-1258.
- [12] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 15 (2), 2003, 101-114.
- [13] Pekala RW. Low density, resorcinol–formaldehyde aerogels. US Patent 4873218, 1989.
- [14] Pekala RW, Kong FM. A Synthetic Route to Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties *Journal de Physique Colloques* 50, C4, 1989, C4-33-C4-40.
- [15] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, Dunn B. Carbon aerogels for electrochemical applications *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 74.
- [16] Scherdel C, Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126, 2009, 133-142.
- [17] Wu D, Fu R, Sun Z, Yu Z. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005, 915-921.
- [18] Fischer F, Rigacci A, Pirard R, Berthon-Fabry S, Achard P. Cellulose-based aerogels. *Polymer*, 47, 2006, 7636-7645.
- [19] Aaltonen O, Jauhiainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*, 75, 2009, 125-129.

- [20] Lambuth AL. Protein adhesives for wood. In: Pizzi A, Mittal KL, editors. Handbook of adhesive technology. New York: Marcel Dekker, Inc. 1994, 259-281.
- [21] Nordqvist P, Khabbaz F, Malmström E. Comparing bond strength and water resistance of alkali-modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 30, 2010, 72-79.
- [22] Lei H, Pizzi A, Navarrete P, Rigolet S, Redl A, Wagner A. Gluten Protein Adhesives for Wood Panels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24, 2010, 1583-1596.
- [23] Pekala RW, Alviso CT, Lu X, Gross J, Fricke J. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 1995, 34-40.
- [24] Raquez JM, Deléglise M, Lacrampe MF, Krawczak P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*, 35, 2010, 487.
- [25] Zhang L, Zeng M. in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. M. N. Belgacem and A. Gandini, Elsevier, 2008, 482.
- [26] Wescott JM, Traska A, Frihart CR, Lorenz L. Durable soy-based adhesive dispersions. *Proceedings on Wood Adhesives, 2005*, Forest Products Society, Madison, Wisconsin, 2006.
- [27] Guerrero P, De la Caba K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, 100, 2010, 261-269.
- [28] Haslam E. *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*. Cambridge University Press, DEFRA, 1989.
- [29] Hernes PJ, Hedges JI. Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerisation extracts. *Analytical Chemistry*, 72, 2000, 5115-5124.
- [30] Kraus TEC, Yu Z, Preston CM, Dahlgren RA, Zasoski RJ. Linking chemical reactivity and protein precipitation to structural characteristics of foliar tannins. *Journal of Chemical Ecology*, 29, 2003, 703-730.
- [31] Dunky M, Pizzi A, Leemput, MV. *Wood Adhesion and glued products*, COST Action E13, 2002.
- [32] Falcão L , Araújo MEM. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, 2012.
- [33] Calleri L. *Le fabbriche italiane di estratti di castagno*. Silva Cuneo, 1989.
- [34] Pizzi A. *Advanced wood adhesives technology*. Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [35] Pizzi A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications In : *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources*. Edited by MN Belgacem and A Gandini. Elsevier, 2008.
- [36] Carretero ME. Compuestos fenólicos: Taninos. *Panorama Actual del medicamento*, 24, 2000, 633-636.
- [37] Roffael E, Dix B, Okum J. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards [MDF]. *Holz Roh- Werkstoff*, 58, 2000, 301-305.
- [38] Zucker WV. Tannins: Does the structure determine function? An ecological perspective. *The America Naturalist*, 121, 1983, 335-365.



- [39] Robbins CT. Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in protein availability. *Ecology*, 68, 1987, 98-107.
- [40] Cassano A, Adzet J, Molinaric R, Buonomennac MG, Roigb J, Driolia E. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Research*, 37, 2003, 2426–2434.
- [41] Harbertson JF, Parpinello GP, Heymann H, Downey MO. Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character. *Food Chemistry*, 131, 2012, 999-1008.
- [42] Pizzi A. *Wood adhesive chemistry and technology*. Vol 1. New York. Dekker, 1983.
- [43] Meikleham N, Pizzi A. Acid- and alkali-catalized tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1994, 1547-1556.
- [44] Pizzi A, Mittal KL. Natural phenolic adhesives I: Tannin. *Handbook of adhesive technology*. Second edition. Marcel Dekker, New York, chap 27, 2003.
- [45] Pizzi A, Stephanou A. (1): A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates – Part I: non colloidal performance rearrangements. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1994, 2109-2124.
- [46] Pizzi A, Stephanou A. (2): A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates – Part II: colloidal state reactions. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1994, 2125-2130.
- [47] Meikleham N, Pizzi, A. Acid- and alkali-catalized tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1994, 1547-1556.
- [48] Pizzi A, Scharfetter H. Chemistry and development of tannin based adhesives for exterior plywood. . *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 1978, 1745-1761.
- [49] Ping L, Brosse N, Chrusciel L, Navarrete P, Pizzi A. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. *Industrial Crops and Products*, 33, 2011, 253–257.
- [50] Sánchez-Martín J, Beltrán-Heredia J, Carmona-Murillo C. Adsorbents from *Schinopsis balansae*: Optimisation of significant variables. *Industrial Crops and Products*, 33, 2011, 409-417.
- [51] Osman Z, Pizzi A. Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives. *Holz Roh Werkst*, 60, 2002, 328.
- [52] Sealy-Fisher VJ, Pizzi A. Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 50, 1992, 212-220.
- [53] Testard F, Zemb T. Understanding solubilisation using principles of surfactant self-assembly as geometrical constraints. *Comptes Rendus Geoscience*, 334, 2002, 649-663.
- [54] Domínguez A, Fernández A, González N, Iglesias E, Montenegro L. Determination of critical micelle. Concentration of some surfactants by three techniques. *Journal of Chemical Education*, 74, 1997.
- [55] Romero FJ, Jimenez C, Huc I, Oda R. Room temperature synthesis of ordered porous silicas templated by symmetric and dissymmetric gemini surfactants [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, 2004, 43–48.

- [56] Escobar-Chávez JJ, López-Cervantes M, Naik A, Kalia YN, Quintanar-Guerrero D, Ganem-Quintanar A. Applications of Thermo-Reversible Pluronic F-127 Gels in Pharmaceutical Formulations. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*, 9, 2006, 339-358.
- [57] Christopher C, Perry, Theodore S, Sabir, Wesley J. Livingston, Jamie R, Milligan, Qiao Chen, Victoria Maskiewicz, Danilo S, Boskovic Fluorescence of commercial Pluronic F127 samples: Temperature-dependent micellization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 2011, 662-669.
- [58] Park SY, Lee Y, Bae KH, Ahn CH, Park TG. Temperature/pH-Sensitive Hydrogels Prepared from Pluronic Copolymers End-Capped with Carboxylic Acid Groups via an Oligolactide Spacer. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 2007, 1172-1176.
- [59] Jiang H, Wang T, Wang L, Sun C, Jiang T, Cheng G, Wang S. Development of an amorphous mesoporous TiO<sub>2</sub> nanosphere as a novel carrier for poorly water-soluble drugs: Effect of different crystal forms of TiO<sub>2</sub> carriers on drug loading and release behaviors: *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 2012, 124-130.
- [60] Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 27, 1994, 4145-4159.
- [61] Wang Y, Zhang L, Zhang M, Li F. Block copolymer reduces, protects and mediates oriented growth into nano/submicron branched platinum. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 12313-12318.
- [62] Tanaka S, Doi A, Nakatani N, Katayama Y, Miyake Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon films, powders, and fibers by direct triblock-copolymer-templating method using an ethanol/water system. *Carbon*, 47, 2009, 2688-2698.
- [63] Xu J, Wang A, Zhang T. A two-step synthesis of ordered mesoporous resorcinol-formaldehyde polymer and carbon. *Carbon*, 50, 2012, 1807-1816.
- [64] Kanamori K, Kodera Y, Hayase G, Nakanishi K, Hanada T. Transition from transparent aerogels to hierarchically porous monoliths in polymethylsilsesquioxane sol-gel system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 2011, 336-344.
- [65] Parlett CMA, Wilson K, Lee AF. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 3876-3893.
- [66] García-González CA, Camino-Rey MC, Alnaief M, Zetzl C, Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 2012, 297-306.
- [67] Phalippou J, Kocon L. Aéro-gels -Aspects fondamentaux. *Techniques de l'Ingénieur AF 3 609 -1*.
- [68] Scherer GW, Smith DM. Cavitation during drying of a gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189, 1995, 197-211.
- [69] Wei YZ, Fang B, Iwasa S, Kumagai M. A novel electrode material for electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 141, 2005, 386-391.
- [70] Kraiwattanawong K, Tamon H, Praserttham P. Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138, 2011, 8-16.

- [71] Job N, Théry A, Pirard R, Marien J, Kocon L, Rouzaud JN, Béguin F, Pirard JP. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43, 2005, 2481-2494.
- [72] Job N, Sabatier F, Pirard JP, Crine M, Léonard A. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*, 44, 2006, 2534-2542.
- [73] Daraoui N, Dufour P, Hammouri H, Hottot A. Model predictive control during the primary drying stage of lyophilisation. *Control Engineering Practice*, 18, 2010, 483-494.
- [74] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*, 37, 1999, 2049-2055.
- [75] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon*, 38, 2000, 1099-1105.
- [76] Baetens R, Jelle BP, Gustavsen A. "Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review". *Energy and Buildings*, 43, 2011, 761-769.
- [77] Tao Y, Endo M, Kaneko K. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 2008, 192-200.
- [78] Liang C, Sha G, Guo S. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271, 2000, 167-170.
- [79] Wu D, Fu R, Zhang S, Dresselhaus MS, Dresselhaus G. The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336, 2004, 26-31.
- [80] Wu DC, Fu RW, Yu ZQ. Organic and carbon aerogels from the NaOH-catalysed polycondensation of resorcinol-furfural and supercritical drying in ethanol. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2005, 1429-1435.
- [81] Yokogawa H, Yokoyama M. Hydrophobic silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 23-29.
- [82] Smirnova I, Suttiruwong I, Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 54-60.
- [83] Wei G, Liu Y, Zhang X, Yu F, Du X. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation Materials International. *Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 2011, 2355-2366.
- [84] Biesmans G, Randall D, Francais E, Perrut M. Organic gels Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 36-40.
- [85] Gorle BSK, Smirnova I, McHugh MA. Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogels. *Journal of Supercritical Fluids*, 48, 2009, 85-92.
- [86] Pons A, Casas L, Estop E, Molins E, Harris KDM, Xu M. A new route to aerogels: Monolithic silica cryogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 2012, 461-469.
- [87] Hfising N, Schwertfeger F, Tappert W, Schubert U. Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 1995, 37-43.

- [88] Kinoshita K, Carbons In: Handbook of battery materials, Jurgen O. Besenhard Eds, Wiley-VCH, 1999.
- [89] <http://www.mrvins.com/Chemistry/Notes%20etc%20HTML/Chapter%207.htm> (13/01/2013)
- [90] <http://www.eduys.com/chemistry-molecular-models/300.html> (13/01/2013)
- [91] Marks NA, McKenzie DR, Pailthorpe BA, et al. Microscopic structure of tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 76, 1996, 768-771.
- [92] Marsh H, Reinoso FR. *Activated Carbon.*, Elsevier, 2006, 479.
- [93] Abdullah MO, Tan IAW, Lim LS. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2011, 2061-2072.
- [94] Menéndez JA, Arenillas A, Fidalgo B, Fernández Y, Zubizarreta L, Calvo EG, Bermúdez JM. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91, 2010, 1-8.
- [95] Junpirom S. Activated carbon from longan seed: its activation model and adsorption of water vapor and benzene. Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering Suranaree University of Technology Academic Year, 2006.
- [96] Gonzalez JF, Encinar JM, Canito JL, Sabio E, Chacon M. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 2003, 165-190.
- [97] Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. *Renewable Energy*, 31, 2006, 803-810.
- [98] Yoshio M, Wang H, Lee YS, Fukuda K. Naphthalene sulfonate formaldehyde (NSF)-resin derived carbon beads as an anode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 791-797.
- [99] Fischer U, Saliger R, Bock V, Petricevic R, Fricke J. Carbon aerogels as electrode material in supercapacitors. *Journal of Porous Materials*, 4, 1997, 281-285.
- [100] Yamamoto T, Sugimoto T, Suzuki T, Mukai SR, Tamon H, Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon*, 40, 2002, 1345-1351.
- [101] Bruno MM, Cotella NG, Miras MC, Koch T, Seidler S, Barbero C. Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 358, 2010, 13-20.
- [102] Matos I, Fernandes S, Guerreiro L, Barata S, Ramos AM, Vital J, Fonseca IM. The effect of surfactants on the porosity of carbon xérogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 2006, 38-46.
- [103] Job N, Gommès CJ, Pirard R, Pirard JP. Effect of the counter-ion of the basification agent on the pore texture of organic and carbon xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (40-41), 2008, 4698-4701.
- [104] IUPAC. *Manual of Symbols and Terminology Appendix 2, Pt. 1. Colloid and Surface. Pure and Applied Chemistry*, 31, 1972, 578.
- [105] Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G. Adsorption by Carbon Gels. In: *Adsorption by Carbons*, Elsevier : ISBN: 978-0-08-044464-2, 2012, 207-244.

- [106] Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 38, 2000, 269-286.
- [107] Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption. Surface Area and Porosity. Academic Press. London. 2nd ed. 1982.
- [108] Sattler KD. Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials, CRC Press. ISBN 978-1-4200-7552-6
- [109] Zhou J, Ji Y, He J, Zhang C, Zhao G. Enhanced mesoporosity and capacitance property of spherical carbon aerogel prepared by associating Mg(OH)<sub>2</sub> with non-ionic surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 2008, 424-430,
- [110] Wang J, Golra M, Petricevic R. Carbon Cloth Reinforced Carbon Aerogel Films Derived from Resorcinol Formaldehyde. *Journal of Porous Materials*, 8, 2001, 159–165.
- [111] Bock V, Emmerling A, Saliger R, Fricke J. Structural Investigation of Resorcinol Formaldehyde and Carbon Aerogels Using SAXS and BET. *Journal of Porous Materials*, 4, 1997, 287-294.
- [112] Lu X, Caps R, Fricke J, Alviso CT, Pekala RW. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 1995, 226-234.
- [113] Escudero RR, Robitzer M, Di Renzo F, Quignard F. Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: Hexanol as probe molecule. *Carbohydrate Polymers*, 75, 2009, 52-57.
- [114] Peirano F, Vincent T, Quignard F, Robitzer M, Guibal E. Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation. *Journal of Membrane Science*, 329, 2009, 30-45.
- [115] Fricke J. in Proceedings 1st International Symposium on Aerogels, 1985, ed. Fricke J., Springer Verlag, Wurzburg, Heidelberg, 1986, p. 94.
- [116] Feng J, Feng J, Jiang Y, Zhang C. Ultralow density carbon aerogels with low thermal conductivity up to 2000°C *Materials Letters*, 2011, 65, 3454-3456.
- [117] Koravos JJ, Miller TM, Fesmire JE, Coffman BE. Nanogel aerogel as load bearing insulation for cryogenic systems. *AIP Conference Proceedings*, 1218, 2010, 921-927.
- [118] Randall JP, Meador MAB, Jana SC. ACS Tailoring Mechanical Properties of Aerogels for Aerospace Applications. *Applied Materials and Interfaces*, 3, 2011, 613-626.
- [119] Kim S, Seo J, Cha J, Kim S. Chemical retreating for gel-typed aerogel and insulation performance of cement containing aerogel. *Construction and Building Materials*, 40, 2013, 501-505.
- [120] Tuncer E, Wegener M. Elastic properties of highly anisotropic thin poly (propylene) foams. *Materials Letters*, 58, 2004, 2815-2818.
- [121] Pekala RW, Alviso CT, LeMay JD. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125, 1990, 67-75.
- [122] Hang-Shing Ma, Roberts AP, Prévost JH, Jullien R, Scherer GW. Mechanical structure-property relationship of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 277, 2000, 127-141.
- [123] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of hollow sphere foams. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 347, 2003, 70-85.

- [124] Girgis BS, Attia AA, Fathy NA. Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges. *Desalination*, 265, 2011, 169-176.
- [125] Almazán-Almazán MC, López-Domingo FJ, Domingo-García M, Léonard A, Pérez-Mendoza M, Pirard JP, López-Garzón FJ, Blacher S. Influence of carbon xerogel textural properties on the dynamic adsorption of methyl iodide. *Chemical Engineering Journal*, 173, 2011, 19-28.
- [126] Job N, Heinrichs B, Ferauche F, Noville F, Marien J, Pirard JP. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catalysis Today*, 102-103, 2005, 234-241.
- [127] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*, 43, 2005, 455-465.
- [128] Arbizzani C, Beninati S, Manferrari E, Soavi F, Mastragostino M. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *Journal of Power Sources*, 172, 2007, 578-586.
- [129] Yuan X, Chao YJ, Ma ZF, Deng X. Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CXSiO composite as anode material for lithium-ion battery. *Electrochem Commun*, 9, 2007, 2591-2595.
- [130] Zhu Y, Hu H, Li W, Zhang X. Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*, 45, 2007, 160-165.
- [131] Yamamoto T, Ohmori T, Kim YH. Preparation And Characterization of Monodisperse Carbon Cryogel Microspheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 2008, 211-218.
- [132] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors: Review Article. *Carbon*, 39, 2001, 937-950.
- [133] Scarlat N, Dallemand JF. Recent developments of biofuels/bioenergy sustainability certification: a global overview. *Energy Policy*, 39, 2011, 1630-1646.
- [134] Ping L, Pizzi A, Guo ZD, Brosse N. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products*, 34, 2011, 907-914.
- [135] Ozacar M, Soykan C, Sengil A. Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2006, 786-797.
- [136] Nakano Y, Takeshita K, Tsutsumi T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*, 35, 2001, 496.
- [137] IARC monographs- Phenol, 71, 1989, 749-768.
- [138] IARC monographs- Phenol, 71, 1987, 1119-1131.
- [139] Michałowicz J, Duda W. Phenols – Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 2007, 347-362.
- [140] HPA Compendium of Chemical Hazards Phenol - Health Protection Agency- Prepared by S Bull CHAPD HQ, HPA, 2007.
- [141] Hahn S. Resorcinol. (Concise international chemical assessment document, 71)- IPCS World Health Organization, 2006.
- [142] Health Council of the Netherlands: Committee on Updating of Occupational Exposure Limits. Tetraethyl orthosilicate, Health-based Reassessment of Administrative Occupational exposure Limits. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2004, 2000/15OSH/131.

- [143] Nakashima H, Omae K, Sakai T, Yamazaki K, Sakurai H. Acute and subchronic inhalation toxicity of Tetraethoxysilane (TEOS) in mice. *Archives of Toxicology*, 68, 1994, 277-283.
- [144] Fleddermann M, Fechner A, Rößler A, Bähr M, Pastor A, Liebert F, Jahreis G. Nutritional evaluation of rapeseed protein compared to soy protein for quality, plasma amino acids, and nitrogen balance - A randomized cross-over intervention study in humans. *Clinical Nutrition*, In Press, 2012.
- [145] Hasler CM. The cardiovascular effects of soy products. *Journal of Cardiovascular Nutrition*, 16, 2002, 50-63.
- [146] Arapitsas P. Hydrolyzable tannin analysis in food. *Food Chemistry*, 135, 2012, 1708-1717.
- [147] Jimenez-Garcia SN, Guevara-Gonzalez RG, Miranda-Lopez R, Feregrino-Perez AA, Torres-Pacheco I, Vazquez-Cruz MA. Functional properties and quality characteristics of bioactive compounds in berries: Biochemistry, biotechnology, and genomics. Review Article: *Food Research International*, In Press, 2012.
- [148] Paredes-López O, Cervantes-Ceja ML, Vigna-Pérez M, Hernández-Pérez T. Berries: Improving human health and healthy aging, and promoting quality - A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 2010, 299-308.
- [149] Szajdek A, Borowska EJ. Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: Review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 63, 2008, 147-156.
- [150] [http://www.biodeshautsdefrance.com/produits/2110-farine-de-soja-bio-precuit-500-g-celnat-sans-gluten?utm\\_source=JVWEB-JVShopping-A78C2066-27-LeGuide&utm\\_medium=shopbot&utm\\_term=4816711-Farine\\_de\\_soja\\_bio\\_precuit\\_500\\_g\\_Celnat\\_sans\\_gluten.&utm\\_campaign=72358-Epicerie\\_bio\\_Farines\\_bio%2C\\_son\\_bio\\_Farines\\_bio](http://www.biodeshautsdefrance.com/produits/2110-farine-de-soja-bio-precuit-500-g-celnat-sans-gluten?utm_source=JVWEB-JVShopping-A78C2066-27-LeGuide&utm_medium=shopbot&utm_term=4816711-Farine_de_soja_bio_precuit_500_g_Celnat_sans_gluten.&utm_campaign=72358-Epicerie_bio_Farines_bio%2C_son_bio_Farines_bio) (18/12/2012).
- [151] Theloke J, Friedrich R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe *Atmospheric Environment*, 41, 2007, 4148-4160.
- [152] Dönmez G, Aksu Z. The Effect of Copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry*, 3, 1999, 135-142.
- [153] Ashford NA, Miller CS. Low-level chemical exposures: a challenge for science and policy. *Environmental Science and Technology*, 32, 1998, 508A-509A.
- [154] Carrasco-Marín F, Fairen-Jimenez D, Moreno-Castilla C. Carbon aerogels from gallic acid-resorcinol mixtures as adsorbents of benzene, toluene and xylenes from dry and wet air under dynamic conditions. *Carbon*, 47, 2009, 463-469.
- [155] Liao GL, Liao DX, Li QM. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 2008, 207-211.
- [156] Chaoui A, Mazhoud S, Ghorghal MH, El Ferjani E. Cadmium and zinc induction of lipid peroxidation and effects on antioxidants activities in bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *Plant Science*, 121, 1997, 139-147.
- [157] Kilic E, Puig R, Baquero G, Font J, Colak S, Gürlür D. Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 2011, 393-401.

- [158] Kefala MI, Zouboulis AI, Matis, KA. Biosorption of cadmium ions Actinomycetes and separation by flotation. *Environmental Pollution*, 94, 1999, 283-293.
- [159] Tondi G, Oo CW, Pizzi A, Trosa A, Thevenon, MF. Metal adsorption of tannin based rigid foams. *Industrial Crops and Products*, 29, 2009, 336-340.
- [160] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A, Masson E, Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. *Carbon*, 49, 2011, 2773-2784.
- [161] Qin G, Wei W, Guo S. Semi-continuous drying of RF gels with supercritical acetone. *Carbon*, 41, 2003, 851-853.
- [162] Qin G, Guo S. Drying of RF gels with supercritical acetone. *Carbon* 37, 1999, 1168-1169.
- [163] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A, Masson E, Celzard A. Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents *Mater. Chemical Physics*, 129, 2011, 1221-1232.
- [164] Albert DF, Andrews GR, Mendenhall RS, Bruno JW. Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic-furfural aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296, 2001, 1-9.
- [165] Wu D, Fu R, Zhang S, Dresselhaus MS, Dresselhaus G. The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol–furfural in isopropanol with organic base catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336, 2004, 26-31.
- [166] Long D, Zhang J, Yang J, Hu Z, Cheng G, Liu X, Zhang R, Zhan L, Qiao W, Ling L. Chemical state of nitrogen in carbon aerogels issued from phenol–melamine–formaldehyde gels *Carbon*, 46, 2008, 1259-1262.
- [167] Van Bommel MJ, de Haan AB. Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 1995, 78-82.
- [168] Moses JM, Willey RJ, Rouanet S. Development and processing of aerogels in a windowed autoclave. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 1992, 41-43.
- [169] Emmerling A, Petricevic R, Beck A, Wang P, Scheller H, Fricke J. Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185, 1995, 240-248.
- [170] Britton G. *The Biochemistry of Natural Pigments*. Hardcover- Cambridge Univ Pr. 1983.
- [171] Amaral-Labat G, Szczurek A, Fierro V, Masson E, Pizzi A, Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 152, 2012, 240.
- [172] Grishechko L I, Amaral-Labat G, Szczurek A, Fierro V, Kuznetsov B N, Pizzi A, Celzard A. New tannin – lignin aerogels. *Industrial Crops and Products*, 41, 2013, 347-355.
- [173] Jelle BP, Gustavsen A, Baetens R. The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow. *Journal of Building Physics*, 34, 2010, 99-123.
- [174] Amaral-Labat G, Pizzi A, Gonçalves AR, Celzard A, Rigolet S, Rocha GJM. Environment-Friendly Soy Flour-Based Resins Without Formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2008, 624-632.



- [175] Lederer MO, Gerum F, Severin T. Cross-linking of proteins by Maillard processes model reactions of D-glucose or methylglyoxal with butylamine and guanidine derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 6, 1998, 993-1002.
- [176] Lin Q, Chen N, Bian L, Fan M. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 34, 2012, 11-16.
- [177] Soliman EA, Tawfik MS, El-Sayed H, Moharra YG. Preparation and Characterization of Soy Protein Based Edible/Biodegradable Films. *American Journal of Food Technology*, 2, 2007, 462-476.
- [178] Oo CW, Kassima MJ, Pizzi A. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). *Industrial Crops and Products*, 30, 2009, 152-161.
- [179] Jansen RJJ, Van Bekkum H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*, 33, 1995, 1021-1027.
- [180] Stöhr B, Boehm HP, Schlögl R. Enhancement of the Catalytic Activity of Activated Carbons in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Observation of a Superoxide Species as a Possible Intermediate. *Carbon*, 29, 1991, 707-720.
- [181] Maltais A, Remondetto GE, Subirade M. Soy protein cold-set hydrogels as controlled delivery devices for nutraceutical compounds. *Food Hydrocolloids*, 23, 2009, 1647-1653.
- [182] White RJ, Yoshizawa N, Antonietti M, Titirici MM. A sustainable synthesis of nitrogen-doped carbon aerogels. *Green chemistry*, 13, 2011, 2428-2434.
- [183] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. The use of tannin for preparing carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon*, 49, 2011, 2785-2794.
- [184] Mihlayanlar E, Dilmac S, Guner A. Analysis of the effect of production process parameters and density of expanded polystyrene insulation boards on mechanical properties and thermal conductivity. *Materials and Design*, 29, 2008, 344-352.
- [185] Basso MC, Li X, Fierro V, Pizzi A, Giovando S, Celzard A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. *Advanced Materials Letters*, 2, 2011, 378-382.
- [186] Chen F, Xu M, Wang L, Li J. Application of polyoxometalate in hydrogen peroxide bleaching under acidic conditions. *Bioresources*, 6, 2011, 1261-1261.
- [187] Mathieu B, Blacher S, Pirard R, Pirard JP, Sahouli B, Brouers F. Freeze-dried resorcinol-formaldehyde aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212,1997, 250-261
- [188] Shen DK, Gu S, Luo KH, Wang SR, Fang MX. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource Technology*, 101, 2010, 6136-6146.
- [189] Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38, 2009, 2520-2531.
- [190] Saliger R, Fischer U, Herta C, Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 81-85.
- [191] Kim SJ, Hwang SW, Hyun SH. Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. *Journal of Materials Science*, 40, 2005, 725-731.

- [192] Fang B, Wei YZ, Maruyama K, Kumagai M. High capacity supercapacitors based on modified activated carbon aerogel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 2005, 229-233.
- [193] Qu D, Shi H. Studies of activated carbons used in double-layers capacitors. *Journal of Power Sources*, 74, 1998, 99-107.
- [194] Frackowiak E, Béguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 40, 2002, 1775-1787.
- [195] Lee YJ, Jung JC, Yi J, Baeck SH, Yoon JR, Song IK. Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double-layer capacitor. *Current Applied Physics*, 10, 2010, 682-686.
- [196] Jurewicz K, Vix-Guterl C, Frackowiak E, Saadallah S, Reda M, Parmentier J, et al. Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 2004, 287-293.
- [197] Babic B, Kaluderovic B, Vracar L, Krstajic N. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. *Carbon*, 42, 2004, 2617-2624.
- [198] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 2001, 937-950.
- [199] Escribano S, Berthon S, Ginoux JL, Achard P. Characterization of carbon aerogels. In: *Extended Abstracts. Eurocarbon'98*, Strasbourg, France, 1998, 841-842.
- [200] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino A. Electrochemical characterization of activated carbon-Fiber Cloth Polarizable electrodes for electric double-layer capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 1990, 3052-3057.
- [201] Fang B, Van Heuveln F, Dias FB, Plomp L. Electric doublelayer capacitor based on activated carbon material. *Rare Metals*, 19, 2000, 9-10.
- [202] Yang KL, Ying TY, Yiacoumi S, Tsouris C, Vittoratos ES. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: an electrical double-layer model. *Langmuir*, 17, 2001, 1961-1969.
- [203] Ying TY, Yang KL, Yiacoumi S, Tsouris C. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 2002, 18-27.
- [204] Simon P, Gogotsi Y. Review: materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7, 2008, 845-854.
- [205] Vix-Guterl C, Frackowiak E, Jurewicz K, Friebe M, Parmentier J, Béguin F. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon* 43, 2005, 1293-1302.
- [206] Li W, Reichenauer G, Fricke J. Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde for supercapacitors. *Carbon* 40, 2002, 2955-2959.
- [207] Shi H. Activated carbons and double-layer capacitance. *Electrochimica Acta*. 1996, 41, 1633-1639.
- [208] Li W, Probstle H, Fricke J. Electrochemical behavior of mixed CmRF based carbon aerogels as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325, 2003, 1-5.
- [209] Halama A, Szubzda B, Pasciak G. Carbon aerogels as electrode material for electrical double layer supercapacitors - Synthesis and properties. *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 7501-7505.

- [210] Sepehri S, Garcia BB, Zhang Q, Cao G. Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen. *Carbon* 47, 2009, 1436-1443.
- [211] Léonard A, Job N, Blacher S, Pirard JP, Crine M, Jomaa W. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol–formaldehyde and carbon xérogels. *Carbon*, 43, 2005, 1808-1811.
- [212] Mosquera MJ, de los Santos DM, Valdez-Castro L, Esquivias L. New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 2008, 645-650.
- [213] Safety data sheet - Pluronic F 127 – BASF (The Chemical Company)
- [214] Linse P, Malmsten M. Temperature–Dependent Micellization in Aqueous Block Copolymer Solutions. *Macromolecules*, 25, 1992, 5434-5439.
- [215] Amaral-Labat G, Szczurek A, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Systematic studies of tannin–formaldehyde aerogels: preparation and properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14, 015001.
- [216] McCoy M, Kalghatgi K, Regnier FE, Afeyan N. Perfusion chromatography - characterization of column packings for chromatography of proteins. *Journal of Chromatography A*, 743, 1996, 221-229.
- [217] Qu JB, Zhou WQ, Wei W, Su ZG, Ma GH. An Effective Way To Hydrophilize Gigaporous Polystyrene Microspheres as Rapid Chromatographic Separation Media for Proteins. *Langmuir*, 24, 2008, 13646-13652.
- [218] Josica D, Buchachera A, Jungbauerb A. Monoliths as stationary phases for separation of proteins and polynucleotides and enzymatic conversion. *Journal of Chromatography B*, 752, 2001, 191-205.
- [219] Garcia-Bordeje E, Kapteijn F, Moulijn JA. Preparation and characterisation of carbon-coated monoliths for catalyst supports. *Carbon* 40, 2002, 1079-1088.
- [220] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids: structure and properties*. Cambridge University Press, 2nd ed., 513, 1997.
- [221] Szczurek A, Amaral–Labat G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Bimodal activated carbons derived from resorcinol–formaldehyde cryogels. *Science and Technology of Advanced Materials*. 12, 2011, 035001(12pp).
- [222] Parlett CMA, Wilson K, Lee AF. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 3876-3893.
- [223] Kim YS, Guo XF, Kim GJ. Synthesis of carbon monolith with bimodal meso/macroscale pore structure and its application in asymmetric catalysis. *Catalysis Today*, 150, 2010, 91-99.
- [224] Hu X, Do D D. Multicomponent Adsorption Kinetics of Hydrocarbons onto Activated Carbon: Contribution of Micropore Resistance. *Chemical Engineering Science*, 48, 1993, 1317-1323.
- [225] Scholl S, Kajsziika H, Mersmann A, Adsorption and desorption kinetics in activated carbon. *Gas separation and purification*, 7, 1993, 207-212.
- [226] Zhao W, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Bimodal cellular activated carbons derived from tannins. *Journal of Materials Science*., 45, 2010, 5778-5785.

- [228] Brunauer S, Emmet PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 2, 1938, 309-319.
- [229] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1991.
- [230] Dubinin MM. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents – characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* 27, 1989, 457-467.
- [231] Sing KSW, Everett DH, Otewill RH. *Surface area determination*. Butterworths, London, 1970, 25-34.
- [232] Tarazona P. Solid–fluid transition and interfaces with density functional approaches. *Surf. Sci.* 331-333, 1995, 989-994.
- [233] Barret EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms; *Journal of the American Chemical Society*, 73, 1951, 373-380.
- [234] Job J, Pirard R, Pirard JP, Alié C. Non Intrusive Mercury Porosimetry: Pyrolysis of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23, 2006, 72-81.
- [235] Liu S, Yu T, Hu N, Liu R, Liu X. High strength cellulose aerogels prepared by spatially confined synthesis of silica in bioscaffolds: *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012 (in press).
- [236] Grzyb B, Hildenbrand C, Berthon-Fabry S, Bégin D, Job N, Rigacci A, Achard P. Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels. *Carbon*, 48, 2010, 2297-2307.
- [237] Mancera A, Fierro V, Pizzi A, Dumarçay S, Gérardin P, Velásquez J, Quintana G, Celzard A. Physicochemical characterisation of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2010, 470-476.
- [238] Grishechko LI, Amaral-Labat G, Szczurek A, Fierro V, Kuznetsov BN, Celzard A. Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 2013, 19-29.
- [239] Mansouri, HR, Thomas RR, Garnier S, Pizzi A. Fluorinated Polyether Additives to improve the performance of Urea-Formaldehyde adhesives for wood panels. *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 2007, 1683-1688.
- [240] Park HW, Hong UG, Lee YJ, Song IK. Decomposition of 4-phenoxyphenol to aromatics over palladium catalyst supported on activated carbon aerogel *Applied Catalysis A: General*, 409–410, 2011, 167-173.