



# Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et/ou cellulosiques : relation structure/propriétés

Dounia Ben Dahou

## ► To cite this version:

Dounia Ben Dahou. Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et/ou cellulosiques : relation structure/propriétés. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2015. Français. <NNT : 2015LORIS363>. <tel-01261048>

**HAL Id: tel-01261048**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01261048>**

Submitted on 23 Jan 2016

**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.



THESE DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD  
*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*  
pour obtenir le titre de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-  
SUD  
*Mention : Sciences pour l'ingénieur*  
École doctorale SICMA

présentée par

**Dounia BEN DAHOU**

**Nouveaux matériaux nanoporeux et  
bio-hybrides à base de nanoparticules  
minérales et/ou cellulosiques : Relation  
Structure / Propriétés**

**Thèse soutenue le 18 Mars 2015**  
devant le jury composé de :

**Abdelkader OUTZOURHIT**  
Professeur, Université Cadi Ayyad - FSSM / Président &  
Rapporteur

**Bénédicte LEBEAU**  
Professeur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse/ *Rapporteur*

**Benaissa RHOUTA**  
Professeur, Université Cadi Ayyad - FSTM / *Rapporteur*

**Bastien SEANTIER**  
Maître de conférences, Université de Bretagne-Sud /  
*Examineur*

**Yves GROHENS**  
Professeur, Université de Bretagne Sud / *Directeur de thèse*

**Hamid KADDAMI**  
Professeur, Université Cadi Ayyad - FSTM / *Co-directeur de  
thèse*



# **REMERCIEMENTS.**



## Remerciements

*Cette thèse a été réalisée en cotutelle avec le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB) à l'Université de Bretagne Sud (UBS-Lorient), et le Laboratoire de Chimie Organométallique et Macromoléculaire-Matériaux Composites (CO2MC) du Faculté des sciences et techniques à l'Université Cadi Ayyad (Marrakech-Maroc) dont je remercie les directeurs messieurs Pr. Pierre-Yves MANACH et Pr. Mustapha RAIHANE.*

*C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse Pr. Yves GROHENS et Pr. Hamid KADDAMI, pour leur encadrement et soutien, leur patience, leur disponibilité et la confiance qu'ils m'ont témoignés. La rigueur du travail scientifique à leurs côtés et nos discussions en général auront fortement contribué à mon épanouissement scientifique. Je repars riche de cet enseignement et je suis très heureuse d'avoir rencontré et travaillé avec ces deux chercheurs dynamiques, enthousiastes et riches d'idées nouvelles pour faire avancer la recherche.*

*Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude aux membres du Jury pour avoir accepté de suivre ce travail.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé dans ce travail ou avec qui j'ai eu de précieuses discussions souvent pragmatiques et très pertinentes Dr. Bastien SEANTIER et Dr. Abdelkader BEN DAHOU.*

*Je remercie également Dr. Bastien SEANTIER, qui m'a beaucoup aidé dans la correction du manuscrit et la manipulation de l'AFM que j'ai fait au laboratoire du Lorient, je le remercie aussi pour le savoir-faire qu'il m'a transmis, son soutien et sa disponibilité.*

*Je remercie très sincèrement Dr. Abdelkader BEN DAHOU, que je considère comme un directeur de thèse exceptionnel durant ces trois années. Il m'a beaucoup encouragé pour que je puisse aller au bout de ce projet qui me tenait beaucoup à cœur. Il a généreusement contribué à l'avancement de mes recherches, notamment pour les corrections, les manipulations et l'interprétation des données ... Je suis très admiratrice de ses compétences scientifiques impressionnantes dans des domaines très variés.*

*Merci à tous qui ont partagé mon quotidien au laboratoire du LIMATB et plus particulièrement à benjamin, Isabelle, Françoise, Samia, Mohcine, Leila, Kahina, Zine., Hervé, Alain, Mickael, Antoine, Morgan, Clara, Anaëlle, Clément, Neethu, Aparna, Nicolas, Marie-Aline, kévin...*

*Vu le grand nombre d'amis que j'ai, et par envie de citer vraiment tout le monde, et aussi par crainte d'oublier certains, j'ai préféré ne pas citer de noms. Je tiens à remercier tous mes amis et collègues au CO2MC et au FSSM et ailleurs pour leur sympathie. J'adresse par la même occasion mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de proche ou de loin à la réussite de ce travail. Merci à vous tous mes amis.*

*Plus personnellement, je dédie ce travail à toute ma famille en France (Metz, Lorient, Paris) et au Maroc (Marrakech) qui m'ont toujours soutenue et apporté beaucoup d'affection.*

*Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur tous les membres de ma famille et plus particulièrement mon père, mes frères et mes sœurs pour leur soutien, leurs encouragements. La thèse et les études en général, sont des parcours semés d'embûches. Leur présence dans les moments de bonheur ou de doute, m'a permis de prendre des décisions que je ne regrette pas aujourd'hui.*

*A la mémoire de ma mère  
A mon père pour leur affection et soutien,  
A mes chers frère et sœurs,  
A mon petit cœur Ayoub et ma princesse Marwa  
A tous ceux que nous aimons et surtout qui nous aiment.*

***Dounia BENDAHOU***

# **SOMMAIRE.**

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART</b> .....	<b>6</b>
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>9</b>
<b>II. ISOLANTS THERMIQUES</b> .....	<b>9</b>
II.1. Isolants thermiques fibreux .....	10
II.2. Isolants thermiques cellulaires .....	10
II.3. Isolants thermiques pulvérulents, nodulaires ou granulaires.....	11
<b>III. SUPER-ISOLANTS THERMIQUES</b> .....	<b>12</b>
III.1. Généralités sur les super-isolants microporeux .....	12
III.2. Super-isolant thermique pour le bâtiment.....	20
<b>IV. CELLULOSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE PAR OXYDATION TEMPO</b> .....	<b>23</b>
IV.1. Cellulose.....	23
IV.2. Modification chimique de la cellulose.....	33
<b>V. ZEOLITHES</b> .....	<b>36</b>
V.1. Les matériaux poreux.....	36
V.2. Les zéolithes.....	38
<b>VI. AEROGELS</b> .....	<b>41</b>
VI.1. Introduction.....	41
VI.2. Synthèse sol-gel et séchage .....	41
VI.3. Les aérogels inorganiques .....	48
VI.4. Les aérogels organiques.....	51
VI.5. Les aérogels hybrides.....	54
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>58</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES</b> .....	<b>64</b>
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>66</b>
<b>II. MATERIAUX</b> .....	<b>66</b>
<b>III. METHODES DE PREPARATION</b> .....	<b>68</b>
III.1. Réactifs et solvants .....	69
III.2. Préparation de cellulose.....	69
III.3. Préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux de cellulose (NCC) .	70
III.4. Préparation des nanofibrilles de cellulose oxydées (NFCs).....	71

III.5. Les aérogels .....	72
III.6. Séchage.....	76
<b>IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET APPAREILLAGES.....</b>	<b>79</b>
IV.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	79
IV.2. Propriétés mécaniques .....	90
IV.3. Propriétés thermiques.....	92
IV.4. Zétamétrie.....	96
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>98</b>
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES BIOAEROGELS A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES : PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES .....</b>	<b>99</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>101</b>
<b>II. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE CELLULOSE.....</b>	<b>102</b>
II.1. Nanocristaux de cellulose (NCC) .....	102
II.2. Nanoofibrilles de cellulose (NFCs).....	106
<b>III. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES BIOAEROGELS A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES.....</b>	<b>111</b>
III.1. Analyse morphologique et structurale.....	111
III.2. Caractérisation thermique des bio-aérogels .....	120
III.3. Caractérisation mécanique des bio-aérogels .....	126
III.4. Discussion .....	131
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>134</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE IV : EFFET DE LA CHARGE MINERALE DANS L'AEROGEL BIOHYBRIDE SUR LES PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES .....</b>	<b>138</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>140</b>
<b>II. CARACTERISATION DES ZEOLITHES .....</b>	<b>141</b>
II.1. Diffraction des rayons X.....	141
II.2. Analyses morphologiques .....	142
II.3. Mesures de potentiel zêta .....	143
II.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF .....	144
II.5. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	146
<b>III. AEROGELS BIOHYBRIDES A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES AVEC LES NANOZEOLITHES .....</b>	<b>147</b>

---

III.1. Diffraction des rayons X .....	148
III.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF .....	150
III.3. Propriétés morphologiques et structurales .....	152
III.4. Propriétés thermiques .....	165
III.5. Propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides .....	171
III.6. Discussion .....	176
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>181</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>183</b>
<b>CHAPITRE V : OPTIMISATION DE L'EFFET D'ECHELLE ET DE CHARGE SUR L'AEROGEL BIOHYBRIDE .....</b>	<b>185</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>187</b>
<b>II. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC UNE CHARGE MINERALE DE TYPE SBA-15 (2D-HEXAGONAL) .....</b>	<b>188</b>
II.1. Propriétés morphologiques et structurales .....	190
II.2. Propriétés thermiques .....	195
II.3. Propriétés mécaniques .....	199
<b>III. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC DIFFERENTES CHARGES MINERALES .</b>	<b>204</b>
III.1. Propriétés morphologiques des aérogels bio-hybrides .....	204
III.2. Propriétés thermiques .....	206
III.3. Propriétés mécaniques .....	208
III.4. Influence de l'humidité sur la conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride dans une atmosphère libre .....	209
<b>IV. NOUVEAU AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC UN SYSTEME TERNAIRE.....</b>	<b>214</b>
IV.1. Propriétés morphologiques et structurales .....	215
IV.2. Caractérisation thermique .....	219
IV.3. Caractérisation mécanique .....	222
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>225</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>227</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES. ....</b>	<b>229</b>

# **LISTE DES ABREVIATIONS.**

# *LISTE DES ABREVIATIONS*

AFM : Microscopie à force atomique	Eq : Equation
BET : Brunauer, Emmett, Teller	$\varepsilon$ : La porosité
DRX : Diffraction des Rayons X	$\rho$ : Densité
MEB : Microscopie Electronique à Balayage	SBA-15 : Silice
MEB-FEG : Microscopie électronique à balayage à effet de champ	
MET : Microscopie Electronique en Transmission	
DMA : Analyse mécanique dynamique	
MO : Microscopie optique	
IRTF : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	
EDX : Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X	
ATG/ATD : Analyse thermogravimétrique/thermo-différentielle	
DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière	
HCl : Acide Chlorhydrique	
NaBr : Bromure de sodium	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Acide sulfurique	
KBr : Bromure de potassium	
TEMPO : Radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle	
NaOCl : Hypochlorite de sodium	
NaClO <sub>2</sub> : Chlorite de sodium	
NaOH : Hydroxyde de sodium	
RF : Résorcinol-formaldéhyde	
DO : Degré d'oxydation	
PBPD : Pâte blanche de palmier dattier	
NFCs : Nanofibrilles de cellulose	
NCC : Nanocristaux de cellulose	
Az : Zéolithe	
NAz : Nanozéolithe	
$\lambda$ : Conductivité thermique	
S <sub>BET</sub> : Surface spécifique	
K : Module de compression	
DTP : Distribution de taille de pores	
V : Le volume spécifique (en cm <sup>3</sup> /g)	



# **RESUME.**

---

*Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et/ou  
cellulosiques : Relation Structure / Propriétés*

---

Cette thèse s'intéresse à la préparation, par la technique de la lyophilisation, des aérogels à base de celluloses et de charges minérales destinés à une utilisation potentielle dans le domaine de l'isolation thermique. Le premier objectif de la thèse a été la caractérisation de différentes celluloses (cellulose (PBPD), nanocristaux (NCC) et nanofibrilles oxydées (NFCs)), les charges minérales (principalement la zéolithe) et les différents aérogels résultants de différentes combinaisons des matériaux de départ utilisés. Nous avons utilisé pour la caractérisation des matériaux de départ et des aérogels des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), la BET, le MEB et le potentiel zêta. Nous avons également caractérisé les propriétés mécaniques des aérogels par des essais de compression et leurs propriétés de conduction thermique dans le régime non stationnaire par la technique du fil chaud. Il s'est avéré qu'une structuration multi-échelles de ces différentes celluloses favorise la création de méso et nanoporosités au détriment de la macroporosité. Ceci favorise le confinement de l'air dans le bio-aérogel par effet de Knudsen et améliore ses propriétés d'isolation thermique. D'autre part les nanoparticules (organiques et inorganiques) permettent d'avoir des aérogels de très bonnes propriétés mécaniques. Le troisième objectif était d'essayer d'autres charges minérales (autres que la zéolithe) dans les différentes celluloses et d'explorer les propriétés morphologiques, structurales, thermiques et mécaniques. Cette étude a permis de montrer l'importance des caractéristiques morphologiques et géométriques des charges minérales dans le contrôle des propriétés physiques et mécaniques des aérogels bio-hybrides.

**MOTS CLES:** Aérogel, cellulose, NFCs, nanocristaux de cellulose NCC, nanozéolithes, charges minérales, lyophilisation, porosité, super-isolation, propriétés mécaniques.

---

*New nanoporous and bio-hybrid materials based on inorganic and/or cellulosic  
nanoparticles: Relationship Structure / Properties*

---

This thesis focuses on the preparation, using freeze drying technique, of aerogels made from cellulose and mineral fillers intended for potential use in the field of thermal insulation. The first goal of this thesis was the characterization of different cellulose (cellulose (PBPD) nanocrystals (NCC) and oxidized nanofibrils (NFCs)), the inorganic filler (mainly zeolite) and the resulting aerogels prepared by various combinations. We used for the characterization of the starting materials and the aerogels analytical techniques such as x-ray diffraction (XRD), BET, SEM and the zeta potential. We also characterized the mechanical properties of the aerogels by compression tests and their thermal conduction properties in the non-steady state by the hot wire technique. It has been found that multi-scale structure of these celluloses promotes the creation of meso and nanoporosities to the detriment of macroporosity. This promotes the confinement of the air in the bio-aerogel by Knudsen effect and improves their thermal insulation properties. On the other hand, the nanoparticles (organic and inorganic) allow the aerogels to have very good mechanical properties. The third objective was to try other mineral fillers (other than the zeolite) in combination with the different cellulose and explore the morphological, structural, thermal and mechanical of the corresponding aerogels. This study has allowed showing the importance of morphological and geometrical characteristics of the mineral fillers in controlling physical and mechanical properties of the bio-hybrid aerogels.

**KEY WORDS:** Aerogels, cellulose, TEMPO-oxidized NFCs, cellulose nanocrystals CNC, nanozeolites, mineral filler, lyophilization, porosity, super-insulation, mechanical properties.

## ملخص

تركز هذه الأطروحة على التحضير، بواسطة تقنية تجفيف، المركبات النانومترية التي تتكون من مختلف أنواع السليلوز والمواد المألثة المعدنية لاستخدامها في مجال العزل الحراري.

الهدف الأول من أطروحة الدكتوراه هو وصف مختلف أنواع السليلوز (سوالف، الياف نانومترية) المستخرجة من سيقان النخل، والحشو المعدنية (خاصة الزيوليت) ومختلف المواد الناتجة عن تركيبات مختلفة من المواد المستخدمة سابقا. واستخدمنا لوصف مختلف هذه المواد، تقنيات تحليل مختلفة (على سبيل المثال الأشعة السينية).

قمنا أيضا بدراسة الخواص الميكانيكية للمركبات النانومترية الناتجة فقط عن مختلف أنواع السليلوز (مصدر حيوي)، عن طريق اختبارات الضغط وخصائص التوصيل الحراري بواسطة تقنية الأسلاك الساخنة، واتضح أن هيكل متعدد النطاق من مختلف أنواع السليلوز يشجع على إنشاء مسام صغيرة على حساب مسامية العالية.

الهدف الثاني من رسالة الدكتوراه يكمن في تحسين المركبات النانومترية السابقة بإضافة حشو معدني من نوع الزيوليت مسامي، ودراسة الخصائص المورفولوجية و البنيوية وكذا الميكانيكية والحرارية لهذه المواد الهجينة.

الهدف الثالث و الاخير فهو محاولة إضافة حشو معدنية أخرى (غير الزيوليت) من نوع السيليكا في مختلف أنواع السليلوز و استكشاف الخصائص المورفولوجية و البنيوية وكذا الحرارية و الميكانيكية للمركبات الهجينة النانومترية الناتجة.

# **INTRODUCTION GENERALE.**

La plupart de nos industries et systèmes de production d'énergie reposent sur la pétrochimie. Depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le pétrole a été extrait en très grande quantité et est devenu une ressource de plus en plus rare, ce qui augmente grandement son prix. Les carburants issus du pétrole produisent lors de leur combustion des gaz à effet de serre, principaux responsables du réchauffement climatique et d'autres problèmes environnementaux plus importants. Il est donc nécessaire de trouver des alternatives durables pour réduire notre consommation en ressources fossiles. La biomasse est particulièrement intéressante car elle représente une immense source de carbone renouvelable pour de nombreuses applications, comme les carburants ou les produits chimiques. L'élaboration de nouveaux matériaux bio-sourcés avec un faible impact environnemental et des propriétés similaires aux matériaux synthétiques, est l'un des enjeux majeurs pour l'avenir.

Le Conseil Européen a adopté en 2007 trois objectifs principaux à l'horizon 2020, appelés le « triple 20 » : la réduction des gaz à effet de serre de 20%, l'augmentation de la part des énergies renouvelables de 20%, et l'amélioration de l'efficacité énergétique de 20%. Une des voies les plus prometteuses pour atteindre ces objectifs est de diminuer significativement la consommation énergétique des bâtiments. Des isolants thermiques améliorés et efficaces permettraient d'apporter une solution durable aux pertes énergétiques. L'amélioration de l'isolation peut se faire par l'augmentation de l'épaisseur d'isolant utilisé mais cela réduit fortement la surface habitable des logements. Une deuxième approche est de développer de nouveaux matériaux avec une très bonne capacité d'isolation, en dessous de celle de l'air qui est de  $0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Ces matériaux sont appelés super-isolants thermiques.

Les aérogels sont des matériaux extrêmement poreux et ultra-légers. Ils ont une structure poreuse très fine avec des pores de quelques dizaines de nanomètres. Ils sont généralement obtenus par séchage au  $\text{CO}_2$  supercritique. Les aérogels peuvent être inorganiques (à base de silice) ou organiques (exemple du résorcinol-formaldéhyde). Ils possèdent une très faible conductivité thermique et sont souvent super-isolants, mais ils sont relativement fragiles (aérogel de silice) ou toxiques (aérogels organiques). Une nouvelle voie de recherche a été récemment menée dans le but de développer des matériaux de type aérogels bio-sourcés et super-isolants. Ainsi des aérogels à base de cellulose ou de ses dérivés, ou d'autres polysaccharides ont été investigués (par exemple dans les articles Fischer, Rigacci, Pirard, Berthon-Fabry, & Achard, 2006 ; García-González, Alnaief, &

Smirnova, 2011 ; Gavillon & Budtova, 2008 ; Liebner et al., 2009, 2010 ; Mehling, Smirnova, Guenther, & Neubert, 2009 ; Sescousse, Gavillon, & Budtova, 2011 ; Hall, C. A., Le, K. A., Rudaz, C., Radhi, A., Lovell, C. S., Damion, R. A., Budtova, T., Ries, M. E., 2012 ; Rudaz, C., & Budtova, T., 2013).

Les aérogels de cellulose ou de ses dérivés peuvent être une solution innovante pour fabriquer des biomatériaux à haute valeur ajoutée, notamment dans le milieu de l'isolation thermique. Est-il possible d'élaborer des matériaux bio-sourcés, super-isolants, mécaniquement résistants avec un faible impact environnemental ? Ce travail de thèse contribue modestement à répondre à cette question. Il est à l'interface entre de nombreux domaines comme la physico-chimie des polymères, la science des aérogels et des polysaccharides ainsi que la compréhension des relations structure-propriétés.

Le but de ce travail de thèse se distingue en deux voies :

- ✚ Evaluer les propriétés thermiques des bio-aérogels à base de cellulose et ses dérivés et optimiser leurs morphologies pour obtenir si possible des propriétés super-isolantes. Le critère de la « super-isolation » a été décrit : elle présente une conductivité thermique totale en dessous de  $0,025 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . La conductivité thermique se distingue en trois composantes : la conduction de la phase solide, de la phase gazeuse et l'effet radiatif. Le contrôle de la morphologie avec des pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air (70 nm) permet de diminuer significativement la contribution de la phase gazeuse, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés super-isolantes.
- ✚ Avoir une vision plus large des propriétés des aérogels bio-hybrides à base de cellulose ou de ses dérivés avec une charge minérale de type des nanozéolithes et montrer leur fort potentiel comme biomatériaux dans diverses applications.

Dans la première voie, on va se concentrer sur une meilleure compréhension de la morphologie de cellulose et leurs dérivés pour atteindre des propriétés super-isolantes. Le but est d'affiner la structure poreuse par une nouvelle stratégie simple et moins coûteuse qui, basée sur la préparation des gels composés des éléments en proportions différentes, est faite en milieu aqueux sans apport d'aucun élément chimique, tandis que le séchage est réalisé par lyophilisation.

Dans la seconde voie, on va étudier les aérogels bio-hybrides à base de cellulose et leurs dérivés avec les nanozéolithes comme charge minérale et d'en préparer des matériaux

très légers et poreux, séchés par lyophilisation. En effet, le concept des matériaux de type des aérogels bio-hybrides permet de combiner les avantages de deux matériaux organiques et inorganiques en minimisant leurs défauts respectifs.

Les travaux présentés dans ce document ont été réalisés au sein de l'Equipe Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites du Centre de recherche Christiaan Huygens (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB)) de l'Université de Bretagne-Sud (UBS-Lorient) et le Laboratoire de Chimie Organométallique et Macromoléculaire - Matériaux Composites de la Faculté des sciences et techniques à Marrakech de l'Université Cadi Ayyad - Maroc.

Au vu des objectifs de la thèse et des travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler ce manuscrit autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les matériaux super-isolants centrée notamment sur leur composition, leurs performances et leurs propriétés thermiques, ainsi qu'une étude sur la structure de la cellulose, une description des principaux types de modifications chimiques de sa surface par oxydation et des généralités sur les matériaux poreux de type zéolithe. Enfin, nous allons décrire les principaux aérogels et leurs procédés d'élaboration pour synthétiser des solides nanostructurés.

Dans un deuxième chapitre seront exposées les différentes matières premières, méthodes expérimentales utilisées pour la préparation des nanoparticules de cellulose (nanocristaux et nanofibrilles oxydées), les différentes étapes d'élaboration des bio-aérogels et des aérogels bio-hybrides c'est à dire les réactifs utilisés et le procédé de synthèse. Ensuite, l'accent sera mis sur les différentes techniques de caractérisation (structurale, texturale, chimique, thermique et mécanique) utilisées au cours de ce travail. En particulier la mise au point d'un dispositif de mesure de conductivité thermique adapté à des poudres et à de petites quantités d'échantillon, avec un temps de mesure très court (5 min) a fait l'objet d'une partie dans ce travail de thèse.

Le troisième chapitre, intitulé "Caractérisation des bio-aérogels à base de différentes celluloses : propriétés thermiques et mécaniques", sera consacré à la caractérisation des nanoparticules de cellulose (nanocristaux et nanofibrilles oxydées), qui seront utilisées comme renfort dans la préparation des bio-aérogels. Enfin nous reporterons les résultats de la mise en œuvre et de la caractérisation de bio-aérogels constitués d'une matrice de cellulose renforcée par des nanocristaux ou des nanofibrilles de cellulose extraits du rachis du palmier dattier.

La caractérisation physico-chimique des zéolithes sera présentée dans le chapitre quatre, ensuite nous nous intéresserons notamment à l'étude morphologique et structurale de nouveaux matériaux bio-hybrides, et l'influence de la charge minérale du type nanozéolithes sur les propriétés thermiques et mécaniques de ce matériau.

Le cinquième et dernier chapitre du manuscrit est divisé en trois axes. Le premier axe est consacré à la caractérisation morphologique, thermique et mécanique des aérogels bio-hybrides avec une charge minérale de silice de type SBA-15 (2D-hexagonal). Le deuxième axe présente une étude sur les aérogels bio-hybrides avec différentes charges minérales avec un facteur de formes différentes. Une comparaison entre ces différentes charges minérales sera présentée. Enfin, dans le troisième axe, nous exposerons les résultats d'un nouveau aérogel bio-hybride avec un système ternaire.

Enfin, une conclusion générale porte sur les principaux résultats obtenus de ce travail de thèse, ainsi que les perspectives que nous pensons pertinentes.



# **CHAPITRE I.**

## **ETAT DE L'ART**

## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>9</b>
<b>II. ISOLANTS THERMIQUES .....</b>	<b>9</b>
II.1. Isolants thermiques fibreux .....	10
II.2. Isolants thermiques cellulaires .....	10
II.3. Isolants thermiques pulvérulents, nodulaires ou granulaires.....	11
<b>III. SUPER-ISOLANTS THERMIQUES .....</b>	<b>12</b>
III.1. Généralités sur les super-isolants microporeux .....	12
III.1.1. Composition et performances des super-isolants microporeux.....	12
III.1.2. Propriétés thermiques des matrices nanoporeuses de silice et des super-isolants microporeux .....	14
III.2. Super-isolant thermique pour le bâtiment.....	20
III.2.1. Intérêt des super-isolants thermiques .....	21
III.2.2. Constitution d'un PIV.....	22
<b>IV. CELLULOSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE PAR OXYDATION TEMPO .....</b>	<b>23</b>
IV.1. Cellulose.....	23
IV.1.1. Généralités .....	23
IV.1.2. Structure.....	24
IV.1.2.1. Structure chimique .....	24
IV.1.2.2. Structure supramoléculaire .....	25
IV.1.3. Propriétés .....	26
IV.1.3.1. Propriétés chimiques .....	26
IV.1.3.2. Propriétés structurales .....	26
IV.1.3.3. Propriétés thermiques .....	27
IV.1.4. Microfibrilles de cellulose .....	28
IV.1.5. Nanocristaux de cellulose .....	30
IV.2. Modification chimique de la cellulose.....	33
IV.2.1. Généralités .....	33
IV.2.2. Oxydation des hydroxyles de cellulose .....	33
IV.2.3. Oxydation par le 2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).....	33
IV.2.3.1. Le sel 1-oxo-2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) .....	33
IV.2.3.2. Principe d'oxydation TEMPO .....	34
IV.2.3.3. Mécanisme réactionnel.....	34
<b>V. ZEOLITHES.....</b>	<b>36</b>
V.1. Les matériaux poreux.....	36
V.1.1. Généralités .....	36
V.1.2. Applications des matériaux nanoporeux.....	37
V.1.3. Adsorption dans ces matériaux .....	38
V.2. Les zéolithes.....	38
V.2.1. Structure .....	38
V.2.2. Applications .....	40
V.2.2.1. Echange ionique.....	40

V.2.2.2. Séparation et stockage .....	40
V.2.2.3. Catalyse .....	40
<b>VI. AEROGELS .....</b>	<b>41</b>
VI.1. Introduction.....	41
VI.2. Synthèse sol-gel et séchage .....	41
VI.2.1. Structure et propriétés des aérogels.....	41
VI.2.2. Elaboration du réseau nanostructuré par voie sol-gel .....	45
VI.2.3. Séchage.....	47
VI.2.3.1. Séchage par lyophilisation.....	47
VI.2.3.2. Séchage par fluide supercritique .....	47
VI.3. Les aérogels inorganiques .....	48
VI.3.1. Propriétés structurales.....	49
VI.3.2. Applications.....	49
VI.4. Les aérogels organiques.....	51
VI.5. Les aérogels hybrides.....	54
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>58</b>

## I. INTRODUCTION

Le chapitre I fait état de l'art sur les matériaux "super-isolants". Outre la composition généralement utilisée pour ces matériaux, nous allons aussi aborder les propriétés thermiques de ces matériaux et l'impact de la constitution (fraction volumique et nature des constituants notamment) de ces matériaux sur ces propriétés.

Nous allons présenter la structure et la mise en forme de polysaccharide, la cellulose et ses dérivés, pour obtenir des bio-aérogels et/ou des aérogels bio-hybrides à base des charges minérales (exemple : Zéolithe). Les études sur les aérogels à base de polysaccharides, comme la cellulose, la pectine, l'alginate ou l'amidon, sont peu nombreuses mais montrent un très grand potentiel avec des morphologies intéressantes. Différentes applications des aérogels à base de polysaccharides peuvent être envisagées comme la libération contrôlée de médicaments ou l'isolation thermique.

Nous nous concentrerons ensuite sur la description des matériaux poreux et plus particulièrement les diverses structures zéolithiques. Les zéolithes, qui nous intéressent plus particulièrement, sont décrites plus en détail. Quelques résultats expérimentaux et essais de simulations sont décrits pour situer le contexte de l'étude.

Enfin, nous allons décrire les étapes principales permettant de synthétiser les aérogels nanostructurés et de donner les principales définitions et grandeurs caractéristiques. Il s'agit également de présenter les principaux aérogels et leurs procédés d'élaboration afin de pouvoir évaluer et situer convenablement les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

Nous avons la conviction que cette étude bibliographique va permettre de donner les informations nécessaires permettant de positionner notre sujet de thèse et clarifier son importance. En effet, l'objectif de la thèse est de concevoir et d'étudier une voie d'élaboration de matériaux de type bio-aérogels ou aérogels bio-hybrides nanostructurés et nanoporeux à base de cellulose et/ou de ses dérivés et les charges minérales.

## II. ISOLANTS THERMIQUES

Par convention, un matériau est isolant thermique si sa conductivité thermique ( $\lambda$ ) est inférieure à  $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [1]. On peut classer les matériaux isolants thermiques selon : leur nature (organique ou minérale), leur mise en forme (fibres, grains, mousses et poudres) et

leur type d'isolation désirée : isolation chaude (habitation), isolation froide (pharmaceutique), isolation sous vide (aérospatial) et isolation transparente (vitrage de bâtiments) [2].

### **II.1. Isolants thermiques fibreux**

Ce type d'isolants est constitué de fibres cylindriques réparties de manière plus ou moins aléatoire dans l'air. Ce sont des milieux semi-transparents absorbant, émettant et diffusant [3,4]. Ils sont le siège de plusieurs mécanismes thermiques notamment : la conduction thermique dans la phase solide, la conduction thermique due au gaz qui occupe les pores, la convection et le rayonnement thermique se propageant dans l'air et interagissant avec la phase solide.

Les isolants thermiques fibreux se subdivisent en deux catégories selon leur nature (minérale ou organique). Les isolants fibreux d'origine organique peuvent être d'origine naturelles, comme les fibres ou laine de bois, la laine animale (mouton) ou issue à partir de matières plastiques comme les fibres de polyester. Pour consolider la résistance mécanique et la tenue de ces isolants à matrice solide non consolidée, les fibres sont généralement agglomérées avec de faibles quantités de résines synthétiques ou autres types de liants (ciment par exemple) [5]. Ils sont commercialisés sous forme de feutres flexibles se présentant en rouleaux ou sous forme de panneaux semi-rigides ou rigides.

Les isolants de type fibreux d'origine minérale sont élaborés principalement à partir de matières amorphes fondues, telles que : les roches, les verres, la silice vitreuse et les oxydes métalliques [6]. Le principal représentant de ce type d'isolants fibreux est la laine de verre.

### **II.2. Isolants thermiques cellulaires**

Ce type d'isolant cellulaire est poreux avec une matrice de base solide contenant plusieurs sortes de cellules : ouvertes, fermées ou partiellement ouvertes. Ces cellules présentent l'avantage d'avoir de l'air ou un autre type de gaz qui sert à l'amélioration de l'isolation thermique globale du matériau et ainsi sert à l'expansion du matériau initial.

On peut subdiviser les isolants cellulaires en deux catégories selon leur origine. Les isolants d'origine minérale, comme le verre cellulaire et le béton cellulaire, et les isolants d'origines organiques comme les matériaux plastiques alvéolaires et les mousses à base de composés carbonés, tels que les polystyrènes (expansé ou extrudé) et les polyuréthanes.

Les matériaux isolants cellulaires sont commercialisés sous forme de panneaux rigides ou semi-rigides (comme le polystyrène), aussi sous forme de plaques et de blocs. Souvent, les panneaux sont couverts par un revêtement protecteur, afin d'améliorer l'étanchéité pour préserver le gaz enfermé au sein des cellules (comme dans le cas du polyuréthane).

Les isolants cellulaires présentent une isolation thermique très performante, on peut citer le polyuréthane qui est l'un des isolants thermiques les plus performants, avec une conductivité thermique allant de 0,022 jusqu'à 0,030  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , et aussi le polystyrène expansé avec une conductivité thermique qui varie de 0,032  $W.m^{-1}.K^{-1}$  à 0,055  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Malgré leurs performances thermiques au niveau de l'isolation thermique, les isolants cellulaires présentent des problèmes envers l'environnement (pollution) et envers l'homme (toxicité). En effet, ces isolants, lorsqu'ils sont en contact avec la chaleur peuvent dégager des gaz toxiques, c'est le cas du polyuréthane par exemple qui peut dégager un gaz toxique (cyanure d'hydrogène : HCN) en cas d'incendie.

### II.3. Isolants thermiques pulvérulents, nodulaires ou granulaires

Ce type d'isolants thermiques est subdivisé en deux parties selon leur origine.

Les matériaux d'origine minérale sont : la perlite et la vermiculite qui se présentent respectivement sous forme de grains et de paillettes obtenus à partir de l'expansion à chaud de roches volcaniques et de mica, le granulats de verre cellulaire, les flocons de laine de roche ou de verre. Le silicate de calcium est souvent utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques de ces isolants d'origine minérale [5].

Les isolants d'origine organique sont : les granulats de liège, les copeaux de mousse rigide de polychlorure de vinyle, des perles expansées à partir de granules de polystyrène, les fibres de cellulose (obtenues à partir de papiers, de cartons, de pâte à bois). La différence par rapport aux matériaux cellulaires organiques présentés précédemment (dans II-2) est que ces isolants se présentent sous forme de granulats ou perles associés entre eux par simple compression ou par un liant. Les granulats de liège agglomérés à l'aide de résines synthétiques peuvent être commercialisés sous forme de plaques [5].

Le Tableau I.1 résume les propriétés caractéristiques (conductivité thermique et masse volumique apparente) des différents types de matériaux isolants (fibreuse, cellulaires et granulaires).

Tableau I.1 : Caractéristiques thermiques des principaux isolants [5]

	Origine	Type	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	Conductivité thermique à 10 °C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>Isolants fibreux</b>	Minérale	Laine de roche	18 - 180	0,041
	Minérale	Laine de verre	7 - 130	0,042
	Organique	Laine de bois	200 - 250	0,061
	Organique	Laine de chanvre	30 - 40	0,04
	Organique	Laine de mouton	10 - 35	0,041
<b>Isolants cellulaires</b>	Minérale	Béton cellulaire	375 - 825	0,016 - 0,028
	Minérale	Verre cellulaire	110 - 140	0,05
	Organique	Polystyrène expansé	7 - 35	0,042
<b>Isolants granulaires</b>	Minérale	Perlite	32 - 200	0,04
	Minérale	Granulat de verre cellulaire	115 - 175	0,34 - 1,25
	Organique	Agglomérats de liège	100 - 250	0,052
	Organique	Fibre de cellulose	30 - 50	1 - 0,25

### III. SUPER-ISOLANTS THERMIQUES

#### III.1. Généralités sur les super-isolants microporeux

##### III.1.1. Composition et performances des super-isolants microporeux

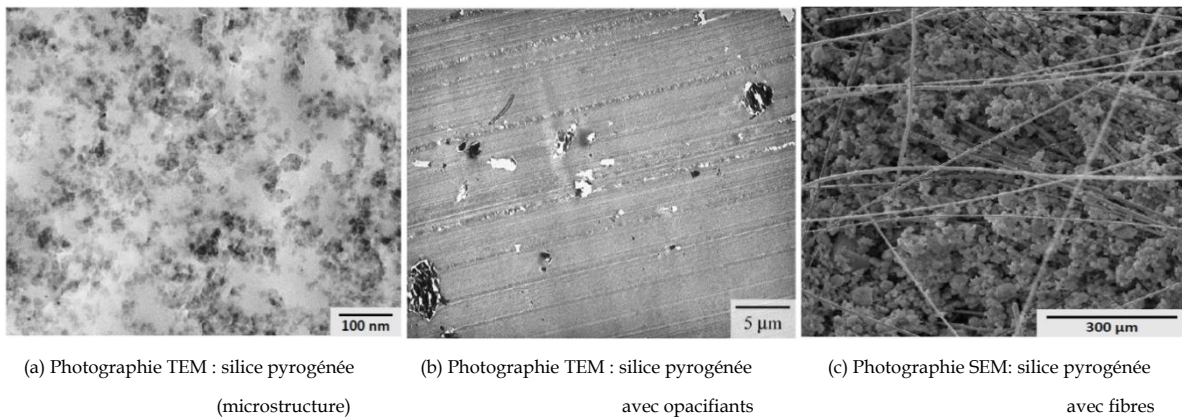
Les super-isolants de type microporeux doivent leur dénomination de super-isolant à leur extraordinaire capacité d'isolation thermique. D'après les résultats, tirés de Eberhardt [7], à pression ambiante, les isolants utilisés habituellement dans le domaine de l'isolation thermique du bâtiment (mousses de polystyrène et polyuréthane, et fibres de verre) affichent au mieux des valeurs de conductivité thermique effective de l'ordre de 30-35 mW m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> et les super-isolants microporeux atteignent des valeurs avoisinant les 20 mW m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, soit un niveau inférieur à la conductivité thermique de l'air (25 mW m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> à température et pression ambiantes), généralement considéré comme un excellent isolant thermique.

L'extraordinaire capacité d'isolation thermique des super-isolants microporeux s'explique par leur microstructure et les matériaux qui les composent. Ils présentent généralement trois types de constituants :

- **Une matrice nanoporeuse** : c'est le composant majoritaire (plus de 90% de la fraction volumique solide) de ces matériaux microporeux. Elle doit donc être à base d'un matériau qui soit un bon isolant thermique : en général il s'agit de silice amorphe  $\text{SiO}_2$ . Cette matrice est composée de nanoparticules de silice dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La matrice confère au matériau de très bonnes propriétés thermiques en termes de convection et de conduction (Figure I.1(a)).

- **Des microparticules** : en très faible fraction volumique ( $\leq 5\%$ ), ces microparticules jouent le rôle d'opacifiant pour les longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge. Suivant le domaine de température auquel le matériau est destiné, ces microparticules peuvent être à base de carbure de silicium, zircon, oxyde de titane, . . . Autour de ces microparticules, on commence à distinguer la matrice nanoporeuse (Figure I.1(b)).

- **Des fibres** : en très faible fraction volumique ( $\leq 5\%$ ), elles apportent l'essentiel de la tenue mécanique du matériau. Elles peuvent être de différentes natures suivant les propriétés que l'on veut conférer au matériau (rigidité, souplesse, gamme de température de travail de l'isolant, . . .) (Figure I.1(c)).



**Figure I.1 :** Micrographies par microscopie électronique d'une silice nanoporeuse pyrogénée à différentes échelles [8].

La porosité globale de ces matériaux est proche des 90%. Dans la partie suivante, nous allons expliciter plus précisément l'origine de leurs performances en terme de conductivité thermique effective et présenter quelques études qui ont permis d'arriver à ces niveaux d'isolation thermique.



### III.1.2. Propriétés thermiques des matrices nanoporeuses de silice et des super-isolants microporeux

L'engouement pour l'isolation haute performance date du milieu des années 1980. Au départ, l'intérêt s'est surtout porté sur les aérogels de silice [9,10]. Assez rapidement, l'intérêt pour l'isolation sous vide s'est manifesté et plusieurs auteurs se sont intéressés aux performances de ces aérogels de silice lorsqu'ils sont placés sous vide [11,12]. Ces aérogels ont des structures qui sont semblables aux matrices nanoporeuses de silice qui composent les super-isolants microporeux.

Plusieurs campagnes expérimentales ont été menées pour connaître précisément les propriétés thermiques des aérogels de silice et des aérogels de silice chargés d'opacifiants qui sont la colonne vertébrale, en terme de propriétés thermiques, des super-isolants microporeux. Les évolutions de la conductivité thermique effective de ces matériaux en fonction de leur densité [13,14], de la pression d'air [10,15,16], de la pression mécanique appliquée sur les parois du matériau [10,17], de l'humidité relative [16], de la température [10,18,16-19] ou encore de la proportion [17] et du type [19] d'opacifiant ont été largement étudiées expérimentalement. Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- Le transfert thermique attribué à la phase gazeuse est faible lorsque ces matériaux nanoporeux sont à pression atmosphérique, et celui-ci devient négligeable à des pressions inférieures à 1 mbar. On relie ce comportement à la nanostructuration du matériau ci-dessous.

- La conductivité thermique solide est étroitement liée à la densité et à la structuration des matrices de silice. Scheuerpflug et al. [20] montrent que la conductivité thermique solide d'un aérogel varie de la façon suivante en fonction de sa masse volumique :

$$\lambda_{solideaérogel} = \lambda_{silice} \frac{\rho_{aérogel}}{\rho_{silice}} \frac{1.35 p}{3} \quad \text{Eq I-1}$$

La relation entre la conductivité thermique solide de l'aérogel et sa masse volumique est donc quasiment linéaire, au facteur  $p$  près ; ce paramètre sans dimension dépend de l'aérogel considéré et prend des valeurs qui sont comprises entre 5,4 et 6,4 selon la densité de l'aérogel. Néanmoins, pour deux échantillons de mêmes masses volumiques, le paramètre  $p$  peut varier sensiblement ; cette variation est attribuée à la variation de la tortuosité entre deux échantillons.

- La conductivité thermique effective d'un aérogel varie de la même façon que la conductivité thermique de la silice massive avec la température à un facteur près, facteur lié à la microstructure de l'aérogel, et ce dès lors que la température est supérieure à 100 K [20,14].

- En ce qui concerne les opacifiants, leur impact est très net, et ils font fortement baisser la valeur de la conductivité thermique totale [17,19]. Cette baisse de la conductivité totale est uniquement due à la diminution du transfert radiatif au sein des aérogels et des matrices nanoporeuses de silice.

Parallèlement à ces études expérimentales, ont été menées des études axées sur la modélisation du transfert thermique dans ces matériaux afin d'optimiser leurs caractéristiques. Le problème du transfert thermique dans ces structures peut se décomposer comme la somme des contributions suivantes : la conduction par la phase solide, la conduction par la phase gazeuse, la convection et enfin le rayonnement. Ces propriétés de transfert sont intimement liées à la nanostructure du matériau comme on va le voir. La matrice nanoporeuse est généralement constituée par des nanoparticules dont le diamètre est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La taille moyenne des pores résultant de l'assemblage de ces nanoparticules est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ce diamètre des pores interdit le développement de tout phénomène de convection gazeuse au sein de la matrice. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer le nombre de Rayleigh [21] :

$$R_a = \frac{g \mathcal{B} \mathcal{L}^3}{a \nu_c} \Delta\vartheta \quad \text{Eq I-2}$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur,  $\mathcal{B}$  est le coefficient de dilatation thermique volumique du gaz,  $\mathcal{L}$  la dimension caractéristique du pore,  $a$  la diffusivité thermique du gaz,  $\nu_c$  sa viscosité cinématique et  $\Delta\vartheta$  la différence de température entre le point chaud et le point froid du pore. Si on choisit un diamètre de pore de 100 nm et si on impose une différence de température de 1 K (on se place ainsi dans des conditions draconiennes en terme de gradient thermique), le nombre de Rayleigh vaut  $\sim 10^{-14}$ . Or le critère de Rayleigh nous indique que les mouvements convectifs induits par le gradient thermique aux parois se développent pour des valeurs de  $R_a \geq 1708$ . Dans les matériaux microporeux, les échanges convectifs sont donc parfaitement négligeables, et ce même à pression atmosphérique.

Des quatre contributions précitées, il n'en reste donc plus que trois à prendre en compte. Le modèle le plus courant dans la littérature [10,12,17,20,22] consiste à considérer la

conductivité totale comme la somme des conductivités solides (gazeuse et solide) et radiative, somme à laquelle est ajouté un terme de couplage soit :

$$\lambda_{totale} = \lambda_{gaz} + \lambda_{solide} + \lambda_{rad} + \lambda_c \quad \text{Eq I-3(a)}$$

$$\lambda_{totale} = \lambda_{eff} + \lambda_{rad} + \lambda_c \quad \text{Eq I-3 (b)}$$

La contribution de la phase gazeuse au transfert conductif dans un milieu poreux est usuellement [12,22,23,24,25] estimée à l'aide de la relation donnée par Kaganer [26](cf. Eq I-4).

$$\lambda_{gaz} = \frac{\lambda_{gaz,0}}{1 + 2 \alpha \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}}} \quad \text{Eq I-4}$$

où  $\lambda_{gaz,0}$  est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné (*ie* lorsque  $K_n = \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}} \ll 1$ ,  $\alpha$  est un coefficient sans dimension dépendant du gaz ( $\alpha$  vaut 1,6 pour l'air [22]),  $\mathcal{L}$  est la grandeur caractéristique des pores et  $\bar{\ell}$  est le libre parcours moyen des molécules de gaz. Ce libre parcours moyen des molécules de gaz est calculé à l'aide de la relation classique issue de la théorie cinétique des gaz [27] :

$$\bar{\ell} = \frac{k_B \vartheta}{2^{5/2} \pi R_m^2 P} \quad \text{Eq I-5}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,381.10^{-23}$  J/K),  $\vartheta$  la température (K),  $P$  la pression (Pa) et  $R_m$  le rayon des molécules de gaz ( $R_m = 1,805 \text{ \AA}$  pour l'air [27]).

À côté de la réduction de la pression gazeuse et de l'augmentation de la masse moléculaire, il existe une voie pour réduire la contribution de la phase gazeuse à la conductivité thermique : c'est de tirer profit de l'effet Knudsen. Le régime de transport de Knudsen, dit effusif, est atteint dès que la taille des pores devient inférieure au libre parcours moyen des molécules. Plus le confinement est fort, plus la probabilité d'un choc avec une autre molécule devient faible, au profit de la probabilité de choc avec la paroi. Le passage dans ce régime est progressif et dépend du nombre de Knudsen  $K_n$  qui n'est autre que le rapport entre le libre parcours moyen  $\bar{\ell}$  et la taille des pores  $\mathcal{L}$ .

Néanmoins, dans la littérature, on trouve deux autres formulations de la conductivité thermique gazeuse qui sont moins courantes :

- La première formulation est [28,29] :

$$\lambda_{gaz} = \frac{\lambda_{gaz,0}}{1 + \frac{\lambda_{gaz,0}}{P \mathcal{L}} \sqrt{\frac{\pi M \vartheta}{2 \mathfrak{R}}}} \quad \text{Eq I-6}$$

où  $\lambda_{gaz,0}$  est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné,  $M$  sa masse molaire,  $\mathfrak{R}$  la constante des gaz parfaits et  $\vartheta$  la température. On constate au passage que les deux formulations (I.4) et (I.6) sont très semblables.

- La seconde est la relation issue de Zeng, et al. [30] et dérivée spécifiquement pour de l'air dans [15] :

$$\lambda_{gaz} = \frac{60.22 P \vartheta^{-0.5}}{0.25 \rho_{aérogel} S_{spe} \Pi^{-1} + 4.01.10^4 P \vartheta^{-1}} \quad \text{Eq I-7}$$

dans laquelle  $P$  est la pression du gaz,  $\vartheta$  est la température et,  $S_{spe}$ ,  $\rho_{aérogel}$  et  $\Pi$  sont respectivement la surface spécifique (surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules), la masse volumique et la porosité de l'aérogel.

Connaissant maintenant la valeur de la conductivité gazeuse en fonction de la pression et de la taille moyenne des pores il ne reste plus dans l'équation I.3 que trois termes à évaluer :  $\lambda_{solide}$ ,  $\lambda_{rad}$  et  $\lambda_c$ . Pour le calcul de la conductivité de la phase solide, ces auteurs [10,12,17,20,22] proposent plusieurs méthodes, mais aucune n'est purement théorique. Ils considèrent généralement que cette conductivité solide se comporte comme la conductivité de la silice massive en fonction de la température, à un coefficient près qui tient compte de la géométrie du réseau. Dès lors, il leur suffit de faire une mesure à très basse température et sous vide, de sorte qu'il n'y ait plus de transfert radiatif (donc plus de terme de couplage par la même occasion), et d'extrapoler cette valeur à la température d'intérêt. Les deux autres méthodes qu'ils utilisent pour déterminer la conductivité solide de l'aérogel consistent en la soustraction des termes radiatifs et de couplage (lorsque ce dernier est pris en compte) à la conductivité effective expérimentale. Le terme radiatif est quant à lui calculé à l'aide de l'approximation de Rosseland à partir du spectre d'extinction expérimental de l'aérogel [10, 17,20].

Bien que la majorité des travaux cités ci-dessus qui concernent la conductivité thermique aient été publiés par Fricke et ses coauteurs, on trouve d'autres études plus fines, dans le sens où la conductivité thermique totale n'est pas assimilée à une simple sommation des conductivités rendant compte des différents modes de transfert. On citera notamment les travaux de Kamiuto [11], Zeng et al. [15] ou encore Coquard et Quenard [25]. Ces trois études considèrent le couplage des transferts conductifs et radiatifs par l'équation de conservation de l'énergie [11,25] ou par une corrélation dérivée de la résolution rigoureuse du problème couplé par Zeng, al. [31].

Kamiuto [11] propose d'étudier le transfert thermique dans les aérogels sous vide, de sorte qu'il n'y ait que les contributions conductive due à la phase solide et radiative à prendre en compte. Concernant la conductivité thermique solide, il propose la formulation suivante:

$$\lambda_{aérogel}(\vartheta) = (1 - \Pi) \exp[-(9.298 - 6.91 \Pi)\Pi] \lambda_s(\vartheta) \quad \text{Eq I-8}$$

où  $\Pi$  représente la porosité de l'aérogel et  $\lambda_s(\vartheta)$  la conductivité thermique de la silice massive. La formulation (I.8) ne fait intervenir que la porosité  $\Pi$  et la température  $\vartheta$ , la structuration matérielle n'est à aucun moment prise en compte. Néanmoins, la comparaison des valeurs de conductivité thermique ainsi prédites avec les valeurs expérimentales de Fricke, al. [32] montre que les différents résultats sont dans les barres d'erreurs de mesure. Le transfert radiatif est quant à lui traité au moyen de la théorie de Rayleigh puis couplé au transfert conductif en utilisant l'équation de conservation de l'énergie. Les résultats prédits par ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Büttner, al. [33].

Zeng et al. [15] traitent l'aérogel de silice comme une structure périodique. La maille élémentaire est un cube dont les arêtes peuvent être de forme parallélépipédique ou cylindrique, ou constituées d'un assemblage de sphères. Pour chaque type de maille élémentaire, la formule analytique de la conductivité thermique effective est donnée. Cette conductivité thermique prend en compte la contribution de la phase solide et de la phase gazeuse, la conductivité thermique de la phase gazeuse étant déterminée à l'aide de l'équation (I.7). Le transfert radiatif est traité à partir de mesures par spectrophotométrie IR ; une fois le spectre de coefficient d'extinction déterminé, le coefficient d'extinction moyen de Rosseland  $\beta_R$  est calculé, ainsi que la conductivité radiative de Rosseland. Une fois ces grandeurs déterminées, la conductivité thermique effective se calcule à l'aide de la formule disponible dans la référence [31].

La comparaison des conductivités totales effectives expérimentales avec celles prédites par le modèle et l'évolution de ces conductivités en fonction de la pression régnant à l'intérieur de l'isolant, semblent très satisfaisantes.

Le dernier modèle traitant l'ensemble du transfert thermique dans les structures de type aérogels que nous présentons est celui de Coquard et Quenard [25]. Dans ces travaux, la maille élémentaire est une structure cubique dont les arêtes sont constituées par des sphères en contact. Dans cette étude, les auteurs prennent en compte une pellicule d'eau à la surface des nanoparticules de silice. La conductivité thermique effective de la maille élémentaire est

calculée à l'aide d'un code de calcul de type éléments finis. Les propriétés radiatives sont, comme dans les travaux de Kamiuto [11], évaluées à l'aide de l'approximation de Rayleigh, puis les problèmes conductif et radiatif sont couplés à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie. Bien que les conductivités thermiques effectives calculées soient légèrement surestimées, les évolutions en fonction de la pression d'air ou de la densité de l'aérogel sont bien retrouvées.

Les études présentées jusqu'à maintenant traitaient l'ensemble du transfert thermique dans les matériaux microporeux, de façon plus ou moins fine et sur des matériaux idéalisés comme des ensembles de cellules périodiques. D'autres travaux ont été réalisés sur le transfert thermique dans ces milieux microporeux, mais en ne considérant qu'un seul mode de transfert ; on citera notamment les travaux de Rochais et al. [34] en conduction. Dans ces travaux, les auteurs s'intéressent au transfert thermique dans des structures qui sont représentatives du matériau réel en termes de porosité, taille de nanoparticules et aussi dimension fractale. La structure est générée en utilisant un algorithme d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion (Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation, ou DLCCA, en anglais). Les nanoparticules sont considérées cubiques et la conductivité associée à la silice est de  $1\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont intéressants puisque la conductivité solide des structures générées informatiquement par DLCCA est de  $2,5\text{ mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour des structures sous vide dont la porosité vaut 90%, soit une valeur qui est proche de ce qui est observé expérimentalement pour des matériaux dont les caractéristiques sont semblables (porosité, taille des grains). L'étape suivante est d'intégrer de manière plus fine dans les modèles les phénomènes qui se produisent à la nano-échelle [35]. Enguehard [36] s'est aussi intéressé à ces matériaux, et plus précisément à l'impact des caractéristiques (taille, nature et fraction volumique) de la population de particules opacifiantes sur le transfert radiatif dans les super-isolants microporeux. En se plaçant dans l'approximation de Rosseland, à partir des propriétés radiatives du milieu calculées à l'aide de la théorie de Mie, il a pu évaluer la conductivité radiative d'une matrice nanoporeuse à 300 K constituée de nanoparticules de silice de diamètre 10 nm ( $\lambda_{rad} = 6,6\text{ mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) et de cette même matrice chargée avec des opacifiants. Il a ainsi pu déterminer une taille optimale des particules opacifiantes et leur constitution en fonction du domaine de température pour lequel le super-isolant était dimensionné. Il montre que le choix judicieux de cette population de particules opacifiantes (constitution, diamètre, fraction volumique), la matrice restant la même par ailleurs, permet de faire chuter la conductivité radiative à une valeur de l'ordre du  $\text{mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . On s'aperçoit

au travers des valeurs de conductivité thermique solide affichées par Rochais et al. [34], et radiative calculées par Enguehard [36], que le transfert radiatif participe à hauteur de 20 à 60% dans le transfert thermique total lorsque le matériau est sous vide à 300 K, selon que la matrice de silice est opacifiée ou non.

Les ordres de grandeur des valeurs affichées par Rochais et al. [34] et Enguehard [36] sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Caps et al. [19], et Quenard et al. [16]. Ainsi, on constate que la conductivité thermique totale mesurée par de Caps et al. [19] sur une matrice de silice précipitée chargée avec 20% de SiC sous vide à 300 K est évaluée à 2,8 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, la conductivité solide étant estimée à 2,0 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

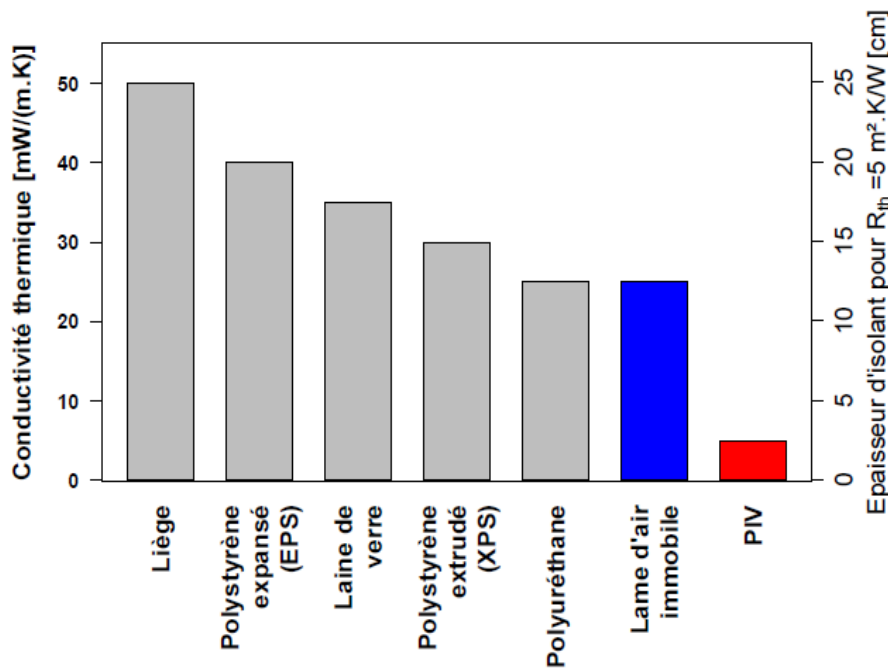
La conclusion de cette partie de l'étude bibliographique est la suivante : lorsqu'un matériau microporeux est placé sous vide, le transfert radiatif est loin d'être négligeable, comme on peut le trouver dans différentes publications, puisqu'il participe à plus de 25% du transfert thermique total lorsque le matériau est optimisé (chargé en opacifiants), et peut atteindre 60% si la matrice de silice n'est pas chargée.

### III.2. Super-isolant thermique pour le bâtiment

Afin de répondre aux exigences de performance énergétique de l'enveloppe du bâtiment, toute une classe de matériaux a été développée pour augmenter la résistance thermique des parois. Ces isolants thermiques ont généralement un rôle purement thermique et non structurel. Le principe de tous ces isolants conventionnels est le même : il s'agit d'utiliser un matériau à forte porosité et à faible taille de pore, l'air statique emprisonné dans le volume poreux ayant une conductivité thermique inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle des matériaux de construction classique. Dans ces isolants, le transfert thermique total est dominé par la conduction gazeuse, à laquelle s'ajoutent deux contributions plus faibles de conduction solide (à travers la matrice) et de transfert radiatif [37].

Une nouvelle classe d'isolants est en cours de développement, les super-isolants thermiques, définis comme des matériaux ayant une conductivité thermique plus basse que celle de l'air immobile 25 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à pression atmosphérique. Dans cette famille, les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV) sont parmi les plus performants, puisqu'on mesure sur des panneaux neufs des conductivités aussi basses que 5 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [37]. La comparaison de la conductivité thermique de plusieurs isolants conventionnels et de l'épaisseur nécessaire

pour obtenir une résistance thermique  $5 \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$  (recommandation BBC-Effinergie pour les parois opaques) est illustrée sur la Figure I.2.



**Figure I.2 :** Performance thermique des isolants thermiques : conductivité thermique et épaisseur nécessaire pour une résistance thermique  $R_{th} = 5 \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$  [38].

Lorsque l'on parle d'isolation thermique du bâtiment pour un pays industrialisé tel que la France, l'enjeu majeur concerne le parc existant, et donc la rénovation. Le renouvellement est très faible dans le marché du bâtiment : la construction annuelle représente moins de 1% de la surface existante. Même en établissant des normes drastiques sur le neuf, il est impératif de procéder à une rénovation massive des 99% correspondant au parc existant pour que la consommation globale soit affectée de manière sensible. La mise au point de systèmes d'isolation à la fois minces et performants semble donc indispensable à la réalisation des objectifs de réduction de consommation énergétique des bâtiments.

### III.2.1. Intérêt des super-isolants thermiques

Les super-isolants thermiques sont des matériaux complexes et chers. La comparaison des coûts se fait par  $\text{m}^2$  et par point de résistance thermique (pour simplifier l'écriture, on écrira ptR pour un point de résistance thermique :  $1 \text{ ptR} = 1 \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ ). Les ordres de grandeur des coûts et des conductivités thermiques de plusieurs isolants conventionnels performants, des PIV, ainsi que des Super Isolants à Pression Atmosphériques (SIPA) sont listés dans le



Tableau I.2. Il faut noter que le prix des PIV baisse rapidement, puisqu'ils sont encore dans une phase de développement (il était en 2005 de l'ordre de 20 à 25 €/ (m<sup>2</sup>.ptR) [39]).

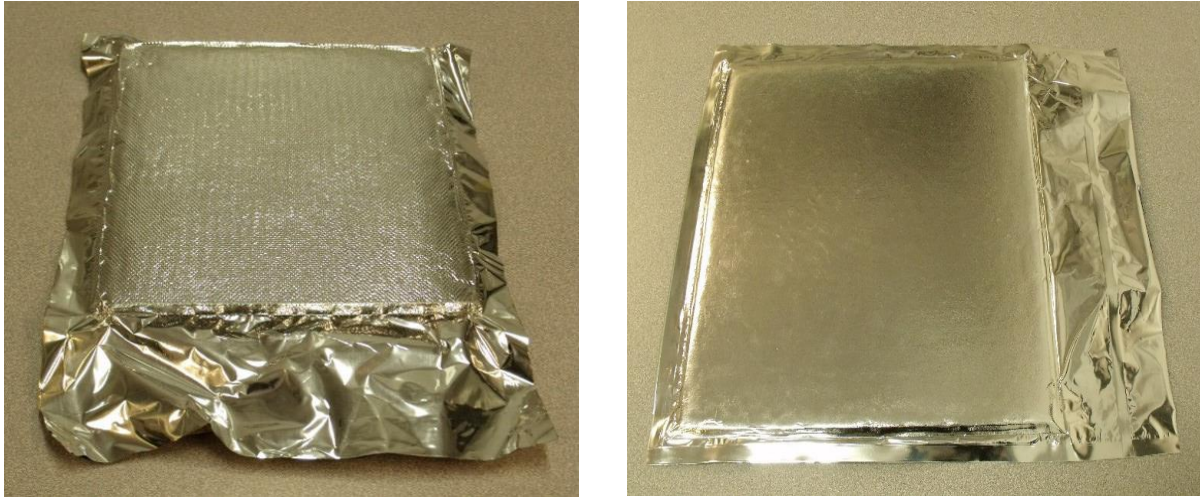
**Tableau I.2 :** Conductivité thermique et tarif de différents isolants thermiques

Isolant	Laine de verre	Polystyrène (XPS)	Polyuréthane (PUR)	PIV	SIPA
Conductivité thermique [mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	35	30	25	5	15
Coût [€/ (m <sup>2</sup> .ptR)]	3	5	6	14	35

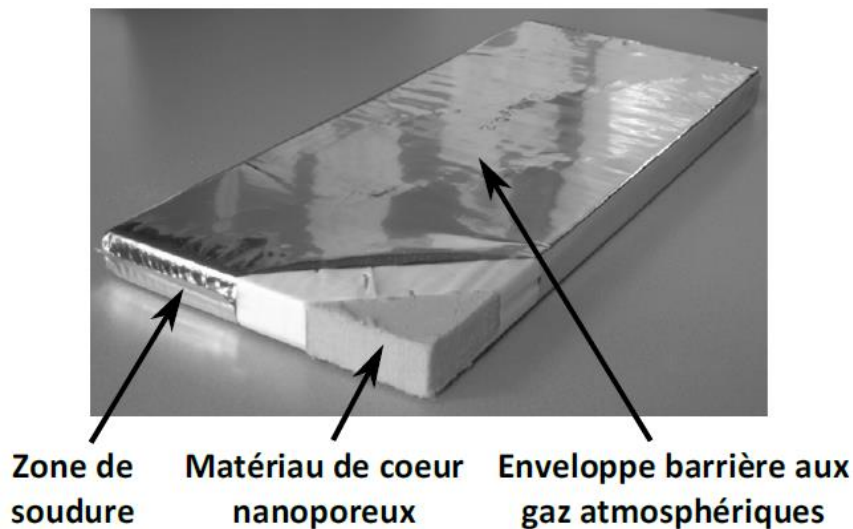
La question de l'intérêt réel des PIV se pose donc. Pour y répondre, on peut s'intéresser en premier lieu à l'impact sur les consommations d'énergie et sur la facture énergétique de l'utilisation de différents isolants en rénovation en fonction de l'épaisseur. La première chose à noter est que l'économie maximale est liée à l'état initial : on ne peut économiser plus que ce que l'on dépensait à la base. Le deuxième constat concerne l'impact de l'épaisseur [39].

### III.2.2. Constitution d'un PIV

Les PIV sont des systèmes constitués de deux éléments principaux : un matériau de cœur, qui assure la très basse conductivité, et une enveloppe barrière aux gaz atmosphériques. Le matériau de cœur est généralement à base de silice nanoporeuse, ce matériau permettant d'assurer au PIV une plus grande durabilité que les matériaux macroporeux par une relative insensibilité aux remontées de pression. Ce matériau de cœur doit rester sous vide pour garder sa très faible conductivité thermique, cette fonction est assurée par une enveloppe constituée d'une membrane barrière aux gaz. On peut distinguer deux parties dans l'enveloppe : la partie courante, sur chacune des faces, et la zone de soudure de l'enveloppe, généralement positionnée sur la tranche du panneau. La Figure I.3 présente deux photographies de PIV neufs, sur lesquels on distingue l'enveloppe et la soudure. Sur la Figure I.4, le PIV photographié a été ouvert, afin de pouvoir observer tous les composants du PIV : enveloppe (partie courante et soudure) et matériau de cœur.



**Figure I.3 :** Deux échantillons de PIV neufs, avec zone de soudure non repliée (sur tout le pourtour des PIV).



**Figure I.4 :** Constitution d'un Panneau d'Isolation sous Vide [40].

## IV. CELLULOSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE PAR OXYDATION TEMPO

### IV.1. Cellulose

#### IV.1.1. Généralités

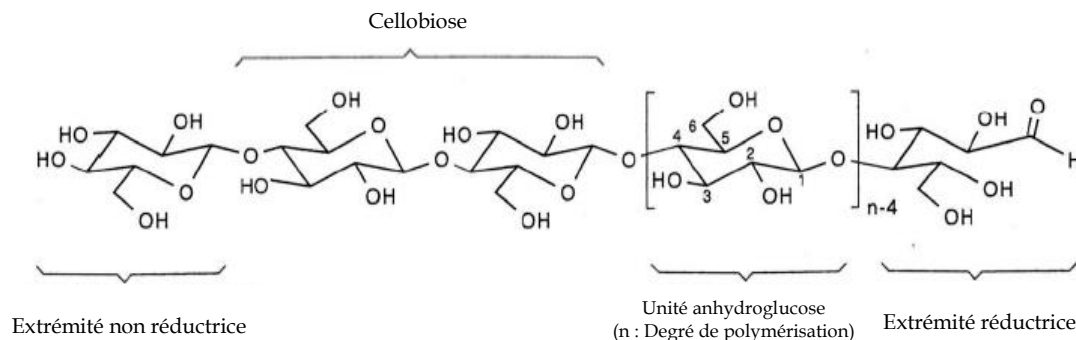
La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  tonnes [41]. Les molécules de cellulose sont présentes dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des

proportions très variables. Ce polysaccharide est également bio-synthétisé selon un processus différent par une bactérie : *acetobacter xylinum* [41]. On trouve aussi de la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues comme la *valonia ventricosa* [41].

## IV.1.2. Structure

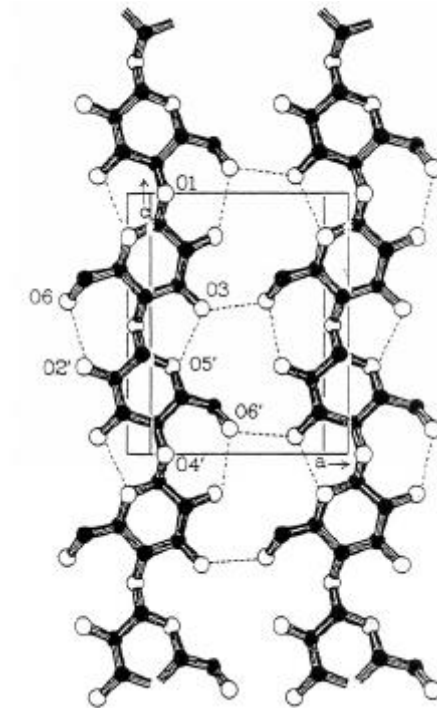
### IV.1.2.1. Structure chimique

Le nom cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre « ose » issu de cellules. La cellulose a été isolée pour la première fois en 1838 par le français Anselme Payen qui lui donna également son nom [42]. Ce n'est que 50 ans plus tard, grâce aux travaux de Weillstater et Zechmeister [43] que sa formule chimique fut établie. La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'un assemblage de molécules de glucose-unité appelée D-glucopyranose (ou anhydroglucose)-réunies par des liaisons glucosidiques dites  $\beta$ -1,4. Les macromolécules de cellulose sont constituées de trois parties fondamentales schématisées sur la Figure I.5 :



**Figure I.5 :** Structure moléculaire de la cellulose [43].

La cellulose à l'état solide est un polymère semi-cristallin. En effet, les régions cristallines (où les molécules cellulosiques présentent un parallélisme quasi parfait) alternent avec des zones amorphes où le degré d'organisation est faible. En raison de la présence de nombreux groupements hydroxyles (-OH), la chaîne de cellulose a une grande tendance à former des ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires (Figure I.6) relient les atomes O6-H avec O2 et les atomes O3-H avec O5. Les liaisons intermoléculaires permettent de donner une forte cohésion entre les différentes chaînes de cellulose qui sont la plupart du temps orientées dans la même direction.



**Figure I.6 :** Interactions intra et intermoléculaires les plus probables de la cellulose par liaisons hydrogènes [43,44].

#### IV.1.2.2. Structure supramoléculaire

L'existence de nombreuses liaisons hydrogène intra/intermoléculaires est responsable de la formation de structures dites supramoléculaires. Cette structure naturelle de la cellulose consiste en des microfibrilles (composées de 30 à 40 chaînes de cellulose) [45], dont les agrégations forment des fibrilles puis des fibres rigides et résistantes qui apportent notamment la résistance aux végétaux (Figure I.7).

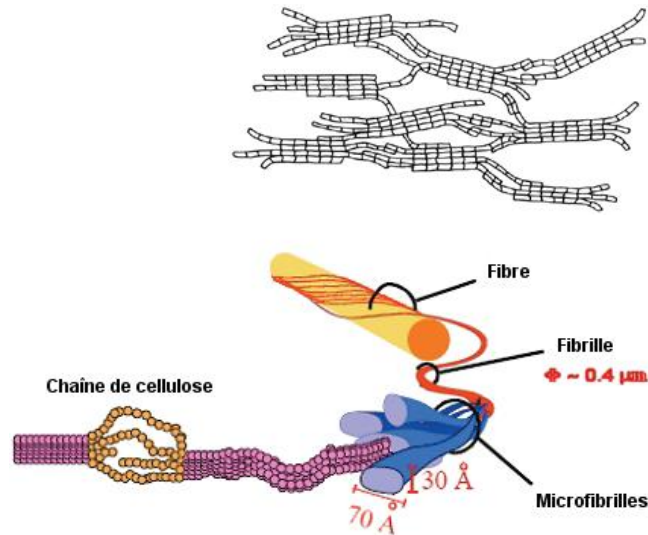


Figure I.7 : Structure fibrillaire des chaînes de cellulose [41].

### IV.1.3. Propriétés

#### IV.1.3.1. Propriétés chimiques

La cellulose, qui possède un caractère polaire dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles, aura de l'affinité uniquement pour les solvants ou liquides polaires [46]. Les réactions de la cellulose sont essentiellement celles caractéristiques des alcools.

D'une part, la cellulose étant une macromolécule, il y a souvent une gêne stérique entre les fonctions hydroxyles et les réactifs. D'autre part, l'existence de zones amorphes (facilement accessibles) et de zones cristallines (peu réactives) affecte grandement la réactivité. En conséquence, il est souvent nécessaire de soumettre la cellulose à un prétraitement afin de modifier sa structure cristalline et la rendre plus réactive. Les chaînes de cellulose peuvent également subir des hydrolyses acides (en présence des acides comme HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [46]. Ce processus donne lieu à un raccourcissement de la chaîne et la formation de fonctions réductrices.

#### IV.1.3.2. Propriétés structurales

La densité de la cellulose est classiquement comprise entre 1,50 et 1,55 g.cm<sup>-3</sup> (on atteint 1,63 g.cm<sup>-3</sup> pour la forme cristalline la plus compacte) [43]. Différents types de cellulose ont fait l'objet de caractérisations structurales plus approfondies afin de déterminer à la fois leur porosité mais également les surfaces d'échange développées. Ces résultats issus de la bibliographie sont résumés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés structurales de différentes chaînes cellulosiques.

Type	Surface Spécifique ( $S_{BET}$ ) en $m^2.g^{-1}$ [47]	Surface Spécifique (SAXS) en $m^2.g^{-1}$ [48,49]	Volume Poreux ( $V_{Hg}$ ) en $cm^3.g^{-1}$ [43]
Coton	0,60 - 0,72	5,3 - 6,0	0,132
Pulpe obtenue par le procédé sulfite	0,35	1,7 - 3,2	0,072
Poudre de cellulose	-	5,2	-
Poudre de cellulose mercérisée	-	15,8	-
Fibre de viscose	0,3 - 0,4	-	0,091

Ces valeurs obtenues sur différents types de cellulose permettent de mettre en évidence une porosité faible ainsi que des surfaces spécifiques basses. Ce constat est vrai à la fois pour la cellulose dans son état naturel (coton) ou bien après un traitement d'extraction (pulpe sulfite) que pour de la cellulose régénérée (fibre de viscose).

#### IV.1.3.3. Propriétés thermiques

Un récapitulatif de différentes propriétés thermiques de la cellulose est donné au Tableau I.4.

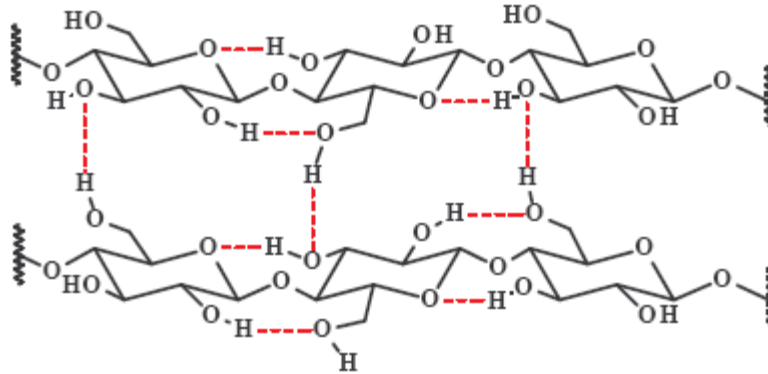
Tableau I.4 : Propriétés thermiques de la cellulose [43].

Propriété	Intervalle de valeurs
Température de début de dégradation ( $^{\circ}C$ )	200 - 250 $^{\circ}C$
Chaleur Spécifique $C_p$ ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )	1,32 à 1,78 (à 293 K)
Conductivité Thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	0,071 (coton)

La cellulose est considérée comme un polymère relativement stable thermiquement car elle conserve sa structure et ses propriétés mécaniques jusqu'à des températures de 200  $^{\circ}C$ . La cellulose ne possède pas de température de fusion (elle est non fusible). En revanche, elle est le siège de réactions de décomposition importantes pour des températures entre 250 et 350  $^{\circ}C$ .

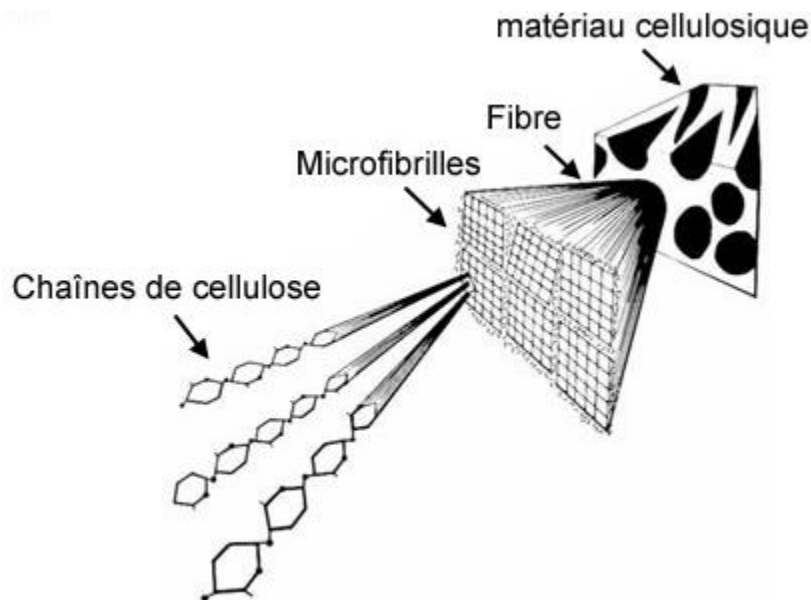
#### IV.1.4. Microfibrilles de cellulose

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes [50]. Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés que l'on appelle microfibrilles.



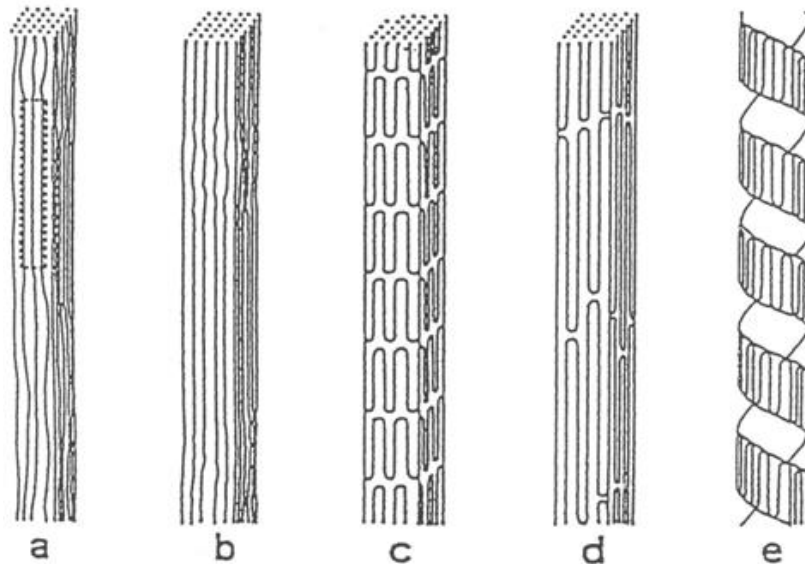
**Figure I.8 :** Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculeaires.

La hiérarchie de structure et l'organisation supramoléculaire de la cellulose sont schématisées dans la Figure I.9.



**Figure I.9 :** Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique, d'après Marchessault et Sundararajan [51].

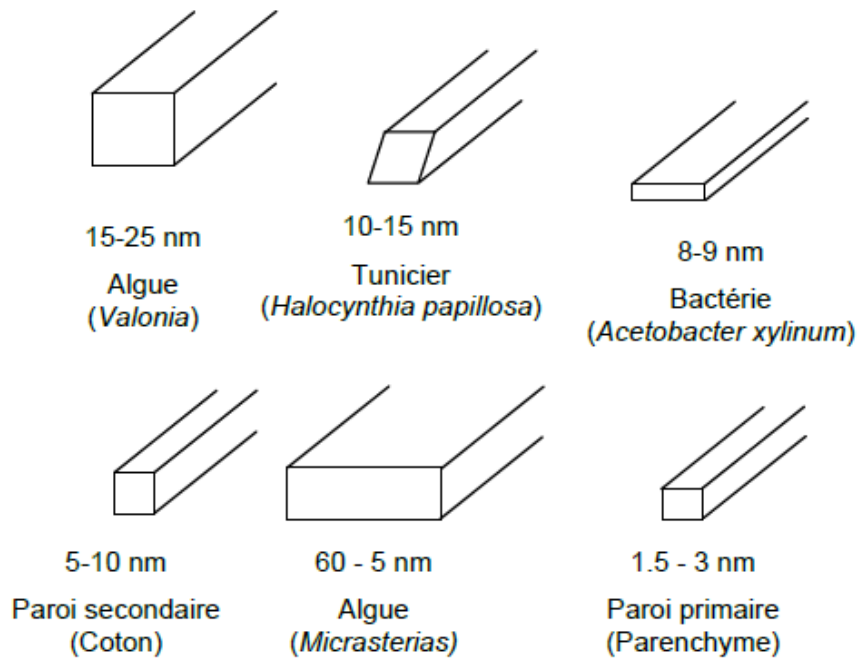
C'est au moyen de la microscopie électronique que fut établie la nature microfibrillaire de la cellulose [52,53]. Pour décrire l'arrangement des chaînes à l'intérieur des microfibrilles, plusieurs modèles ont été proposés comme le montre la Figure I.10. On peut les regrouper en deux catégories : les modèles à chaînes étirées [54,55] et les modèles à chaînes repliées [56,57,58].



**Figure I.10 :** Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille d'après Muggli et al. [59] et Mühlethaler [60]. Modèles à chaînes étirées : a) Frey-Wyssling [54] ; b) Hess et al. [55]. Modèles à chaînes repliées : c) Dolmetsch [56] ; d) Marx-Figini et Schultz [57] ; e) StJohn Manley [58].

Les microfibrilles présentent des largeurs, des longueurs, des formes et des cristallinités qui peuvent varier suivant l'origine de la cellulose comme l'ont montré des observations par microscopie électronique à transmission [61] mais dans tous les cas, elles sont toujours nettement plus longues que larges. Les caractéristiques morphologiques de microfibrilles de différentes origines sont représentées sur la Figure I.11.





**Figure I.11** : Morphologie des microfibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs.

L'accessibilité de la cellulose amorphe et des chaînes de surface à la modification chimique comme par exemple à l'oxydation-TEMPO peut également être utile pour la détermination de la taille des cristallites [62].

#### IV.1.5. Nanocristaux de cellulose

La liaison glycosidique  $\beta(1\rightarrow4)$  est particulièrement sensible à l'hydrolyse. Le mécanisme réactionnel de cette hydrolyse est schématisé sur la Figure I.12. On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison  $\beta(1,4)$ -glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [63].

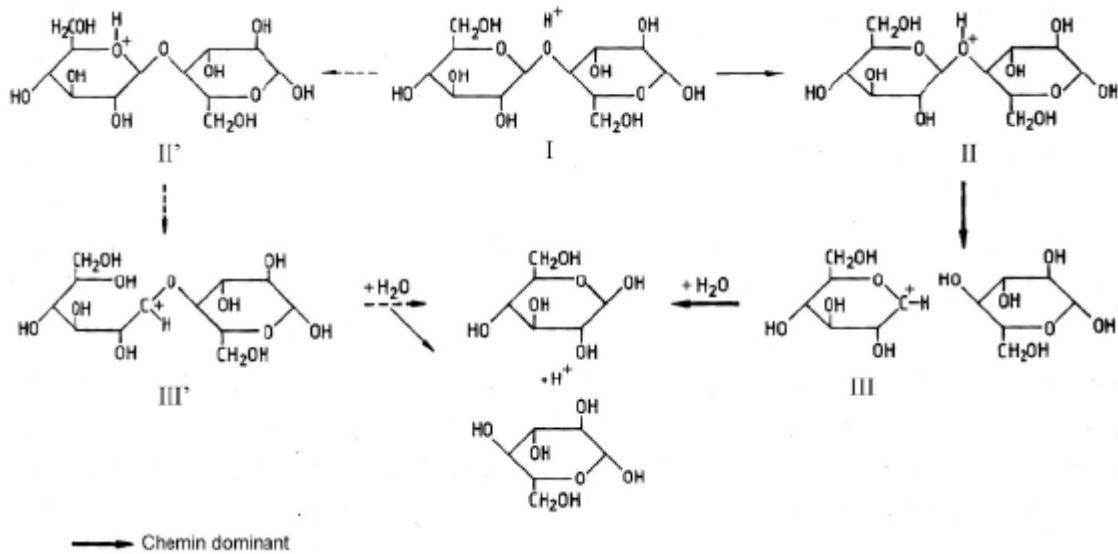


Figure I.12 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose.

L'importance de la dépolymérisation dépend de la force de l'acide, de sa concentration, de la température et de la durée de la réaction. L'acide attaque plus facilement les zones contenant des défauts de structure comme les torsades (Figure I.13).

Ainsi, par une hydrolyse douce et maîtrisée des microfibrilles, des microcristaux individuels allongés appelés nanocristaux de cellulose sont obtenus [64,65]. Ces derniers sont plus courts que les microfibrilles mais de même largeur [66].

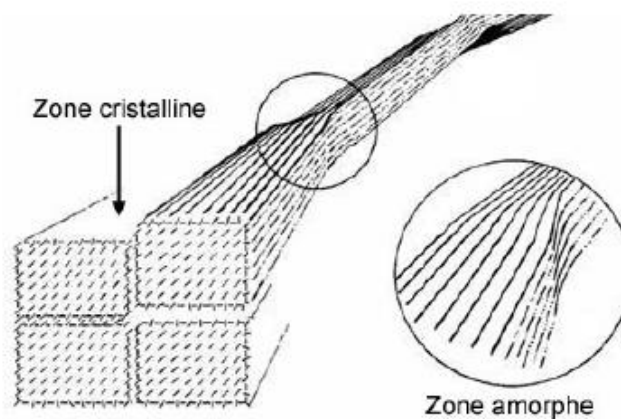


Figure I.13 : Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et désorganisées le long d'une microfibrille, d'après Rowland et Roberts [67].

Les microcristaux de cellulose peuvent être préparés à partir de plusieurs acides. Dans l'industrie, la cellulose microcristalline est préparée à partir de l'acide chlorhydrique mais l'acide le plus couramment utilisé en laboratoire est l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Il permet

d'obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables de microcristaux individuels [68,69]. En effet, le traitement à l'acide sulfurique permet d'introduire des groupes sulfates à la surface des cristaux. Ces charges négatives à la surface des cristaux induisent des forces de répulsion qui facilitent l'individualisation et la bonne dispersion des microcristaux dans un milieu aqueux. Ces suspensions sont stables et ne présentent aucune précipitation ou sédimentation.

Le Tableau I.5 rassemble les tailles mesurées des microcristaux issus de sources de cellulose les plus couramment employées, en indiquant la technique utilisée.

**Tableau I.5 :** Dimensions de nanocristaux de cellulose issus de différentes sources [70]

Source de cellulose	Technique	Longueur	Dimensions transverses
<b>coton</b>	MET	100-150 nm	5-10 nm
	MET	70-170 nm	7 nm
	DDL	225 nm	15 nm
	AFM	150-210 nm	5-11 nm
<b>bois</b>	MET	180 ± 75 nm	3,5 nm
	MET	100-200 nm	5 nm
	AFM	141 ± 6 nm	5,0 ± 0,3 nm
<b>tunicier</b>	MET	1 µm	10-20 nm
	MET	1-3 µm	15-30 nm
	SANS	-	8,8 x 18,2 nm <sup>2</sup>
	DDL	1,16 µm	16 nm
<b>bactérie</b>	MET	0,1 à 1-2 µm	10 x 50 nm <sup>2</sup>
<b>Valonia (algue)</b>	MET	> 1 µm	10 à 20 nm

## IV.2. Modification chimique de la cellulose

### IV.2.1. Généralités

La modification chimique de la cellulose n'est pas un problème nouveau. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert des réactions de chimie organique classique sur la cellulose [71,72].

Parmi les applications visées lors de la modification chimique des renforts celluloses, on peut citer l'effort porté sur la compatibilisation de la cellulose (hydrophile) avec des matrices apolaires (hydrophobes). En effet, une diminution de la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface du substrat cellulosique facilitera sa dispersion dans des substances ayant une énergie superficielle moins importante.

### IV.2.2. Oxydation des hydroxyles de cellulose

Diverses réactions chimiques avec les fonctions hydroxyle primaire des polysaccharides sont possibles : oxydation, estérification et éthérification. Nous nous sommes intéressés aux réactions d'oxydation et plus particulièrement aux réactions d'oxydation des fonctions hydroxyle primaire  $\text{CH}_2\text{OH}$  en position C6 de l'anhydroglucose.

L'oxydation sélective des fonctions hydroxyle primaire des polysaccharides donne naissance à des fonctions carboxylique chargées ( $\text{COO-Na}^+$ ) qui permettent de les disperser dans l'eau [72,73]. Par exemple, la présence de groupes carboxylique à la surface des microfibrilles de cellulose conduit à une bonne dispersion de celles-ci dans l'eau et à des niveaux de viscosité élevés.

### IV.2.3. Oxydation par le 2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)

#### IV.2.3.1. Le sel 1-oxo-2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)

Ce sel appelé TEMPO est formé in situ, il oxyde les alcools primaires et secondaires dans des conditions douces, catalytiques. Il est chimio- et régiosélectif. Il a l'avantage d'oxyder dans certaines conditions sélectivement un alcool primaire en présence d'un alcool secondaire et permet d'obtenir l'aldéhyde sans sur-oxydation en acide carboxylique, ou d'obtenir directement l'acide à partir des alcools primaires.

Parmi les divers oxydants secondaires utilisés, le système hypochlorite de sodium/bromure de sodium avec le radical TEMPO (1) reste le plus intéressant actuellement

[74,75,76,77,78,79,80,81]. L'ion hypobromite est beaucoup plus réactif que l'ion hypochlorite et permet ainsi la régénération rapide de l'ion oxoammonium (2), d'où l'introduction du bromure de sodium (Figure I.14).

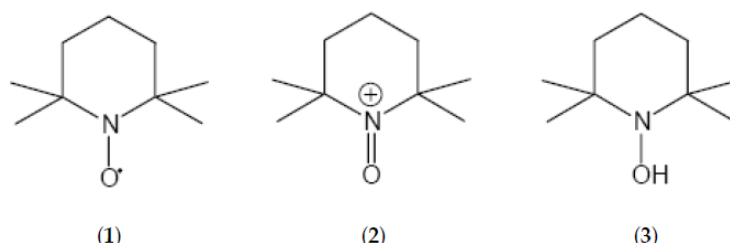


Figure I.14 : Oxydo-réduction du radical nitroxyde TEMPO.

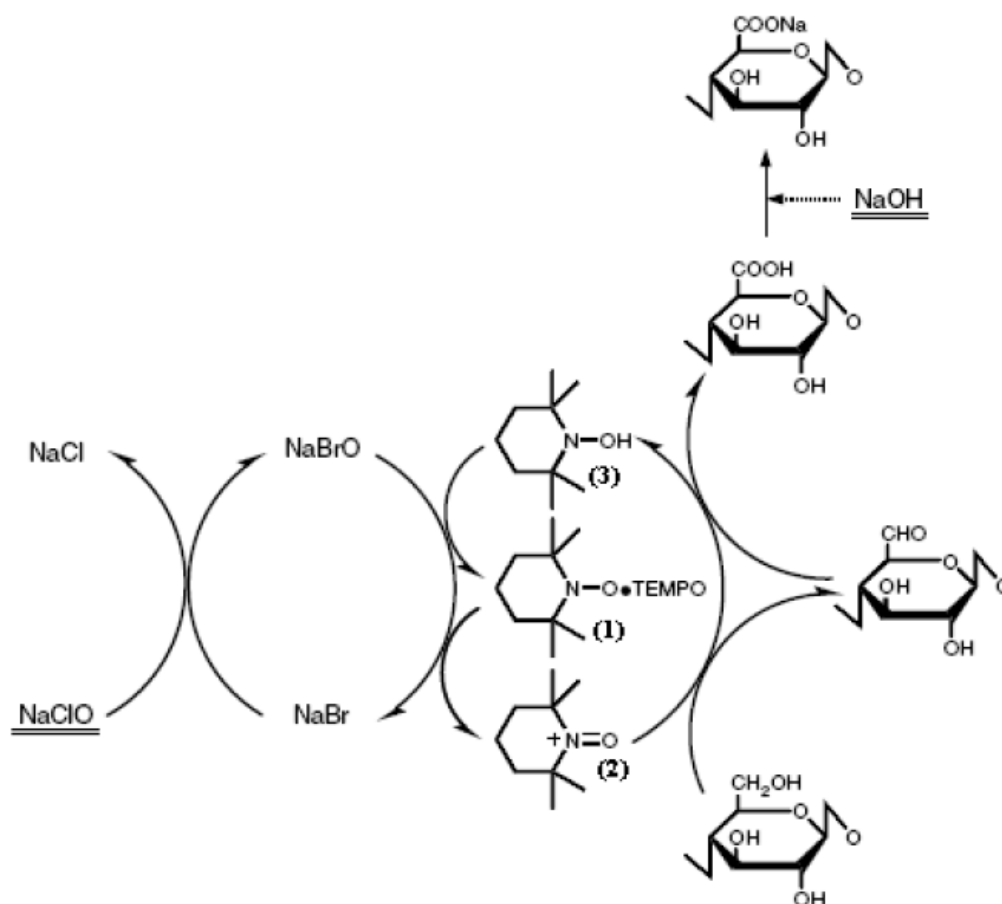
#### IV.2.3.2.Principe d'oxydation TEMPO

Plusieurs travaux de recherche décrivent le développement de cette méthode d'oxydation pour les polysaccharides insolubles dans l'eau tels que la cellulose et la chitine [82,83,84,85]. Elle a été aussi adoptée par des polysaccharides solubles dans l'eau [86,87]. Le principe consiste à employer le système TEMPO/NaOCl/NaBr qui oxyde sélectivement les fonctions alcools en position C6 de l'anhydroglucose. Le bromure de sodium joue le rôle d'auxiliaire pour régénérer l'oxydant qui est l'ion oxoammonium, lui-même régénéré par l'hypochlorite de sodium [88].

Le pH optimum pour réaliser cette réaction est pH=10 [85,86,89]. Si le pH est inférieur à 9, des réactions secondaires apparaissent telles que l'oxydation des alcools secondaires [86,88]. La réaction d'oxydation des alcools primaires correspond à une  $\beta$ -élimination qui est favorisée par la présence de l'ion hypobromite de sodium dans le milieu réactionnel [90]. Cependant, si le milieu est fortement alcalin (pH supérieur ou égal à 11), la dépolymérisation du polysaccharide devient inévitable [91].

#### IV.2.3.3.Mécanisme réactionnel

Dans ce type d'oxydation, le véritable oxydant est en fait l'ion oxoammonium (2) qui est obtenu à partir du radical TEMPO (1). Le mécanisme de l'étape d'oxydation de l'alcool par l'ion oxoammonium est encore mal élucidé. Certains auteurs suggèrent la formation d'un intermédiaire de type carbocation, alors que la plupart retiennent plutôt la formation d'un état de transition cyclique. Le cycle réactionnel adopté pour l'oxydation des alcools primaires est schématisé sur la Figure I.15.



**Figure I.15** : Schéma générique d'oxydation par TEMPO de la cellulose.

L'hypochlorite de sodium  $\text{NaOCl}$  oxyde le bromure de sodium pour donner l'hypobromite de sodium  $\text{NaOBr}$  qui oxyde par la suite le radical TEMPO (1) en son ion oxoammonium (2). Ce dernier oxyde à son tour l'hydroxyle primaire en aldéhyde en libérant une molécule d'hydroxylamine (3) qui est immédiatement transformée en radical (1) (Fig. I.14, I.15) [92,88]. Les mêmes étapes se répètent pour oxyder les aldéhydes formés en acides carboxyliques. Ainsi deux équivalents d'hypochlorite de sodium sont nécessaires pour former une fonction acide carboxylique.

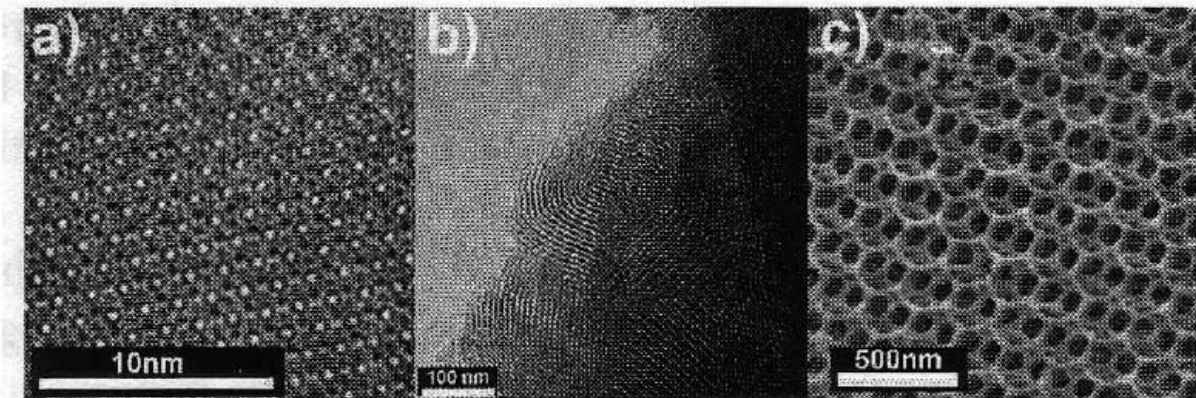
## V.ZEOLITHES

### V.1. Les matériaux poreux

#### V.1.1. Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante, il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont de ce fait métastables.

Les matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [93]. On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux. Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la Figure I.16.

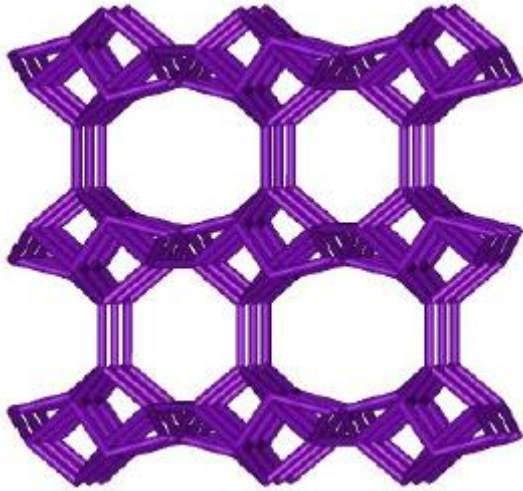


**Figure I.16** : Vues de microscopie électronique de la surface poreuse de trois types de silices : a) un matériau microporeux : une zéolithe Y. b) un matériau mésoporeux et c) un matériau macroporeux [94].

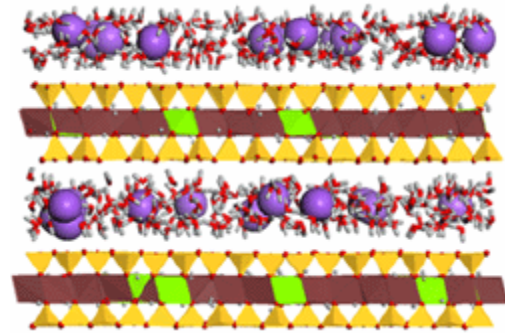
Les trois cas présentés sur cette figure sont des matériaux ordonnés. Ce n'est pas toujours le cas. On peut distinguer trois types de matériaux poreux (Figure I.17) :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (Metal Organic Framework) dont la taille et la forme des pores sont contrôlées.
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone.

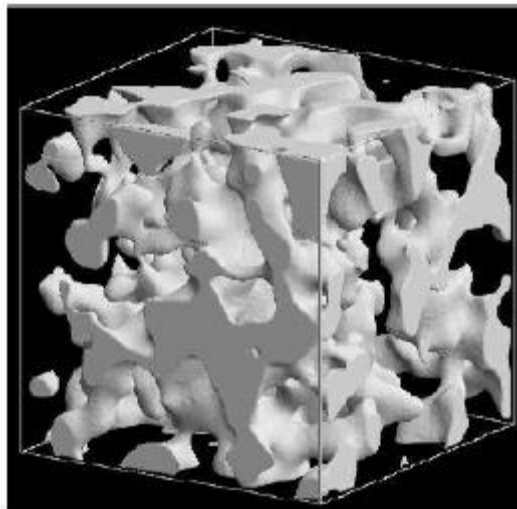
- les matériaux amorphes (les plus nombreux), comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les verres de vycor, les aérogels et les xérogels dont la distribution des tailles des pores est très large, et la forme des pores est très irrégulière.



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

**Figure I.17** : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes.

### V.1.2. Applications des matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes. Nous pouvons citer quelques-unes des applications les plus courantes :



- les zéolithes peuvent agir comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions. Elles servent aussi pour sécher les gaz réfrigérants, retenir les gaz polluants de l'atmosphère comme le SO<sub>2</sub>, séparer des hydrocarbures, récupérer les ions radioactifs des eaux polluées. Les zéolithes chimiquement activées présentent une forte acidité de Brönsted.

- les matériaux mésoporeux ont des applications en catalyse, revêtements diélectriques, et en tant que tamis moléculaires.

Ces matériaux possèdent donc tous des propriétés d'adsorption aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels.

### **V.1.3. Adsorption dans ces matériaux**

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux interviennent dans toutes les applications de ces matériaux. Ces phénomènes d'adsorption sont caractérisés expérimentalement par la mesure des isothermes d'adsorption. Ces isothermes représentent la quantité de molécules adsorbées dans le matériau en fonction de la pression de gaz ou de liquide extérieur. On parle d'adsorption lorsque l'on remplit le matériau initialement vide, et de désorption lorsque l'on vide le matériau initialement plein. L'allure de l'isotherme est liée au mécanisme d'adsorption.

IUPAC classe les isothermes en six types différents. Ces derniers sont liés à des interactions et des types de porosité différente. L'isotherme que l'on observe le plus couramment dans le cas des zéolithes c'est l'isotherme de type I qui ne contient que des micropores, ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux zéolithiques. De par leur cristallinité et porosité, ces matériaux possèdent des propriétés d'adsorption particulières et relativement bien caractérisées. Cela leur confère des potentialités intéressantes.

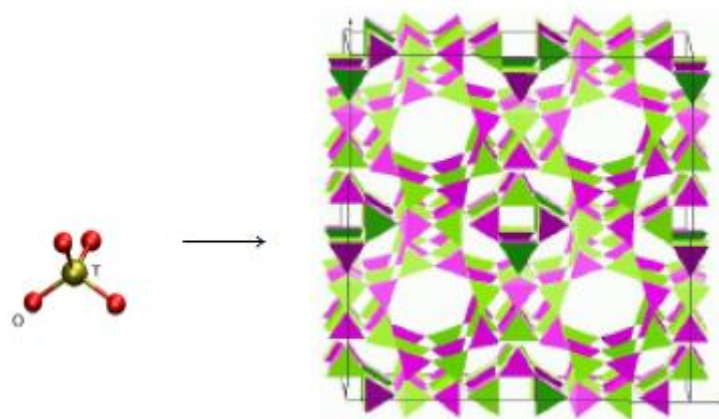
## **V.2. Les zéolithes**

### **V.2.1. Structure**

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates poreux cristallins. Le terme zéolithe a été introduit par Cronstedt qui les a découvertes en 1756. Elles appartiennent à la catégorie des solides nanoporeux (taille de pore < 50 nm). La structure

crystalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres  $TO_4$  (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (Figure I.18). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. Les pores peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non. L'International Zeolite Association attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, FAU, MFI [95]...

La composition chimique du matériau peut varier. La composition générale d'une zéolithe est  $M_{x/m}Al_xSi_{1-x}O_2$ . La plupart des zéolithes, très hydrophiles, contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport  $\infty$  (matériau purement silicé) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extra-charpente. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Les matériaux naturels contiennent souvent un mélange de cations. On étend souvent le terme de zéolithe à des matériaux contenant d'autres atomes dans la charpente que les atomes d'aluminium et de silicium.



**Figure I.18** : Représentation schématique de la structure des zéolithes. Les zéolithes sont constituées d'un arrangement régulier de tétraèdres de  $[SiO_4]$ . L'arrangement de ces tétraèdres crée un volume poreux dans la structure.

## V.2.2. Applications

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existantes, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an [94]. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur et elles présentent aussi une activité antibactérienne intéressante.

### V.2.2.1. Echange ionique

Les cations extra-charpentes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible. La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adoucissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) [94].

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides via des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène [94].

### V.2.2.2. Séparation et stockage

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du  $\text{CO}_2$  libéré lors de la production de ciment [94].

### V.2.2.3. Catalyse

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre.

L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption.

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange [94].

## VI. AEROGELS

### VI.1. Introduction

Les aérogels appartiennent à la famille des matériaux nanostructurés en volume [96,97]. Ils sont synthétisés par voie chimique via la technique sol-gel qui appartient à la « chimie douce ». L'objectif de ce paragraphe est de décrire les étapes principales permettant de synthétiser ce type de solides nanostructurés et de donner les principales définitions et grandeurs caractéristiques qui seront utilisées dans la thèse. Il s'agit également de présenter les principaux aérogels et leurs procédés d'élaboration et caractérisation afin de pouvoir évaluer et situer convenablement les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

### VI.2. Synthèse sol-gel et séchage

On doit à Kislter [98] dès 1932, l'élaboration des premières structures poreuses de ce type. A l'époque, il mena de nombreuses synthèses en phase aqueuse avec des compositions très variées (aussi bien inorganiques qu'organiques) suivies d'un séchage en conditions supercritiques. Aujourd'hui encore, l'élaboration des aérogels nécessite plusieurs étapes similaires incontournables : synthèse sol-gel, vieillissement et séchage. Malgré la grande diversité des systèmes chimiques développés, les matériaux résultants présentent une structure similaire.

#### VI.2.1. Structure et propriétés des aérogels

On peut définir un aérogel comme un gel dont le liquide (ou solvant) contenu dans les interstices des parties solides a été remplacé par de l'air sans modification préjudiciable de la structure. Le réseau liquide du gel a donc été transformé en un réseau de pores [99]. Les

aérogels sont généralement des matériaux ultra-poreux avec des densités très faibles. Dans un aérogel, la texture de la phase solide est issue de l'agencement en trois dimensions de particules nanométriques, amorphes, considérées « idéalement » comme sphériques et « soudées » entre elles grâce à des liaisons chimiques covalentes (Figure I.19).

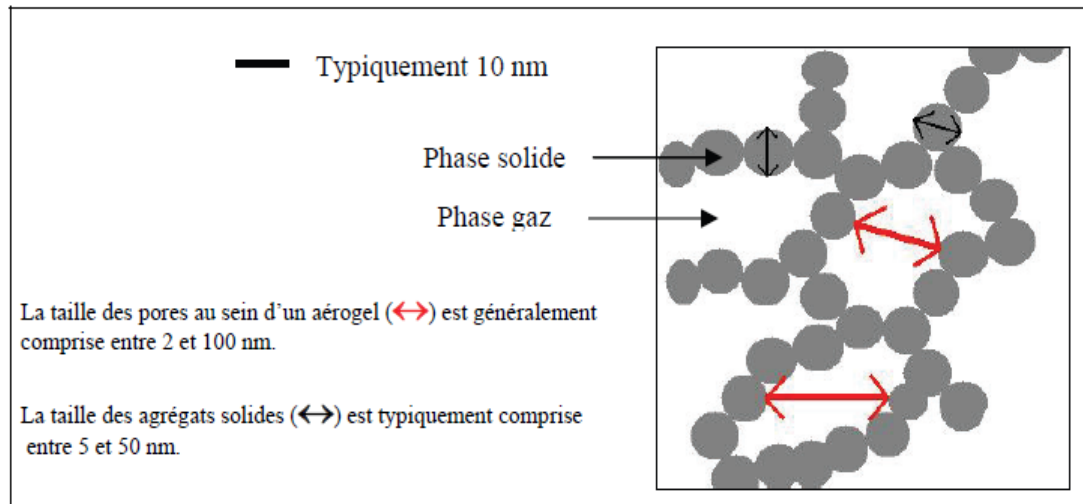


Figure I.19 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel.

Il existe plusieurs types d'aérogels de natures chimiques différentes, mais ils se définissent tous schématiquement par des dimensions caractéristiques (taille des pores et taille des particules solides) inférieures à 100 nm et par une porosité  $\varepsilon$  (i.e. ratio entre le volume d'air dans le matériau et le volume du matériau) élevée. Ils sont donc des matériaux nanostructurés en volume. Le terme aérogel est classiquement employé pour un gel séché par extraction du solvant interstitiel à l'aide d'un fluide supercritique (en général le  $\text{CO}_2$ ).

Plusieurs caractéristiques permettent de définir la texture (solide et poreuse) des aérogels. Elles seront définies dans cette partie et réutilisées par la suite.

- **Densité et porosité**

La densité des aérogels peut varier entre 0,003 et 0,9  $\text{g}/\text{cm}^3$  [96,97]. Cette densité dite apparente sera notée  $\rho_b$  [100]. Le volume spécifique total d'un aérogel noté  $V_{ST}$  (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) est défini par:

$$V_{ST} = 1/\rho_b \quad \text{Eq I-9}$$

La densité du squelette solide, encore notée  $\rho_s$ , est généralement déterminée par pycnométrie à l'hélium [100,101]. Le volume spécifique du squelette solide noté  $V_{SS}$  (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) est défini par :

$$V_{SS} = 1/\rho_s \quad \text{Eq I-10}$$

On peut ensuite calculer le volume spécifique poreux  $V_{SP}$  (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) qui se définit comme la différence entre le volume spécifique total ( $V_{ST}$ ) et le volume spécifique du squelette solide ( $V_{SS}$ ).

$$V_{SP} = 1/\rho_b - 1/\rho_s \quad \text{Eq I-11}$$

La porosité  $\varepsilon$  de l'aérogel se définit alors comme le rapport du volume spécifique poreux ( $V_{SP}$ ) sur le volume spécifique total ( $V_{ST}$ ):

$$\varepsilon = 1 - \rho_b/\rho_s \quad \text{Eq I-12}$$

- **Distribution de tailles de pores**

Tout d'abord, il convient de rappeler brièvement la nomenclature officielle de l'IUPAC [100] qui sera utilisée dans la suite de cette étude pour définir la porosité :

- Macropores : pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.
- Mésopores : pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.
- Micropores : pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

Les aérogels sont des matériaux ultraporeux si l'on regarde leur volume total de pores. Si on s'intéresse à la taille des pores, ils ont classiquement des diamètres inférieurs à 50 nm. Il s'agit donc de matériaux mésoporeux et microporeux. Par ailleurs, la technique d'adsorption-désorption d'azote peut théoriquement permettre d'évaluer une DTP (distribution de taille de pores) (Figure I.20). La distribution étant calculée dans ce cas à partir de la loi de Kelvin [102] qui relie la pression relative en azote au rayon de pore. Le domaine des pressions relatives utilisé pour étudier les mésopores est généralement compris entre 0,8 et 1 ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP). Un modèle classique d'estimation de la DTP par adsorption d'azote pour les mésopores a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (BJH) [103].

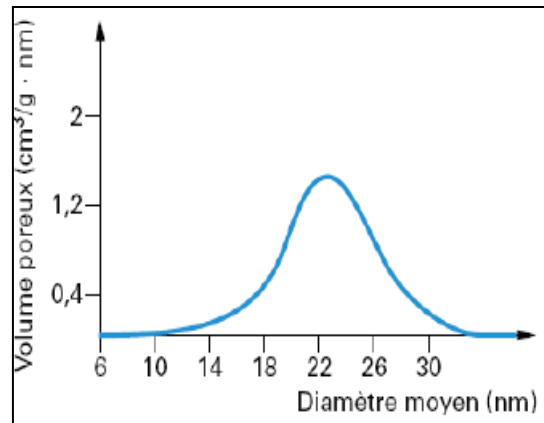


Figure I.20 : Allure typique d'une DTP d'un aérogel de silice [97].

Les diamètres des micropores, inférieurs à 2 nanomètres sont souvent de l'ordre de la taille des molécules d'azote. La loi de Kelvin basée sur le remplissage en multicouches n'est donc plus applicable. Dans ce cas, on peut estimer les volumes microporeux à l'aide d'un modèle tel que celui de Dubinin Radushkevich [104].

En pratique, l'adsorption d'azote ne permet que très rarement de caractériser la totalité du volume poreux des aérogels. D'une part, elle se restreint souvent aux pores strictement inférieurs à 50 nm en diamètre, donc n'est pas satisfaisante pour des matériaux présentant une fraction non négligeable de macropores. D'autre part, dans le cas spécifique des aérogels, il a été observé que le volume adsorbé total est très souvent nettement inférieur à celui calculé à partir des densités apparentes et de la densité du squelette ( $V_{SP}$ ). Ce désaccord est à ce jour essentiellement corrélé à l'élasticité de l'aérogel.

- **Surface Spécifique**

Les aérogels étant des matériaux nanostructurés, ils présentent un rapport surface/volume très élevé. Les surfaces spécifiques développées sont de plusieurs centaines de mètres carrés (typiquement entre 100 et 1000 m<sup>2</sup>/g pour les aérogels de silice). La densification due au séchage n'affecte que très peu les surfaces développées. En revanche, celles-ci sont directement liées aux phénomènes d'agrégation régissant la phase de gélification.

La détermination de la surface spécifique s'effectue à partir du volume d'azote adsorbé en surface [105]. Cette expérience est menée de manière isotherme à 77 K, le volume adsorbé est mesuré en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ) en azote. La surface spécifique est classiquement calculée à partir des valeurs des volumes de gaz adsorbés dans le domaine de pression relative comprise entre 0 et 0,3. Le modèle usuellement utilisé pour sa

détermination a été développé par Brunauer, Emmett et Teller [106]. Cette surface « calculée » est appelée (et notée)  $S_{\text{BET}}$ .

### VI.2.2. Elaboration du réseau nanostructuré par voie sol-gel

La technique sol-gel [107] permet d'assembler grâce à des réactions chimiques, se déroulant à température ambiante et en solution, des molécules entre elles afin de mettre en place un squelette solide finement structuré. Il s'agit d'une agrégation qui s'opère à l'échelle nanométrique. C'est la première étape intervenant dans l'élaboration d'un aérogel. Elle a un impact fondamental sur la structure solide finale. En effet, c'est au cours de cette phase, appelée gélification, que le réseau solide s'organise. Les propriétés finales de l'aérogel résultant du séchage d'un gel sont donc largement dépendantes de cette étape. De manière générale, les gels sont obtenus grâce à des réactions chimiques qui s'effectuent en phase liquide en présence des précurseurs (inorganiques ou organiques). A l'aide d'un réactif, et grâce à l'activation par un catalyseur, ils réagissent entre eux pour constituer une structure solide (colloïdale ou polymérique) qui s'organisera à terme en un réseau nanostructuré. On peut représenter le processus chimique sol-gel à l'aide du schéma en Figure I.21.



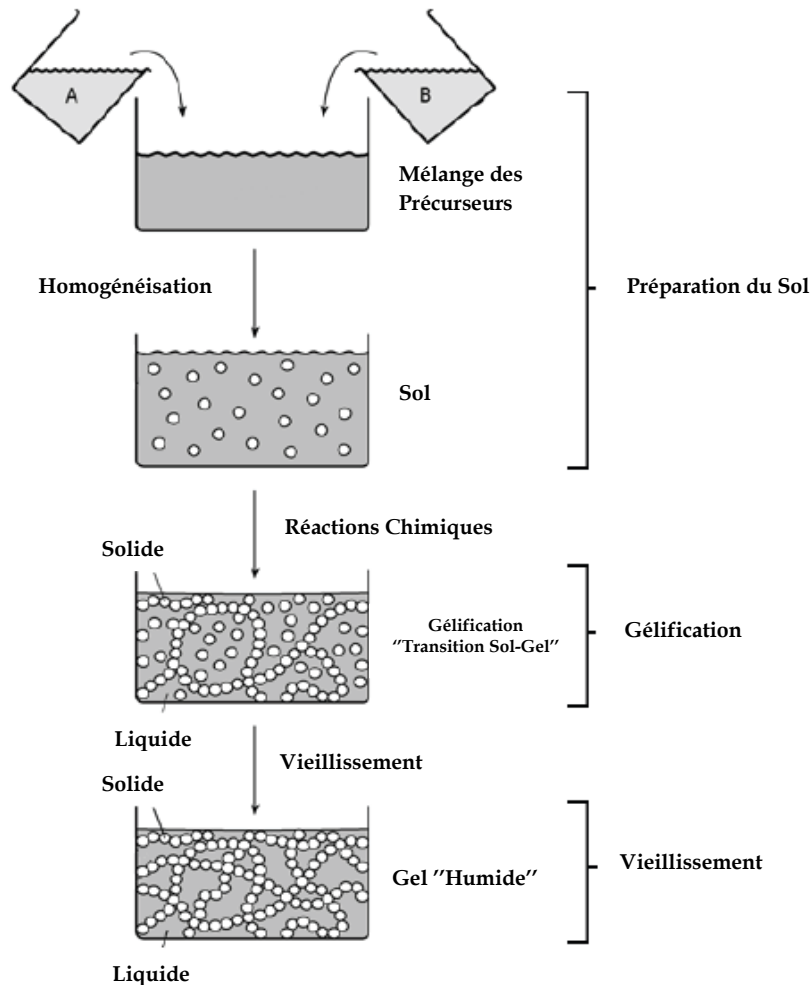


Figure I.21 : Schématisation du protocole sol-gel [107].

Ce processus peut se décomposer en 3 phases importantes. La première phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les réactifs et le catalyseur entre eux. Dans une seconde phase, le réseau nanostructuré s'organise. On peut définir la gélification comme le processus qui fait apparaître au sein d'une solution (le sol) une phase solide qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [99]. Le temps de gélification est noté  $t_g$ . Il correspond à la durée entre le mélange de tous les réactifs et la prise du gel. On appelle transition sol-gel, le passage du sol (phase liquide) à un état de gel (liquide prisonnier dans un réseau solide). Cette transition peut être caractérisée de façon précise à l'aide d'une mesure rhéologique [108]. En pratique, on considère souvent qu'elle intervient lorsque la surface du sol est figée c'est-à-dire lorsque le liquide ne s'écoule plus lors d'un retournement [109], ce qui correspond à une brusque augmentation de la viscosité.

### VI.2.3. Séchage

Les gels nanostructurés se présentent sous la forme d'un réseau solide tridimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. La problématique de la phase de séchage consiste à extraire ce solvant afin de le remplacer par de l'air sans modifier la porosité nanostructurée des gels, alors une méthode d'extraction du solvant spécifique est nécessaire : extraction par fluide supercritique ou extraction par lyophilisation.

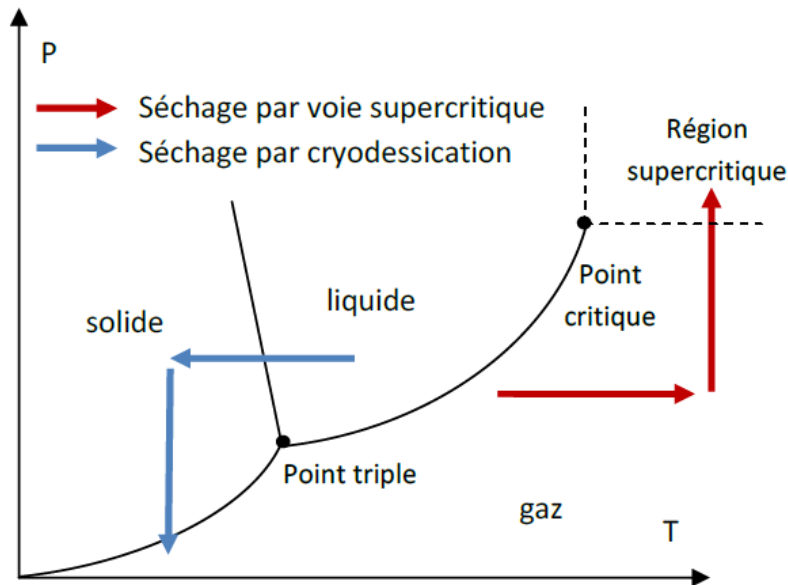
#### VI.2.3.1. Séchage par lyophilisation

L'extraction d'un solvant par lyophilisation (cryodessiccation) s'effectue par un refroidissement préalable qui transforme le liquide, essentiellement de l'eau ou de l'alcool (méthanol ou éthanol), en un cristal et est suivie d'une sublimation. Pour cela, le gel figé est placé dans une enceinte à température et pression suffisamment basses, c'est-à-dire à une température inférieure au point triple R et une pression correspondante inférieure à la droite de condensation (Figure I.22).

Cependant, le réseau solide peut être endommagé par la nucléation et le développement des cristaux de solvant lors du refroidissement du gel, ce qui produit des pores très larges [110]. Pour atténuer ce phénomène, le gel du solvant doit se faire le plus rapidement possible, c'est pourquoi le gel est parfois immergé dans l'azote liquide [111]. Il est important que le solvant ait un faible coefficient d'expansion ainsi qu'une pression de sublimation la plus haute possible. Malgré tout, cette méthode de séchage n'est pas adaptée aux gels fragiles, et seuls des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur ont pu être obtenus [112], c'est pourquoi elle est principalement utilisée pour des aérogels organiques.

#### VI.2.3.2. Séchage par fluide supercritique

Afin d'éliminer l'effet de la tension superficielle, Kistler a exposé le principe du séchage supercritique [98]. Cela consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant à contourner le point critique qui limite la courbe de vaporisation (Figure I.22). Au-delà de ce point, les états liquide et vapeur ne sont plus discernables : on parle de fluide supercritique. Pour un liquide, l'énergie interfaciale diminue lorsque la température et la pression augmentent et s'annule lorsque le point critique est dépassé. Les forces capillaires sont alors inexistantes et la fine texture des gels ne sera pas modifiée par l'opération de séchage.



**Figure I.22 :** Principe du séchage par voie supercritique et par voie de lyophilisation à travers le diagramme des phases d'un composé arbitraire.

Les fluides utilisés pour le séchage supercritique sont ceux qui possèdent une température et une pression critique peu élevées. Le fluide le plus commun est le CO<sub>2</sub> ( $T_c=31,4^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7,4\text{ MPa}$ ). Il présente en effet de nombreux avantages : température critique faible, faible coût, grande inertie chimique, faible viscosité.

Les solvants organiques à faible masse molaire, essentiellement des alcools légers comme le méthanol et l'éthanol, sont utilisés comme solvant pour leur faible pression et température critiques. L'eau n'est pas préconisée à cause de ses pression et températures critiques élevées, les conditions extrêmes nécessaires au séchage risquant d'endommager la structure solide du gel.

### VI.3. Les aérogels inorganiques

Les gels minéraux ont fait l'objet de nombreuses études depuis le développement récent des procédés sol-gel [113]. Ils sont tous obtenus par des réactions en phase liquide à partir d'un précurseur ionique ou covalent (le plus souvent un oxyde métallique). La gélification est gouvernée en général par deux réactions principales : l'hydrolyse et la polycondensation [114]. Les aérogels de silice sont issus du séchage de gels de silice obtenus par cette voie. Ils sont considérés comme les aérogels inorganiques de référence. De très nombreuses études ont été menées à ce jour sur leur élaboration et sur l'optimisation de leurs propriétés. Ils sont déjà utilisés dans de nombreuses niches applicatives (super-isolation

thermique ou capture de particules dans le domaine aérospatial par exemple). On est aujourd'hui au stade préindustriel de leur production [115,116].

### VI.3.1. Propriétés structurales

Parmi les matériaux de type aérogels, ceux de silice sont les plus connus et ont fait l'objet de nombreuses caractérisations structurales et applicatives (notamment thermiques). Le Tableau I.6 résume les principales propriétés de ces matériaux nanostructurés. Elles dépendent grandement des conditions d'élaboration (intervalles de valeurs).

Tableau I.6 : Propriétés structurales des aérogels de silice [96,97,117,118,119,120,121].

Propriétés	Valeurs	Remarques
Aspect	transparent	Très fragile
Densité ( $\rho_b$ )	0,003 à 0,5 g.cm <sup>-3</sup>	Dépend des conditions de synthèse. Silice vitreuse à 2,2 g.cm <sup>-3</sup>
Diamètre des pores	10 à 40 nm	Dépend des conditions de synthèse mais distribution poreuse assez large
Diamètre des particules	1 à 300 nm	Dépend des conditions de synthèse
Volume spécifique poreux	1 à 7 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Dépend des conditions de synthèse
Surface spécifique ( $S_{BET}$ )	300 à 1200 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Dépend principalement de la taille des particules donc des conditions de synthèse
Module de Young (E)	0,01 à 100 MPa	En général autour de 1 MPa
Perméabilité	10-100 nm <sup>2</sup>	Valeur faible due au réseau nanoporeux

### VI.3.2. Applications

En faisant varier le procédé d'élaboration de l'aérogel de silice, il est possible de faire varier les propriétés physiques (thermiques, optiques, acoustiques, mécaniques...) en fonction de l'application envisagée. Dans le tableau suivant a été reportée une liste non exhaustive des principales applications potentielles en fonction des propriétés de l'aérogel.

Tableau I.7 : Quelques applications des aérogels de silice en fonction de leurs propriétés physiques [122]

Propriétés	Caractéristiques	Applications
<b>Thermiques</b>	faible conductivité thermique	Isolation thermique des enveloppes (opaques et transparentes) Réservoir cryogénique
<b>Optiques</b>	bonne transparence	Isolation thermique transparente Détecteur de Cerenkov Guide d'onde optique, ...
<b>Acoustiques</b>	faible vitesse du son	Adaptation d'impédance acoustique pour les dispositifs ultrasoniques Absorbant phonique (chambre anéchoïde)
<b>Mécaniques</b>	élasticité élevée	Absorbeur d'énergie Capture de particules à haute vitesse (navette spatiale stardust)
<b>Structurales</b>	grande surface spécifique grand volume poreux	Catalyse, filtre, confinement de déchets radioactifs

Pour les applications dans le domaine de l'isolation thermique transparente, les propriétés recherchées sont essentiellement les propriétés thermiques et optiques.

La conductivité thermique des aérogels de silice peut atteindre des valeurs extrêmement faibles ( $< 15 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans les conditions normales de pression et de température [123]). Par comparaison avec la conductivité thermique de l'air « libre » ( $\sim 25.10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), les aérogels de silice sont classés comme des super-isolants thermiques. Ces faibles valeurs résultent de la grande porosité des gels associée à la taille nanométrique des particules et des pores.

En effet, trois phénomènes peuvent contribuer aux transferts de chaleur : la conduction, la convection et le rayonnement. Dans les aérogels, les phénomènes de transfert thermique conductif font intervenir la phase solide (squelette de silice) et la phase gaz (air contenu dans les pores). La conductivité thermique de l'air est très faible par rapport à celle de la phase solide ( $\lambda_{\text{air}} \sim 25.10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  par comparaison avec  $\lambda_{\text{SiO}_2} \sim 1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à pression atmosphérique et température ambiante [124]).

En plus de la grande quantité d'air contenu dans les aérogels (en raison de leur grande porosité), celui-ci est confiné dans des pores de dimension caractéristique inférieure à celle de son libre parcours moyen ( $\sim 70$  nm à pression atmosphérique et température ambiante). Sa conductivité thermique apparente s'en trouve ainsi réduite. On parle de phénomène de raréfaction de gaz ou d'effet Knüdsen.

La conduction solide est également réduite dans les aérogels de silice. En effet, celle-ci s'effectue par l'intermédiaire des phonons (vibration moléculaire du matériau). En raison de la taille nanométrique des éléments constitutifs du squelette solide, ce type de conduction est entravé et est significativement réduite (jusqu'à deux à trois ordres de grandeurs) [125].

Dans un milieu aussi confiné que les aérogels de silice, les phénomènes de convection peuvent être négligés par rapport aux transferts par conduction [124].

A températures proches de la température ambiante, les phénomènes de transfert de chaleur par rayonnement sont faibles et peuvent également être négligés par rapport aux phénomènes conductifs [125]. Cependant, à températures plus élevées, la contribution radiative peut être significative et peut réduire considérablement les propriétés isolantes de l'aérogel.

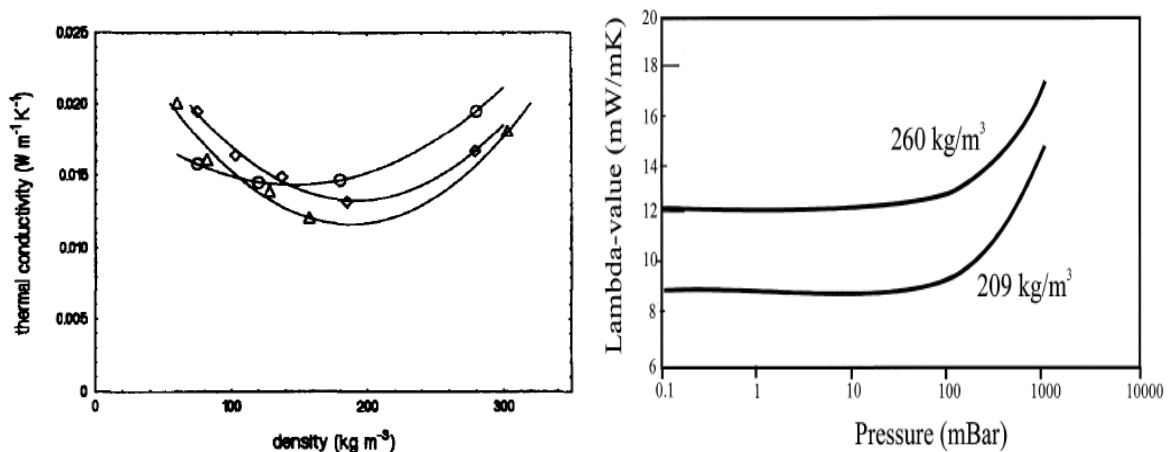
### VI.4. Les aérogels organiques

Le comportement mécanique des aérogels de silice est un frein à leur développement aussi bien du point de vue applicatif que du procédé d'élaboration. En effet, ils présentent des propriétés mécaniques relativement faibles. Cette fragilité les rend mal aisés à manipuler et à utiliser mais également à élaborer.

L'hybridation organique-inorganique peut s'avérer une voie fine permettant d'améliorer le compromis thermo-mécanique. Elle en est tout de même à ses débuts et ne peut représenter une solution à court terme. Parmi les autres possibilités, ressort très clairement le recours aux aérogels organiques. Dans les années 1990, de très nombreux travaux se sont attachés à développer des aérogels organiques pyrolysables issus de la chimie des thermodurcissables. Les matériaux phénoliques ont été les plus étudiés et parmi eux, les aérogels issus de la condensation du résorcinol et du formaldéhyde ([126] et [127]). Ces aérogels présentent des propriétés mécaniques remarquablement plus élevées que celles des aérogels de silice [128], tout en offrant la possibilité d'obtenir des conductivités thermiques très faibles (Figure I.24).

Les travaux sur ces matériaux n'ont pas été orientés vers la sphère de l'isolation thermique. Ils ont essentiellement visé à fournir des précurseurs organiques de nouveaux carbones nanostructurés. Vis-à-vis du marché de l'isolation thermique, ils ont notamment été considérés comme trop coûteux et utilisant des précurseurs toxiques trop dangereux.

A la fin des années 90, de nouvelles recherches ont vu le jour sur des aérogels de polyuréthane, cette fois dans l'optique affichée d'élaborer des super-isolants organiques [129,130]. Ces travaux associaient un grand industriel du polyuréthane (ICI) à des chercheurs français (Michel PERRUT et ses collaborateurs). Les résultats remarquables obtenus là aussi prouvaient que des conductivités aussi faibles que celles des aérogels de silice pouvaient être atteintes par voie organique (Figure I.24).



**Figure I.24 :** Evolution de la conductivité thermique d'aérogels organiques. A gauche, évolution de la conductivité d'aérogels RF avec leur masse volumique (en fonction du ratio R/C, rapport molaire entre le résorcinol et le catalyseur) [131]. A droite, évolution de la conductivité d'aérogels de polyuréthane avec le niveau de vide partiel dans leur porosité [132].

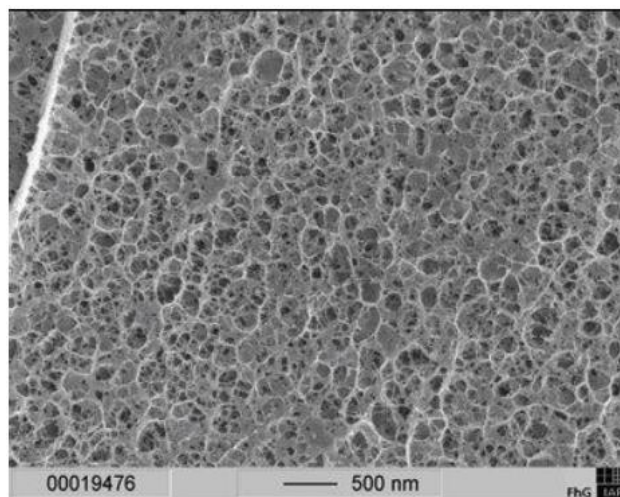
Les aérogels de polyuréthane permettent d'entrevoir une première réponse au questionnement initial sur l'obtention de matériaux nanostructurés légers présentant un meilleur compromis thermo-mécanique que les aérogels de silice. Ils sont mécaniquement plus forts que les aérogels de silice mais leur conductivité thermique doit encore décroître.

Néanmoins, il est frappant de constater qu'aucun de ces matériaux n'est directement ou indirectement issu de la biomasse. Le constat peut même être élargi aux silices : pour l'heure, il n'existe pas de super-isolants thermiques écologiques. Les produits verts mis sur le marché témoignent clairement que les premiers développements dans ce domaine n'ont toujours pas permis d'atteindre des conductivités inférieures à  $0,032 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  aussi bien

pour les filières animale (laine de mouton, ...) que végétale (laine de chanvre, laine de lin, liège expansé, ouate de cellulose, ...). Les matériaux actuels se situent en moyenne entre 0,035 et 0,045  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , donc légèrement au-dessus des isolants les plus usités dans le domaine du bâtiment (principalement, laine de verre et mousses organiques phénoliques ou uréthanes). Il y a donc un vrai besoin dans ce secteur.

C'est notamment dans cette optique qu'on a vu émerger ces dernières années des travaux sur les aérogels de cellulose. Il s'agit en fait de matériaux hautement macroporeux issus du séchage de gels physiques de cellulose. La régénération de la cellulose (sous diverses formes) dans différents solvants aboutit effectivement à des matériaux légers (quelques dizaines de  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) mais à des pores de l'ordre de plusieurs  $\mu\text{m}$  dans lesquels bien évidemment l'air n'est pas confiné [133,134,135,136].

Les seuls matériaux issus du séchage de gels physiques de cellulose présentant une structure interne relativement fine ont été obtenus à partir de gels de carbamates de cellulose [137]. Les pores demeurent tout de mêmes trop grands (quelques centaines de nm) pour une application dans le domaine de l'isolation thermique (Figure I.25). Les seuls travaux ayant réellement abouti à des matériaux cellulosiques de porosité nanostructurée ( $\sim 10$  nm) sont le fruit du séchage supercritique de gels chimiques synthétisés par voie sol-gel [138]. Malheureusement, ils nécessitent l'utilisation non plus de cellulose pure mais de dérivés cellulosiques.



**Figure I.25** : Matrice poreuse de cellulose obtenue à partir de gels de carbamates de cellulose [137].



Peu de caractérisations physiques ont été menées sur les aérogels de dérivés cellulosiques (l'acétate de cellulose). Il est cependant possible de dire que ces matériaux sont mécaniquement *tenaces*, peu conducteurs et peu hydrophiles [139,140].

### VI.5. Les aérogels hybrides

D'après les travaux précédents, les aérogels inorganiques présentent des propriétés mécaniques relativement faibles mais ils ont des propriétés thermiques intéressantes. Par contre les aérogels organiques (Résorcinol formaldéhyde, polyuréthane et acétate de cellulose) sont des matériaux mécaniquement forts, peu conducteurs et peu hydrophiles. Pour ce qui est des organiques, une des voies les plus prometteuses semble être l'hybridation organique-inorganique.

L'hybridation organique-inorganique peut s'avérer une voie fine permettant d'améliorer le compromis thermo-mécanique. Elle en est tout de même à ses débuts et ne peut représenter une solution à court terme. Ces dernières années des travaux sur les aérogels hybrides ont été développés dans l'industrie, en particulier dans le domaine du bâtiment comme isolants thermiques.

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au matériau des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, optiques et thermiques, densité, couleur, propriétés hydrophobes...). La nature, permettant de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques, offre la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques [141]. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique [142,143], électronique [141,142], mécanique [144,145,146], environnement [147], biologie [148] et médecine [141,142].

Les matériaux organiques présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certaines autres propriétés spécifiques : isolantes, optiques, hydrophiles, hydrophobes ... De plus, l'ajout des matériaux inorganiques dans la matrice organique a permis d'élargir leurs domaines d'applications. Cet ajout peut avoir différents

objectifs : conférer au matériau organique des propriétés supplémentaires, modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques.

Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la combinaison des deux composants : d'autres paramètres tels que le type d'interface entre le matériau inorganique et organique peuvent également jouer un rôle prédominant. La taille, la forme et la quantité des particules, la régularité de la dispersion des particules dans la matrice organique, la nature de l'interaction entre les deux composants sont des paramètres qui déterminent la nature de l'interface, et par conséquent, les propriétés du matériau hybride.

Les matériaux hybrides présentent le plus souvent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques lorsque les charges inorganiques sont dispersées de manière homogène dans la matrice organique et lorsque les deux composants sont liés par des interactions fortes. Cependant le contrôle de la dispersion des nanoparticules dans la matrice n'est pas simple car celles-ci ont tendance à s'agréger les unes aux autres [149,150].

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle ou telle propriété. Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes :

- Les matériaux de classe I correspondant à des systèmes où les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogènes, de van der Waals, ioniques).

- Les matériaux de classe II correspondant à des systèmes où les deux composants sont liés ensemble par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes ou iono-covalentes).

Les recherches fondamentales sur les matériaux hybrides de type aérogels n'en sont qu'à leur début. Les aérogels de silice hybrides organiques/inorganiques sont des matériaux nanostructurés combinant la mécanique, la texture et les propriétés d'une matrice de silice nanoporeux avec celles de la phase de polymère organique, incluse dedans [151]. Ces genres de matériaux réunissent les caractéristiques qui les rendent très attractifs d'un point de vue pratique, parce qu'elles montrent la transparence optique ainsi qu'une porosité élevée. Ils possèdent également des caractéristiques des polymères organiques, comme la flexibilité, la

faible densité et la formabilité, tandis que la fraction inorganique contribue à accroître la force et la dureté de surface et améliorer la transparence et les propriétés optiques [152].

D'un point de vue mécanique, leur comportement peut être ajusté de fragiles au caoutchouc, en fonction du contenu du polymère organique et le degré de copolymérisation. Ce changement qualitatif peut s'expliquer par la percolation de la phase organique [153], leurs applications structurales sont limitées en raison d'un des principaux inconvénients des aérogels de silice : sa fragilité.

Cependant, une sorte d'aérogels, des dizaines de fois plus résistants (mécaniquement) que celle des aérogels typiques, ont été préparés par le groupe de Leventis à partir de silice réticulée avec certains polymères organiques sur les squelettes de gel d'origine. Pour ce faire, ils ont utilisé 3-aminopropyltriéthoxysilane comme un co-précurseur pour obtenir des gels humides avec des groupes aminés sur leur surface. Le renforcement du réseau a été obtenu en connectant les groupes aminés terminaux par polymérisation avec des époxydes [154] ou isocyanates [155]. Ce type de matériaux montre une densification et un durcissement inélastique au-delà de la limite élastique lors d'une compression.

Des matériaux composés d'un mat fibreux de quartz dans lequel est coulé le mélange sol-gel de silice ont été élaborés [156]. Le matériau obtenu présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, mais la liaison interfaciale faible amène un morcellement du gel solide et de la poussière fine se dégage.

Mackenzie [157] a développé des aérogels hybrides organique-inorganiques. Ils consistent en un renforcement de la matrice de silice par incorporation dans le sol-gel de macromolécules de silicone. Bien que les caractéristiques mécaniques soient intéressantes, la conductivité thermique est encore trop élevée à cause des densités trop importantes. Pajonk [158] a expérimenté à partir de monomères déjà hybridés pour obtenir un matériau très flexible mais trop macroporeux pour être super-isolant.

Pour conclure, les aérogels hybrides sont des matériaux ultraporeux, essentiellement microporeux et mésoporeux. Ils présentent des surfaces spécifiques élevées. Leur texture est ajustable à l'aide des paramètres chimiques intervenant dans l'élaboration des aérogels organiques.

Le but de cette thèse est de présenter à travers les dernières avancées que nous avons réalisées dans cette sphère la forte potentialité de cette classe de matériaux pour des

applications de type énergétiques et environnementales en nous focalisant ici sur le thème de la maîtrise de l'énergie à travers la super-isolation thermique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : C. Langlais and S. Klarsfeld. (2004). Isolation thermique à température ambiante. Bases physiques, *Tech. Ing. Lumière Isol. Dans Constr.*, vol. base documentaire : TIB553DUO, no. ref. article : c3371.
- [2] : A. Beck, U. Heinemann, M. Reidinger, and J. Fricke. (2004). Thermal Transport in Straw Insulation. *J. Therm. Envel. Build. Sci.*, 27 (3), 227-234.
- [3] : P. Villeneuve, J. M. Muderhwa, J. Graille, and M. J. Haas. (2000). Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 9 (4-6), 113-148.
- [4] : D. Moelans, P. Cool, J. Baeyens, and E. F. Vansant. (2005). Using mesoporous silica materials to immobilise biocatalysis-enzymes. *Catal. Commun.*, 6(4), 307-311.
- [5] : C. Langlais and S. Klarsfeld. (2004). Isolation thermique à température ambiante. Propriétés. *Tech. Ing. Matér. A Propr. Therm. Matér. Pour Lénergie*, vol. base documentaire : TIB536DUO, no. ref. article : be9860.
- [6] : H. H. P. Yiu, P. A. Wright, and N.P. Botting. (2001). Enzyme immobilisation using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalized surfaces. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 15(1-3), 81-92.
- [7] : H. F. Eberhardt. (2007). Vacuum insulation panels (vip) in energy efficient cooling appliances for improving the environment of our children world. *Actes de 8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, Germany.*
- [8] : S. Lallich. (2009). Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice. *Thèse de doctorat*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [9] : D. Büttner and J. Fricke. (1985). Thermal conductivity of evacuated highly transparent silica aerogel. *International Journal of Solar Energy*, 3(2), 89-94.
- [10] : J. Fricke, E. Hümmer, H. J. Morper, and P. Scheuerpflug. (1989). Thermal properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquée*, 24(4), C487-C497.
- [11] : K. Kamiuto. (1990). *International Journal of Solar Energy*, 9(1), 23-33.
- [12] : U. Heinemann, R. Caps, and J. Fricke. (1996). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(10), 2115-2130.
- [13] : J. Fricke, E. Hümmer, H. J. Morper, and P. Scheuerpflug. (1989). *Revue de Physique Appliquée*, 24(4), C487-C497.
- [14] : P. Scheuerpflug, M. Hauck, and J. Fricke. (1992). Thermal properties of silica aerogels between 1.4 and 333 k. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145 :196-201.
- [15] : S. Q. Zeng, A. Hunt, and R. Greif. (1995). *ASME Journal of Heat Transfer*, 117, 1055-1058.
- [16] : D. Quenard and H. Sallée. (2005). Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. *Actes de 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain.*
- [17] : T. Rettelbach, J. Säuberlich, S. Korder, and J. Fricke. (1995). *Journal of Physics D*, 28, 581-587.
- [18] : P. Scheuerpflug, M. Hauck, and J. Fricke. (1992). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 196-201.
- [19] : R. Caps and J. Fricke. (2000). *International Journal of Thermophysics*, 21(2), 445-452.
- [20] : P. Scheuerpflug, H-J. Morper, G. Neubert, and J. Fricke. (1991). *Journal of Physics D*, 24, 1395-1403.
- [21] : J. Taine and J. P. Petit. (1995). Transferts thermiques Mécanique des fluides anisotherme, 2nd édition. Dunod.

- [22] : J. Fricke and U. Heinemann and H. P. Ebert. (2008). *Vacuum*, 82, 680–690.
- [23] : A. Griesinger, K. Spindler, and E. Hahne. (1999). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, 4363–4374.
- [24] : D. Rochais, G. Domingues, and F. Enguehard. (2005). Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. *Actes de European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, Slovak Republic.
- [25] : R. Coquard and D. Quenard. (2007). Modeling of heat transfer in nanoporous silica. *Actes de 8th International Vacuum Insulation Symposium*, Würzburg, Germany.
- [26] : M. G. Kaganer. (1969). Thermal insulation in cryogenic engineering. *Israel program for scientific translations*, Jerusalem.
- [27] : M. Kaviany. (1999). Principles of heat transfer in porous media-Second edition. Springer.
- [28] : F. Bourret. (1995). Mesure de la diffusivité thermique des mousses de carbone par la méthode flash et modélisation de la conductivité thermique radiative. *PhD thesis*, Université de Bourgogne.
- [29] : J. Gilles, J-M. Goyeneche, and F. Enguehard. (2000). Modélisation du transfert thermique dans un isolant microporeux. *Actes du Congrès Français de Thermique-SFT*, pages 511-516, Lyon, France.
- [30] : S. Q. Zeng, A. J. Hunt, W. Cao, and R. Greif. (1994). *ASME Journal of Heat Transfer*, 116, 756–759.
- [31] : S. Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, and W. Cao. (1995). *ASME Journal of Heat Transfer*, 117, 797–799.
- [32] : J. Fricke, R. Caps, D. Buttner, U. Heinemann, and E. Hümmer. (1987). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96, 1167–1174.
- [33] : D. Büttner, R. Caps, U. Heinemann, E. Hümmer, A. Kadur, and J. Fricke. (1988). *Solar Energy*, 40(1), 13–15.
- [34] : D. Rochais, G. Domingues, and F. Enguehard. (2005). Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. *Actes de European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, Slovak Republic.
- [35] : G. Domingues, S. Volz, K. Joulain, and J-J. Greffet. (2005). *Physical Review Letters*, 94(8), 085901.
- [36] : F. Enguehard. (2007). *International Journal of Thermophysics*, DOI :10.1007/10765-006-0143-1.
- [37] : S. Hans, B. Samuel, H. Ulrich, S. Hubert, K. Kumar, M. Phalguni, Q. Daniel, S. Hébert, N. Klaus, K. Ersa, S. Cornelia, T. Martin, C. Hans et E.R.B Markus. Vacuum Insulation Panels. (2005). Study on VIP-components and panels for service life prediction of VIP in building applications (Subtask A). *Rapport technique, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI project (High Performance Thermal Insulation for Buildings and Building Systems)*.
- [38] : Règlementation thermique, 2005.
- [39] : B. Armin, M. André, S. Gregor, S. Uwe, F. Franco, S. Hans, B. Samuel, G. W. Karim, B. Reto, H. Ulrich, S. Hubert, C. Hans, J.T. Martin, J. Gudni, I.T. Thomas, Markus ERB et N. Beat. Vacuum insulation in the building sector. (2005). Systems and applications (Subtask B). *Rapport technique, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI project (High Performance Thermal Insulation for Buildings and Building Systems)*.
- [40] : J. Martin Tenpierik. (2009). Vacuum insulation panels applied in building constructions. *Thèse de doctorat*, Delft University of Technology.
- [41] : D. Alfred, R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy, D. Gray, K. Hattori, W. Glasser. (2003). *Cellulose, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley.

- [42] : A. Payen. (1838). *Compt. Rend.* 7, 1052.
- [43] : D. Klemm, B. Philipp, Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry*, volume 1, *Fundamentals and analytical methods*, Wiley.
- [44] : L. M. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon, M.G. Nordholt. (1986). *Polym. Commun*, 27, 290.
- [45] : Groupe français d'études et applications des polymères (GFP), *Les polymères naturels : structure, modifications, applications ; Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, 13, Première édition, (2000).
- [46] : R. E. Lapointe. (2000). *Précis de chimie de la cellulose*, 2nd edition, CCDMD.
- [47] : B. Jacobasch. (1984). *Oberflächen faserbildender polymere*, Berlin : Akademieverlag.
- [48] : H.P. Fink, B. Phillip, C. Zschunke, M. Hayn. (1992). *Acta Polym*, 43, 270.
- [49] : H.P. Fink, E. Walenta. (1994). *Papier (Darmstadt)*, 48, 739.
- [50] : A. D. French, D.P. Miller, A. Aabloo. (1993). *Int. J. Biol. Macromol*, 15 (1), 30-36.
- [51] : R.H. Marchessault, P.R. Sundararajan. (1983). *Polysaccharides*, 2, 11-95.
- [52] : A. Frey-Wyssling, K. Mühlethaler, R.W.G. Wyckoff. (1948). *Experientia*, 4, 475-476.
- [53] : R.D. Preston, E. Nicolai, R. Reed, A. Millard. (1948). *Nature*, 162, 665-667.
- [54] : A. Frey-Wyssling. (1954). *Science*, 119, 80-82.
- [55] : K. Hess, H. Mahl, E. Gütter. (1957). *Kolloid-Z*, 155, 1-19.
- [56] : H. Dolmetsch. (1962). *Kolloid-Z*, 185, 106-119.
- [57] : M. Marx-Figini, G.V. Schultz. (1966). *Naturwissenschaften*, 53, 466-474.
- [58] : R. S. John Manley. (1964). *Nature*, 204, 1155-1157.
- [59] : R. Muggli, H. G. Elias, K. Mühlethaler, Makromol. (1969). *Chem.*, 121, 290-294.
- [60] : K. J. Mühlethaler. (1969). *Polym. Sci.*, 28, 305-316.
- [61] : H. Chanzy, J.F. Kennedy, G.O. Philipps, et P.A. Williams. (1990). In *Cellulose sources and exploitation. Ellis Horwood Limites*, 3.
- [62] : S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M.R. Vignon. (2005). *Macromolecules*, 38, 1665-1671.
- [63] : B. Philipp, V. Jacopian, F. Loth, W. Hirte, G. Schulz. (1979). In: *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis*, Washington, D.C.
- [64] : O. A. Battista, S. Coppick, J. A. Howsmon, F.F. Morehead, W. A. Sisson. (1956). *Ind. Eng. Chem.* 48, 333.
- [65] : R. H. Marchessault, F. F. Morehead, J. M. J. Koch. (1961). *Colloid Sci.*, 16, 327-344.
- [66] : W.J. Orts, L. Godbout, R.H. Marchessault, J.F. Revol. (1998). *Macromolecules*, 31, 5717-5725.
- [67] : S.P. Rowland, E.J. J. Roberts. (1972). *Polym. Sci. Part A*, 10, 2447-2461.
- [68] : R. H. Marchessault, F. F. Morehead, N. M. Walter. (1959). *Nature*, 184, 632-633.
- [69] : J.F. Revol, L. Godbout, X.M. Dong, D.G. Gray, H. Chanzy, G. Maret. (1994). *Liq. Cryst.*, 16, 127-134.
- [70] : S. Elazzouzi. (2006). *Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires, thèse CERMAV*.
- [71] : D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry*, 1, 130-155.
- [72] : D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry*, 2, 31-71.
- [73] : J. F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, D. G. Gray. (1992). *International Journal of Biological Macromolecules*, 14, 170-172.
- [74] : D. D. S. Perez, S. Montanari, M.R. Vignon. (2003). *Biomacromolecules*, 4, 1417-1425.
- [75] : T. Saito, A. Isogai. (2004). *Biomacromolecules*, 5, 1983-1989.
- [76] : S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M.R. Vignon. (2005). *Macromolecules*, 38, 1665-1671.

- [77] : T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumikawa. (2005). *Carbohydrate Polymers*, 61, 414-419.
- [78] : H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai. (2009). *Biomacromolecules*, 10, 162-165.
- [79] : T. Saito, M. Yanagisawa, A. Isogai. (2009). *Cellulose*, 16, 117-127.
- [80] : Y. Okita, T. Saito, A. Isogai. (2009). *Holzforschung*, 63, 529-535.
- [81] : Y. Okita, T. Saito, A. Isogai. (2010). *Biomacromolecules*, 11, 1696-1700.
- [82] : P. S. Chang, J.F. Robyt. (1996). *Carbohydrate Chemistry*, 15, 819-830.
- [83] : A. Isogai, Y. Kato. (1998). *Cellulose*, 5, 153-164.
- [84] : M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z. Song, D.M. Tschäen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider. (1999). *Journal of Organic Chemistry*, 64, 2564-2566.
- [85] : C. Tahiri, M.R. Vignon. (2000). *Cellulose*, 7, 177-188.
- [86] : A. E. J. De Nooy, A. C. Besemer, H. Van Bekkum. (1994). *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 113, 165-166.
- [87] : S. Gomez- Bujedo, E. Fleury, M. R. Vignon. (2004). *Biomacromolecules*, 5, 565-571.
- [88] : P. L. Bragd, A.C. Besemer, H. Van Bekkum. (2000). *Carbohydrate Research*, 328, 355-363.
- [89] : A. Sbiai, H. Kaddami, A. Maazouz, H. Sautereau, E. Fleury. (2011). *Carbohydrate Polymers*, 86, 1445-1450.
- [90] : A. E. J. De Nooy, A. C. Besemer, H. Van Bekkum, J. A. P. P. Van Dijk, J. A. M. Smit. (1996). *Macromolecules*, 29, 6541-6547.
- [91] : I. Shibata, A. Isogai. (2003). *Cellulose*, 10, 151-158.
- [92] : K. Schnatbaum, H. J. Schafer. (1999). *Synthesis*, 864-872.
- [93] : J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger. (1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- [94] : M. Jeffroy. (2010). Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales. *Thèse de doctorat*, Université Paris-Sud 11.
- [95] : C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson. (2001). Atlas of zeolite framework types. *Elsevier Science*.
- [96] : N. Hüsing, U. Schubert. (2002). Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed. Wiley.
- [97] : J. Phalippou, L. Kocon. (2004). Aérogels: Aspects fondamentaux. AF 3609, *Techniques de l'ingénieur*, Paris.
- [98] : S.S. Kistler. (1932). *J. Phys. Chemistry*, 36, 52.
- [99] : J. Phalippou, L. Kocon. (2004). Elaboration des gels et des Aérogels. J2230, *Techniques de l'ingénieur*, Paris.
- [100] : J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. (1994). *Pure Appl. Chem*, 66, 1739.
- [101] : A. Ayral, J. Phalippou, T. Woignier. (1992). *Journal of materials science*, 27, 1166.
- [102] : S.J. Gregg and K.S.W. Sing. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity, *Academic Press*, New York.
- [103] : E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P.J. Halenda. (1951). *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373.
- [104] : M.M. Dubinin. (1960). *Chem. Rev.*, 60, 235.
- [105] : K.S.W. Sing. (1982). *Pure and Appl. Chem.*, 54, 2201.
- [106] : S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309.



- [107] : C.J. Brinker, G.W. Scherrer. (1990). Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*.
- [108] : A. Ponton, S. Warlus, P. Griesmar. (2002). *J. Colloid Interface Sci*, 249, 209.
- [109] : E. Anglaret, A. Hasmy, R. Jullien. (1995). *Physical review letters*, 75, 4059.
- [110] : A.C. Pierre. (2002). *Chem Rev*, 102(11), 4243-65.
- [111] : L. Kocon. (2004). Elaboration des gels et aérogels. Référence J2230.
- [112] : Y.A. Attia. (1995). Sol-Gel Processing and Applications.
- [113] : J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. (1988). *Progress in solid-state chemistry*, 18, 259.
- [114] : S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini. (1976). *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 5, 245.
- [115] : D.M. Smith, W.C. Ackerman, A. Maskara. (1999). Compositions and insulation bodies having low thermal conductivities, *US Patent n° 5 877 100*, Cabot Corporation.
- [116] : A. Bisson, A. Rigacci, P. Achard, M. D. Candido, P. Florent, G. Pouleyrn, P. Bonnardel (2006). Preparation of silica xerogels, *FR 2873677*, Armines.
- [117] : G.W. Scherer, R.M. Swiatek. (1989). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113, 119.
- [118] : N. Hüsing, U. Schubert. (1998). *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 22.
- [119] : G.W. Scherer, H. Hdach, J. Phalippou. (1991). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130, 157.
- [120] : J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas. (1990). *J. Mater. Sci.* 25, 3111.
- [121] : A.C. Pierre, G.M. Pajonk. (2002). *Chemical Reviews*, 102, 4243.
- [122] : L.W. Hrubesh. (1998). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 335-342.
- [123] : F. Schwertfeger. (1997). *Future special science-The Hoechst magazine*, 2, 28-33.
- [124] : C. Langlais, S. Klarsfeld. (1997). Isolation thermique à température ambiante. Bases physiques, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9860.
- [125] : J. Fricke, E. Hümmer, H.-J. Morper, P. Scheuerpflug. (1989). Thermal properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquée*, Colloque C4, Supplément au n°4, Tome 24, 87-97.
- [126] : R.W. Pekala. (1989). *J. Mater. Sci.* 24, 3221-3227.
- [127] : R.W. Pekala. (1989). Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. U.S. Patent 4 873 218, *U.S. Department of Energy*.
- [128] : R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. (1990). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125, 67-75.
- [129] : G. Biesmans, D. Randall, E. Francais, M. Perrut. (1998). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 36-40.
- [130] : G. L. Biesmans. (1999). Polyisocyanate based aerogel. *US Patent 5 990 184*.
- [131] : X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala. (1995). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 226-234.
- [132] : G. Biesmans, D. Randall, E. Francais, M. Perrut. (1998). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 36-40.
- [133] : H. Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga. (2004). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240, 63-67.
- [134] : J. Innerlohinger, H. Weber, G. Kraft. (2006). *Macromol. Symp.*, 244, 126-135.
- [135] : F. Liebner, A. Potthast, T. Rosenau, E. Haimer, M. Wendland. (2007). *Research Letters in Materials Science*, 1-4.
- [136] : S. Hoepfner, L. Ratke, B. Milow. (2008). *Cellulose*, 15, 121-129.
- [137] : M. Pinnow, H.-P. Fink, C. Fanter, J. Kunze. (2008). *Macromol. Symp.*, 262, 129-139.
- [138] : C. Tan, B. Fung, J.K Newman, C. Vu. (2001). *Advanced Materials*, 13, 644-646.
- [139] : F. Fischer, A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon-Fabry, P. Achard. (2006). *Polymer*, 47, 7636-7645.
- [140] : E. Guilminot, F. Fischer, M. Chatenet, A. Rigacci, S. B. Fabry, P. Achard, E. Chainet. (2007). *Journal of Power Sources*, 166, 104-111.

- 
- [141] : C. Sanchez. (2005). *J. Mater. Chem*, 15, 3559-3592.
- [142] : C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole. (2011). *Chem. Soc. Rev*, 40, 696-753.
- [143] : K. C. Krogman, T. Druffel, M. K. Sunkara (2005). *Nanotechnology*, 16, S338-S343.
- [144] : L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez. (2010). *Adv. Mater*, 22, 3208-3214.
- [145] : L. Y. L. Wu, E. Chwa, Z.Chen, X. T. Zeng. (2008). *Thin Solid Films*, 516, 1056-1062.
- [146] : V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. loos, G. De With. (2002). *Polymer*, 43, 6169-6181.
- [147] : S. Takahachi, H. A. Goldberg, C. A. Feeney, D. P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D. R. Paul. (2006). *Polymer*, 47, 3083-3093.
- [148] : G. Schottner, K. Rose, U. Posset. (2003). *J. Sol-gel Sci. and Technol.*, 27, 71-79.
- [149] : B.A. Rozenberg, R. Tenne. (2008). *Prog. Polym. Sci.*, 33, 40-112.
- [150] : A. C. Balazs, T. Emrick, T.P Russell. (2006). *Science*, 314, 1107-1110.
- [151] : M. Piñero, V. Morales-Flórez, N. de la Rosa-Fox and L. Esquivias. (2005). *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 44(5), 291-293.
- [152] : J. D. Mackenzie. (2003). *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 26, 23-27.
- [153] : V. Morales-Florez, J.A. Toledo-Fernandez, N. de la Rosa-Fox, M. Piñero, and L. Esquivias. (2009). *J.Sol-Gel Sci. and Tech*, 50, 170-175.
- [154] : M.A.B. Meador, E.F. Fabrizio, F. Ilhan, A. Dass, G. Zhang, P. Vassilaras, J.C. Johnston, N. Leventis. (2005). *Chem Mater*, 17, 1085.
- [155] : A. Katti, N. Shimpi, S. Roy, H. Lu, E.F. Fabrizio, A. Dass, L.A. Capadona, N. Leventis. (2006). *Chem Mater*, 18, 285.
- [156] : A. Rigacci. (2008). Matériaux de type aérogels pour l'énergétique. *Thèse de doctorat*, Ecole Doctorale « Sciences Fondamentales et Appliquées », Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [157] : J. D. Mackenzie and al. (1992). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147, 148-271.
- [158] : G. M. Pajonk. (2006). Ed. Regalbuto, *CRC Press Taylor & Francis Group*, 31-45.

# **CHAPITRE II.**

## **MATERIELS ET METHODES**

### **EXPERIMENTALES**

## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>66</b>
<b>II. MATERIAUX .....</b>	<b>66</b>
II.1. Matière première .....	66
II.1.1. <i>Le palmier dattier</i> .....	66
II.1.2. <i>Charges minérales</i> .....	67
II.1.2.1. <i>Les zéolithes et nanozéolithes (NAz)</i> .....	67
II.1.2.2. <i>La Silice (SBA-15)</i> .....	67
II.1.2.3. <i>Autres charges minérales</i> .....	68
<b>III. METHODES DE PREPARATION .....</b>	<b>68</b>
III.1. Réactifs et solvants .....	69
III.2. Préparation de cellulose.....	69
III.3. Préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux de cellulose (NCC) .	70
III.4. Préparation des nanofibrilles de cellulose oxydées (NFCs) .....	71
III.5. Les aérogels .....	72
III.5.1. <i>Cellulose/ NFCs et Cellulose/ NCC</i> .....	72
III.5.2. <i>Cellulose/ NAz ; NFCs/ NAz et NCC/ NAz</i> .....	73
III.5.3. <i>Cellulose/ NFCs/ NAz et Cellulose/ NCC/ NAz</i> .....	75
III.6. Séchage .....	76
III.6.1. <i>Séchage par évaporation</i> .....	77
III.6.2. <i>Séchage par lyophilisation</i> .....	77
<b>IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET APPAREILLAGES.....</b>	<b>79</b>
IV.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	79
IV.1.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	79
IV.1.2. <i>Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)</i> .....	80
IV.1.3. <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	80
IV.1.4. <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	81
IV.1.5. <i>Diffraction des rayons X</i> .....	82
IV.1.6. <i>Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)</i> .....	83
IV.1.7. <i>Adsorption/désorption d'azote</i> .....	84
IV.2. Propriétés mécaniques.....	90
IV.3. Propriétés thermiques.....	92
IV.3.1. <i>Conductivités thermiques</i> .....	92
IV.3.2. <i>Analyses Thermiques (ATG/ATD)</i> .....	94
IV.4. Zétamétrie.....	96
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....</b>	<b>98</b>

### I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré principalement à présenter les techniques de préparation des matériaux étudiés ainsi qu'à la description des techniques expérimentales de caractérisation utilisés au cours du travail expérimental réalisé le long de notre thèse.

Dans une première partie seront présentés les matériaux que nous avons utilisés au cours de cette étude. Nous commencerons par présenter les matières premières : le palmier dattier, les charges minérales, la cellulose et les nanoparticules de cellulose. La cellulose a été utilisée à la fois pour la préparation des nanoparticules de cellulose et la préparation des aérogels. Nous détaillerons ensuite la préparation de nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide de cellulose et le protocole expérimental de la modification chimique de la cellulose pour obtenir les nanofibrilles de cellulose oxydées. Ensuite, nous présenterons les conditions opératoires pour la mise en œuvre des matériaux « aérogels » ayant pour matrice de la cellulose ou des nanoparticules de cellulose et pour charge, des nanoparticules minérales. Enfin, nous présenterons les principales techniques utilisées au cours de ce travail pour caractériser les propriétés morphologiques et structurales, mécaniques et thermiques des nanoparticules de cellulose et des aérogels préparés.

### II. MATERIAUX

#### II.1. Matière première

##### II.1.1. Le palmier dattier

Notre travail a été réalisé sur le rachis des ulves (*les folioles et le rachis*) du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) cultivé dans la région de Marrakech, située au sud du Maroc. Ces feuilles ont été récoltées en fin de maturité. Les ulves ont été récupérées à la main, et les folioles ont été séparées du rachis. Le rachis a été découpé en petits morceaux de 3 cm de longueur et environ 0,5 cm de largeur. Après avoir été lavés abondamment à l'eau, les morceaux de rachis sont séchés dans une étuve ventilée à 50°C.

La matière sèche a été broyée dans un moulin à café domestique et tamisée sur un tamis métallique de porosité 200 µm. Ces fibres ont été extraites dans un Soxhlet à reflux par un mélange azéotropique éthanol/toluène (62/38 v/v). Les fibres dépigmentées ont été ensuite séchées à 80°C pendant 2 heures.

## II.1.2. Charges minérales

### II.1.2.1. Les zéolithes et nanozéolithes (NAz)

Les nanozéolithes ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), fournies en suspensions dans l'eau par la société IRMA à Ploemeur (Lorient-France) sous la référence A14872, ont été utilisées comme matière première pour la préparation des aérogels bio-hybrides. Elles contiennent des particules cubiques ayant un diamètre compris entre 0,9 et 1,3  $\mu\text{m}$  pour les zéolithes et un diamètre entre 150 et 350 nm pour les nanozéolithes (Figure II.1). La concentration massique des suspensions est d'environ 20% et la masse volumique des zéolithes de 0,3  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . L'appellation « nanozéolithe », utilisée pour distinguer les deux types de zéolithes utilisées, est abusive puisque les dimensions de ces particules sont supérieures à 100 nm.

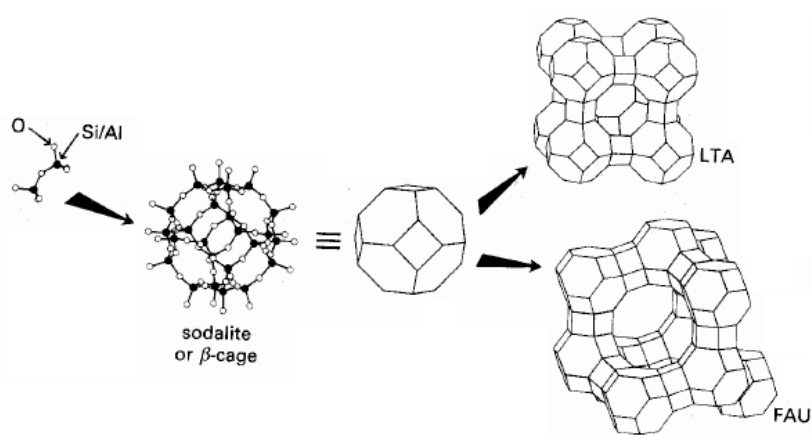


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure des zéolithes avec de petits pores (1-20 Å).

### II.1.2.2. La Silice (SBA-15)

La Silice  $\text{SiO}_2$  de type SBA-15 (2D-hexagonal) a été fournie par l'équipe « Matériaux à Porosité Contrôlée » (MPC), à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse-IS2M (Mulhouse, France) sous la référence C 500, de morphologie A (Particules non agrégées). Elle est formée de particules hexagonales (bâtonnets) ayant un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$  (Figure II.2). SBA-15 a été calciné à 500°C afin d'éliminer le structurant et ainsi libérer la porosité.

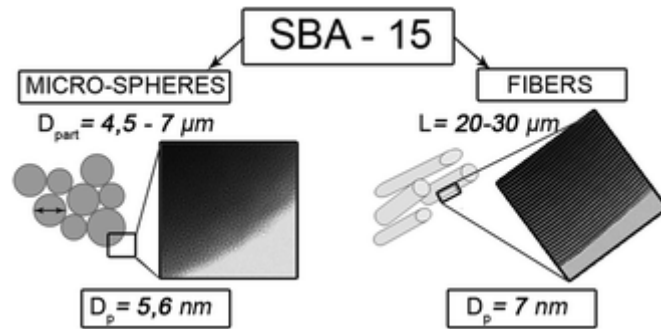


Figure II.2 : Représentation schématique de la silice de type SBA-15 [1].

### II.1.2.3. Autres charges minérales

Les différentes charges (Silice pyrogénée de type « Aérosil » avec une surface spécifique autour de 380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et SBA15 (sphérique) sous forme des particules sphériques de l'ordre de 1μm) ont été fournies par l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M (Mulhouse, France) (Figure II.3). Elles présentent l'intérêt d'avoir différents facteurs de forme.

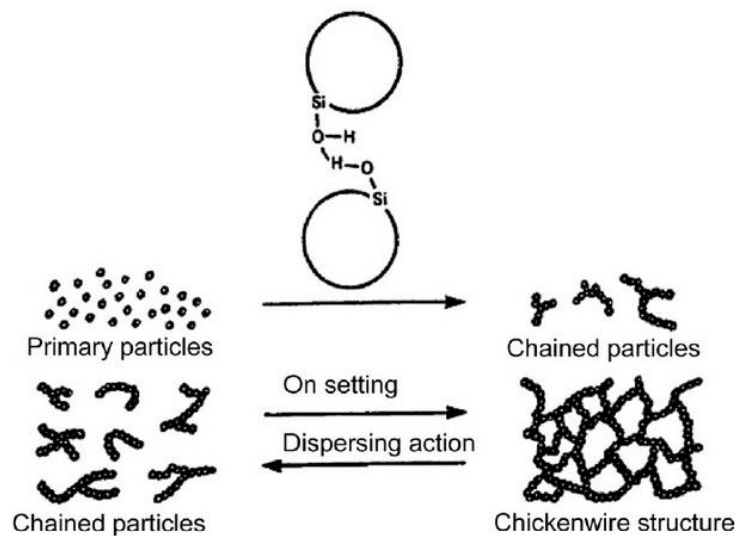


Figure II.3 : Représentation schématique de l'interaction entre les particules de silice AEROSIL dans des liquides.

## III. METHODES DE PREPARATION

Dans ce paragraphe seront présentés les protocoles de préparation des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide et de modification chimique de la cellulose par oxydation de cellulose native. Puis, nous présenterons les conditions opératoires pour l'élaboration d'aérogels.

### III.1. Réactifs et solvants

L'origine et les caractéristiques des produits, réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail sont présentés dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1** : Caractéristiques des réactifs chimiques, solvants et catalyseurs

	Identification	M (g/mol)	Densité	Pureté (%)	Fournisseur
	ou CAS				
<b>Catalyseurs</b>					
TEMPO	2564-83-2	156,25	-	98	Aldrich
NaOCl	7681-52-9	74,44	1,097	-	Aldrich
NaBr	7647-15-6	102,9	3,203	>99	Aldrich
<b>Solvants</b>					
Toluène	108-88-3	92,14	0,87	99,9	Acros
Ethanol	64-17-5	46,07	0,79	99,8	Fluka
Dichlorométhane	75-09-2	84,93	1,33	98,5	Acros
Acétone	67-64-1	58,08	0,79	99	Aldrich
Méthanol	67-56-1	32,04	0,79	99,8	Aldrich
THF	109-99-9	72	0,89	99,9	Aldrich
Chloroforme	24025	119,83	1,48	99	Acros
<b>Réactifs</b>					
Acide Sulfurique	7664-93-9	98,08	1,84	95-97	Fluka
Acide Acétique	64-19-7	60,05	1,05	99,5	Fluka
Acide Chlorhydrique	40030	36,46	1,19	37	Aldrich
NaClO <sub>2</sub>	7758-19-2	90,44	2,50	80	Aldrich
EDTA	60-00-4	292,24	-	99,5	Aldrich
NaOH	1310-73-2	40	2,13	97	Aldrich
KOH	1310-58-3	56,11	-	85	Fluka

### III.2. Préparation de cellulose

Avant le traitement chimique des fibres, les fibres, préparées selon le protocole décrit dans II-1-1, en suspension sont mélangées dans un mixeur Waring Blendor équipé d'une hélice à quatre lames rotatives. La rotation de l'hélice à une vitesse élevée et l'élévation de la température qui en résulte provoquent le cisaillement de la paroi des cellules. La pâte subit



un broyage humide jusqu'à l'obtention d'un jus (pendant 30 min). Ce traitement permet de disperser les fibres. La pâte est traitée par une solution de soude 3% (p/p) à 80°C pendant 2 heures sous agitation magnétique. La suspension est filtrée, lavée abondamment à l'eau et le traitement est reconduit une deuxième fois.

La cohésion ou l'adhésion entre les microfibrilles de cellulose dans les fibres lignocellulosiques est assurée par les hémicelluloses. La soude élimine une bonne partie des hémicelluloses et entraîne un gonflement des fibres. Ces dernières donnent des microfibrilles transformées en microfibrilles individualisées après blanchiment.

Le résidu est blanchi à l'aide d'une solution de chlorite de sodium dans un tampon acétate à pH=4,8. Le mélange est porté à reflux (à 70°C environ) pendant une heure sous agitation magnétique. Ce traitement permet l'élimination de toutes les incrustations organiques de la paroi (la lignine en particulier) grâce au pouvoir oxydant du chlorite de sodium. A la fin, la suspension est filtrée puis lavée abondamment à l'eau. L'opération est répétée jusqu'à ce que les fibres de cellulose deviennent blanches.

### III.3. Préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux de cellulose (NCC)

D'une manière générale, les nanocristaux de cellulose sont obtenus à partir de la cellulose native par une hydrolyse acide, qui élimine les parties amorphes. Les particules résultantes sont des monocristaux appelés aussi trichites ou whiskers de cellulose de taille nanométrique. Il est bien établi que la taille des nanocristaux de cellulose dépend de la source de cellulose et des longueurs variables peuvent être obtenues selon l'origine de la cellulose [2].

Dans notre travail, les ulves du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) ont été utilisées dans ce travail comme source originale de cellulose. La cellulose (pâte blanche) est préparée selon le protocole décrit dans le paragraphe III-2. Les nanocristaux sont obtenus au cours d'une deuxième étape d'hydrolyse acide. 50 g de pâte blanche de cellulose sont ajoutés à 1000 ml d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 65% à une température de 45°C. La dispersion est homogénéisée par agitation mécanique à 260 tr/min pendant 45 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe du blanc à une teinte beige au bout d'environ 5 minutes pour évoluer vers une couleur jaune en fin d'hydrolyse. Après 45 minutes d'hydrolyse, la suspension est centrifugée pendant 30 minutes à 11000 tr/min, afin d'éliminer la plus grande quantité d'acide. Le culot obtenu est ensuite dispersé dans de l'eau distillée puis centrifugé à nouveau à 11000 tr/min pendant 30 minutes. Cette étape est

répétée plusieurs fois jusqu'à neutralisation de la solution. Les nanocristaux constituant le culot final sont dispersés dans de l'eau distillée.

Le rôle de l'acide dans cette étape est de détruire la phase amorphe de la cellulose pour obtenir des nanocristaux de cellulose. Les nanocristaux de cellulose sont isolés les uns des autres par l'intermédiaire des fonctions sulfates présentes à leur surface et qui engendrent des répulsions électrostatiques.

### III.4. Préparation des nanofibrilles de cellulose oxydées (NFCs)

Une suspension de la pâte blanchie de cellulose issue du rachis du palmier dattier a été utilisée pour la préparation des nanofibrilles de cellulose NFCs.

Environ 2 g (2,136 mmol) de cellulose ont été suspendues dans l'eau distillée (200 mL) et soumis à sonication avec un Branson Sonifier pendant 5min (130 watt et 20 kHz). Le radical TEMPO (32 mg ; 0,065 mmol) et NaBr (0,636 g ; 1,9 mmol) ont été ajoutés à la suspension. Une quantité supplémentaire de la solution de NaOCl, correspondant à 40,5 mL (43 mmol) a été versée goutte à goutte dans la suspension de cellulose.

Le pH est ajusté à 10 par addition d'une solution aqueuse 0,1 M de HCl. Le pH du mélange est conservé à 10 en ajoutant en continu NaOH 0,1 M. La température est maintenue à 4°C, tout en agitant la suspension. Après un temps variant de 5 à 120 min, l'oxydation est arrêtée par addition de méthanol (5 mL) et addition de HCl 0,1 M qui permet également d'ajuster le pH à 7.

La suspension est passée plusieurs fois de suite dans l'homogénéisateur PANDA 2K (GEA Niro Soavi S.p.A, USA) jusqu'à obtenir une suspension bien homogène. La suspension passe par les valves qui génèrent une pression constante à 650 MPa pour tous les cycles et tous les échantillons. Au cours du processus, la viscosité et la température de la suspension augmentent avec le nombre de passes. La température maximale atteinte était de 70°C.

La suspension initiale que l'on introduit dans l'appareil doit avoir une concentration en fibres inférieure à 2,0% (w/v). Une concentration très importante et donc une augmentation de la viscosité peuvent gêner l'alimentation régulière de l'appareil en matière première. De plus, la suspension introduite ne doit pas contenir de trop grosses particules au risque de boucher l'appareil.

### III.5. Les aérogels

Les aérogels appartiennent à la famille des matériaux nanostructurés en volume. La cellulose ou ses dérivés et la suspension aqueuse de nanozéolithes sont mélangées pour obtenir des aérogels secs d'environ 2 mm ou 1cm d'épaisseur suivant les essais qui seront réalisés. Les fractions massiques des nanoparticules de cellulose ou nanozéolithes varient de 0 à 50%.

#### III.5.1. Cellulose/ NFCs et Cellulose/ NCC

Pour créer des bio-aérogels de bonne qualité, il est nécessaire de disperser au mieux les constituants afin d'obtenir la meilleure structuration, en évitant l'agglomération excessive de matière. Pour cela un homogénéiseur Ultra-TurraxIka® est utilisé afin de séparer les éléments les uns des autres, par cisaillement.

Dans un premier temps, les nanoparticules de cellulose (NFCs et NCC) et les fibres longues de cellulose (cellulose 'PBPD') sont dispersées séparément. Les nanoparticules de cellulose sont dispersées dans 20 mL d'eau distillée (0,3% en NCC et 0,6% en NFCs) tandis que la cellulose l'est dans 50 mL (17% en PBPD). Ensuite les deux dispersions sont mélangées ensemble par addition de la dispersion des nanoparticules par petites fractions à la dispersion de PBPD sous agitation. Le mélange subit ensuite un traitement mécanique à l'Ultra-Turrax pendant 7 min et une agitation magnétique pendant 6h (cf. Figure II.4). La préparation est ensuite versée dans une boîte de Pétri. La masse totale à sec de la matière cellulosique (cellulose/NFCs ou NCC) est toujours égale à 0,5g.

La technique de séchage est la cryodessiccation (ou lyophilisation). Pour obtenir les bio-aérogels, il est nécessaire de figer la structure tridimensionnelle du gel formé. Pour cela la boîte de Pétri remplie de gel est immédiatement placée en congélation (-20 °C) pendant 1 nuit (environ 16 heures). Ensuite l'ensemble est placé dans une autoclave (Christ Alpha 1-2 LD Plus) munie d'un système de condensation de l'eau vapeur à -52°C et à une pression de 80 mBar. La lyophilisation dure 24h pour s'assurer d'éliminer toute trace d'eau dans l'aérogel.

Les bio-aérogels ainsi élaborés sont conservés dans une étuve mise sous vide à 25°C pour limiter la prise en eau.

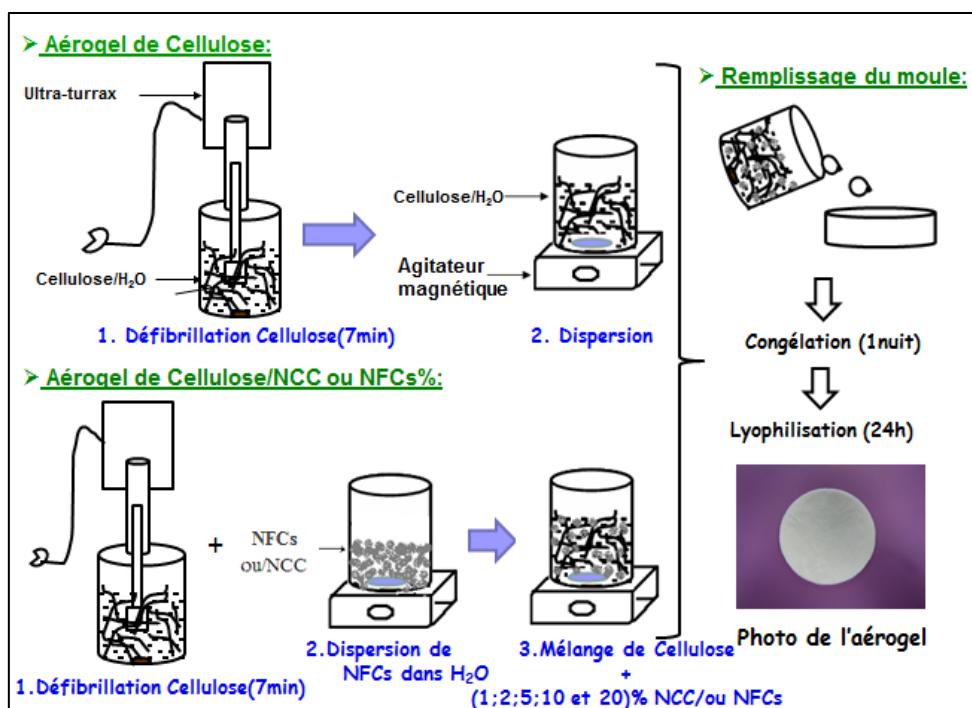


Figure II.4 : Synthèse des bio-aérogels poreux à base de cellulose et nanoparticules de cellulose par lyophilisation.

Les dénominations et compositions des bio-aérogels cellulose/nanoparticules de cellulose sont données dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Dénomination et composition des bio-aérogels “ cellulose/nanoparticules de cellulose ”

Echantillon	Fraction massique de NCC (%)	Echantillon	Fraction massique de NFC-5min (%)	Echantillon	Fraction massique de NFC-2h (%)
PB-NCC-0%	0%	PB-NFC5min-0%	0%	PB-NFC2h-0%	0%
PB-NCC-1%	1%	PB-NFC5min-1%	1%	PB-NFC2h-1%	1%
PB-NCC-2%	2%	PB-NFC5min-2%	2%	PB-NFC2h-2%	2%
PB-NCC-5%	5%	PB-NFC5min-5%	5%	PB-NFC2h-5%	5%
PB-NCC-10%	10%	PB-NFC5min-10%	10%	PB-NFC2h-10%	10%
PB-NCC-20%	20%	PB-NFC5min-20%	20%	PB-NFC2h-20%	20%

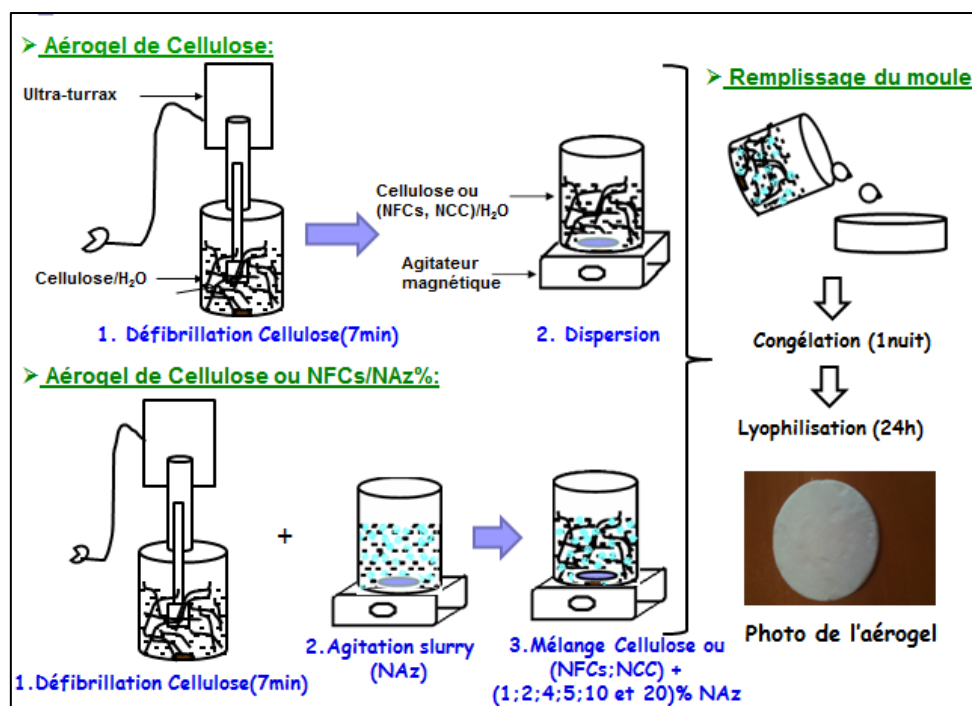
### III.5.2. Cellulose/ NAz ; NFCs/ NAz et NCC/ NAz

Explorer la possibilité d'utiliser des nanozéolithes (NAz) et les nanoparticules de cellulose (NFCs et NCC) dans l'aérogel bio-hybride est une approche potentielle dans le domaine des matériaux en raison de leur biocompatibilité et de leur capacité d'échange

d'ions. Une nouvelle méthode pour synthétiser la cellulose ou les nanoparticules de cellulose et les nanozéolithes par la technique de lyophilisation est rapportée dans cette partie.

Dans un premier temps, les nanoparticules de cellulose (ou la cellulose) et les nanozéolithes sont dispersées séparément. Les nanoparticules de cellulose ou la cellulose sont dispersées dans 50 mL d'eau distillée tandis que les nanozéolithes sont déjà dispersées dans l'eau (paragraphe II.1.2.1). Ensuite, la suspension de cellulose (cellulose et/ou NFCs et/ou NCCs) est agitée à l'Ultra-Turrax puis la suspension de nanozéolithes est ajoutée par petite portions. La solution obtenue est enfin laissée sous agitation magnétique pendant 6 heures (cf. Figure II.5). La solution finale est versée dans des boîtes de Pétri, pré-congelé à -20°C dans le congélateur pendant une nuit, et lyophilisée à -52°C et à une pression de 80 mBar. La lyophilisation dure de 24h à 48h pour s'assurer d'éliminer toute trace d'eau dans l'aérogel. Les aérogels bio-hybrides ainsi élaborés sont conservés dans une étuve mise sous vide à 25°C. La masse totale à sec de la matière cellulosique avec les nanozéolithes est égale à 0,25g pour les aérogels bio-hybride à base des nanoparticules de cellulose et 0,5g à base de cellulose.

Les aérogels bio-hybrides à base des nanoparticules de cellulose (ou cellulose) avec différents pourcentages des nanozéolithes : 0,5% ; 1% ; 2% ; 4% ; 5% ; 10% et 20% ont été élaborés.



**Figure II.5 :** Synthèse des aérogels bio-hybrides poreux à base des différentes celluloses (cellulose PBPD et nanoparticules de cellulose (NFCs ou NCC))/nanozéolithes par lyophilisation.

### III.5.3. Cellulose/ NFCs/ NAz et Cellulose/ NCC/ NAz

Pour préparer des aérogels organiques bio-hybrides de bonne qualité, un protocole a été proposé pour la formation de ces aérogels. Comme représenté sur la Figure II.6, la cellulose et les nanoparticules de cellulose ont été agitées et passées par l'Ultra-Turrax à température ambiante à 23°C et à un pH neutre (pH ~ 6), le mélange est passé en phase gel.

Quand la suspension de nanozéolithes (NAz) a été ajoutée à un mélange de cellulose et nanoparticules de cellulose (NFCs ou NCC), les nanoparticules de zéolithes se dispersent sur la surface de cellulose et les NFCs ou NCC. La solution ainsi formée (composée de cellulose, de NFCs (ou de NCC) et de nanozéolithes) est ensuite versée dans des boîtes de Pétri et congelé à -20°C pendant une nuit. Le solvant congelé est ensuite éliminé par sublimation sous vide, ce qui entraîne la formation de système poreux.

Afin d'étudier l'influence de chaque type de cellulose sur les propriétés d'un aérogel, plusieurs formulations sont élaborées :

- Cellulose/0%NFC2h/5%NAz,
- Cellulose/1%NFC2h/5%NAz,
- Cellulose/2%NFC2h/5%NAz,
- Cellulose/5%NFC2h/5%NAz,

- Cellulose/10%NFC2h/5%NAz,
- et Cellulose/20%NFC2h/5%NAz.

Les mêmes formulations ont été utilisées pour préparer les aérogels à base de nanocristaux de cellulose (NCC) et pour les aérogels à base de nanofibrilles de cellulose oxydées pendant 5min (NFC-5min).

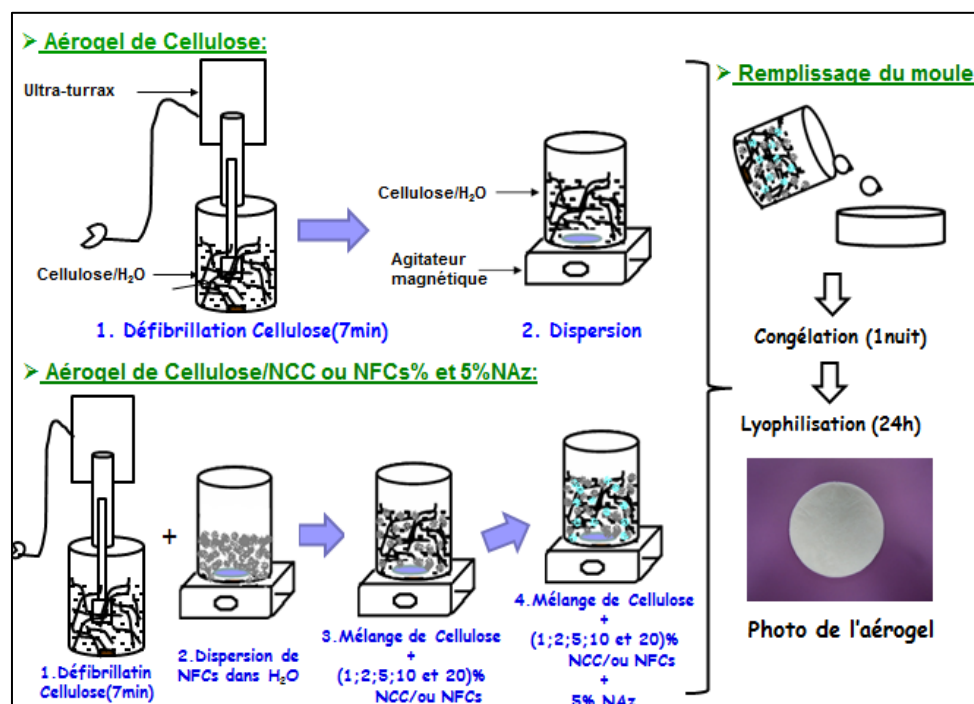


Figure II.6 : Synthèse des aérogels bio-hybrides poreux à base de cellulose/nanoparticules de cellulose/5% de nanozéolithes par lyophilisation.

### III.6. Séchage

Il existe trois méthodes pour sécher les polysaccharides et leurs dérivés : le séchage par évaporation, le séchage par lyophilisation et le séchage en milieu supercritique. Un gel séché par l'évaporation est appelé un xerogel alors que lorsque le séchage est réalisé en milieu supercritique ou par lyophilisation le matériau obtenu est qualifié d'aérogel.

Globalement, pour la technique de lyophilisation, le protocole est relativement souple et ne demande pas de dispositif technique particulier pour sa mise en œuvre. De plus, il y a moins de risques toxicologiques que par séchage supercritique, car aucun solvant n'est utilisé. Bien que la sublimation prenne du temps, aucune surveillance particulière n'est nécessaire. Le mode de séchage influence fortement les propriétés et la morphologie du matériau polysaccharide [3].

### III.6.1. Séchage par évaporation

La cellulose coagulée dans de l'eau et agitée et passée par l'Ultra-Turrax pour obtenir une suspension homogène et bien dispersée, puis elle a été laissée se sécher sous la hotte pendant 48 heures. Elle a été ensuite placée dans une étuve à vide à 50-60°C pendant au moins 48 heures (jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante) pour enlever les traces d'eau.

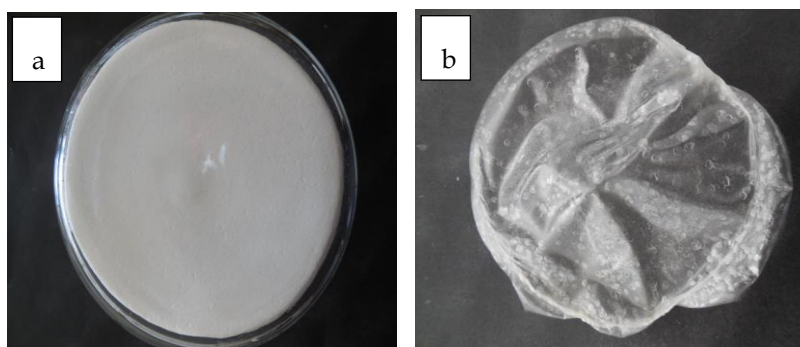


Figure II.7 : Photo (a) de cellulose PBPD et (b) de NFCs séchées par évaporation.

### III.6.2. Séchage par lyophilisation

L'extraction d'un solvant par cryodessiccation (lyophilisation) s'effectue par un refroidissement préalable qui transforme le liquide, essentiellement de l'eau ou de l'alcool (méthanol ou éthanol), en un cristal et est suivie d'une sublimation. Pour cela, le gel figé est placé dans une enceinte à température et pression suffisamment basses, c'est-à-dire à une température inférieure au point triple R et une pression correspondante inférieure à la droite de condensation (Figure II.8).

Cependant, le réseau solide peut être endommagé par la nucléation et le développement de cristaux de solvant lors du refroidissement du gel, ce qui produit des pores très larges [4]. Pour atténuer ce phénomène, le gel du solvant doit se faire le plus rapidement possible, c'est pourquoi le gel est parfois immergé dans l'azote liquide [5]. Il est important que le solvant ait un faible coefficient d'expansion ainsi qu'une pression de sublimation la plus haute possible. Malgré tout, cette méthode de séchage n'est pas adaptée aux gels fragiles, et seuls des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur ont pu être obtenus [6], c'est pourquoi elle est principalement utilisée pour des aérogels organiques.



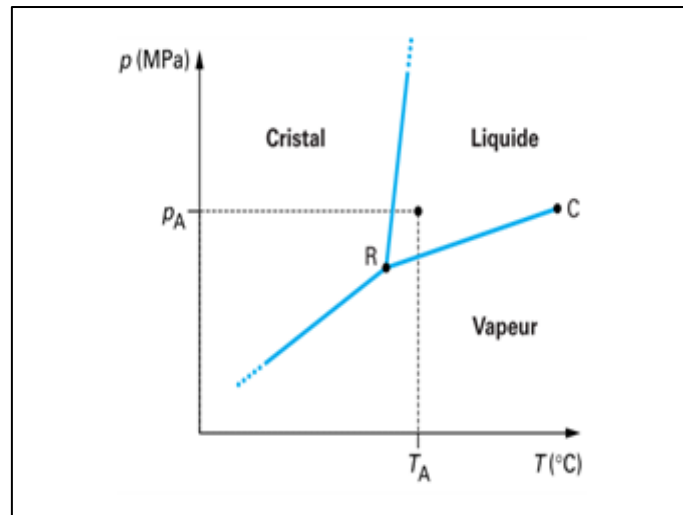


Figure II.8 : Diagramme correspondant au séchage par lyophilisation

Lorsque la procédure de lyophilisation a été choisie, la cellulose était coagulée dans l'eau (agitée et passée à l'Ultra-Turrax) et aucun lavage dans les alcools n'a été réalisé. Ces échantillons gonflés dans l'eau ont été placés tout d'abord dans des boîtes de Pétri et puis congelés à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans un congélateur pendant une nuit. Les échantillons congelés ont été ensuite placés dans un lyophilisateur (Christ Alpha 1-2 LD Plus) sous une pression de 80 mbar. Le vide a été réalisé lentement à l'intérieur de la chambre afin d'éviter toute fissure dans la structure de l'aérogel. Des échantillons ont été laissés à sécher pendant 48 heures dans le lyophilisateur. La vapeur d'eau est condensée sur un serpentin refroidi à  $-52^{\circ}\text{C}$  (Figure II.9).

Le solvant congelé est éliminé par sublimation sous vide (lyophilisation), ce qui entraîne la formation de matériaux poreux. Les matériaux préparés à l'aide de ce type de séchage présentent différents types de pores, macroporeux, mésoporeux et microporeux.



Figure II.9 : photographie du dispositif de lyophilisation

## IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET APPAREILLAGES

### IV.1. Propriétés morphologiques et structurales

#### IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation directe des matériaux macroporeux et mésoporeux à la différence de certaines techniques présentées par la suite qui nécessitent une exploitation des données.

La microscopie électronique à balayage consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique, le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie (forme, taille) des particules, la rugosité de surface ainsi que la présence, la taille et l'étendue de macropores.

Les observations ont été réalisées par Danièle Dupeyre (CERMAV) à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6460LV (Tokyo, Japon) avec une détection d'électrons secondaires. Ces électrons, émis par la couche superficielle de l'échantillon, sont de faible énergie. L'image obtenue donne une vision topographique de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Des tensions d'accélération de 10 et 20 kV ont été utilisées de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande.

Le mode de préparation du plot dépend de la nature des échantillons. Dans le cas d'une poudre, celle-ci est directement déposée sur le plot en laiton recouvert de scotch double face. Dans le cas d'une suspension, on effectue un traitement de surface du plot pour favoriser l'étalement de la goutte lors de son dépôt et de son séchage. Ce traitement (effluage plasma) consiste à appliquer une haute tension à basse pression pendant environ 40s. Dans le cas d'un aérogel, l'observation a été effectuée sur une partie intérieure et vu que ces matériaux sont isolants, les surfaces ont été rendues conductrices par dépôt d'une couche ultramince d'or à l'aide d'un métalliseur.

Dans les deux premiers cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.

### IV.1.2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

Des observations par microscopie ont été pratiquées afin d'obtenir des informations sur la morphologie et l'état de surface des différentes celluloses. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à effet de champ (*Field Effect Gun*).

Le Microscope électronique à balayage MEB à effet de champ met en œuvre un canon à émission de champ FEG, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui conduit à des images de microstructures de très haute résolution (1nm) et de grande qualité (*Jaksch, 1996*) [7]. En effet, le canon à émission de champ, appelé également cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une diminution de la brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution à des grossissements plus importants que pour les microscopes électroniques classiques. Ce microscope nous a permis d'observer la microstructure des dépôts en surface.

Nos échantillons ont été observés par MEB-FEG à l'aide d'un microscope JEOL, modèle quanta 200FEI avec une tension d'accélération de 12,5 kV à l'Institut Polytechnique de Grenoble (France). Une goutte de la suspension de la cellulose et NFCs, avec une très faible teneur en matières solide de 10<sup>-5</sup>%, a été déposée sur une grille enduite de carbone et recouverte d'une fine couche d'or.

### IV.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet.

Le contraste des échantillons a été augmenté par coloration négative. Il s'agit d'une technique simple et rapide à mettre en œuvre. On utilise un colorant liquide à base d'atomes lourds (acétate d'uranyle) résistant aux électrons, et donc permettant une observation à de forts grossissements. Une goutte de suspension diluée est tout d'abord déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film mince de carbone et ayant subi un traitement d'effluage pendant 30s. Après une minute, l'excès de liquide est absorbé avec du papier filtre et une goutte de colorant est déposée. Le colorant vient mouiller le film de

carbone et l'échantillon. On attend une minute et de la même façon que précédemment, on absorbe l'excès de colorant. Observé par MET, l'objet étant plus léger que le colorant il apparaît comme une zone claire dans un fond sombre.

L'observation par MET a été effectuée à l'aide d'un microscope Philips CM200, avec une tension d'accélération de 80 kV.

### IV.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (atomic force microscopy) est une technique permettant de mesurer un grand nombre de propriétés physiques ou chimiques d'une surface. Son principe consiste à déplacer une sonde locale (une pointe en général) à proximité d'une surface. Cette sonde est constituée de nitrure de silicium cristallin sous forme d'une pyramide ou d'un cône avec une pointe très fine dont le rayon de courbure mesure de 5 à 200 nm. Cette sonde est montée à l'extrémité d'un levier en silicium souple, qui agit comme un ressort avec une constante de raideur bien déterminée. La face arrière est généralement recouverte d'une couche mince métallique (souvent or) afin d'améliorer la réflectivité du faisceau laser qui est utilisé pour mesurer sa déviation. Cette déviation dépend de la nature de la sonde et sa sensibilité à la densité électronique de surface, aux forces de Van der Waals, aux forces magnétiques, aux forces électriques, à la friction, aux gradients de température, ...

La déviation de la pointe suit la loi de Hooke :

$$F = -k.\Delta Z \quad \text{Eq. II.1}$$

Où  $k$  et  $\Delta Z$  sont respectivement la raideur du levier et le déplacement de l'extrémité du levier.

La déviation de la pointe sous l'effet de la surface analysée implique des variations de signal reçu par une photodiode dues au déplacement du faisceau laser réfléchi sur la pointe. Un système d'asservissement entre la photodiode et le scanner permet de contrôler le mouvement de la pointe au-dessus de la surface.

Pour des observations d'AFM, la suspension aqueuse de nanocristaux de cellulose a été diluée à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  avec de l'eau distillée (NFCs ont été dilués à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Une gouttelette de la suspension a été déposée sur une feuille de mica (agar) et l'eau a été évaporée. L'échantillon sec a été collé sur un disque métallique. Les images AFM ont été enregistrées en mode contact avec un microscope Nanoscope IIIa (Brucker nano, Santa Barbara, États-Unis).

Des images de hauteur et de phase de 512 x 512 points ont été enregistrées en atmosphère ambiante et à la température ambiante. La sonde de silicium (RTESP, Brucker nano) à une constante de raideur de 20-80 N/m. L'amplitude a été réglée à 2 V et l'amortissement limitée à 10%. La vitesse d'imagerie n'était pas plus rapide que 0,5 Hz. Les images obtenues ont été traitées avec Nanoscope 6,13R1 et logiciel Gwyddionv 2,29.

#### IV.1.5. Diffraction des rayons X

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné.

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau. Dans un cristal, les atomes (ou chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères) sont rangés périodiquement et forment des familles de plans parallèles appelés plans réticulaires et caractérisés par la distance réticulaire entre plans d'une même famille (Figure II.10).

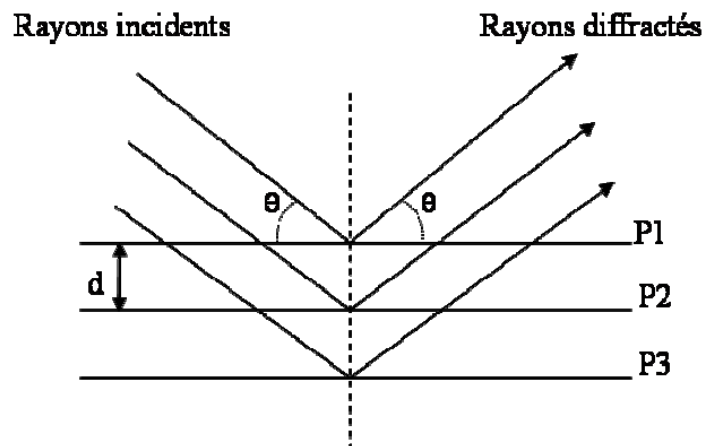


Figure II.10 : Principe de la loi de Bragg

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq. II.2}$$

Où  $d$  : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller ( $hkl$ ),

$n$  : l'ordre de diffraction,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau entrant,

$\theta$  : l'angle d'incidence.

La diffractométrie des rayons X a été réalisée sous vide à l'aide d'un générateur de rayons X Philips PW3710 avec rayonnement Cu K $\alpha$  d'une longueur d'onde de 1,5418 Å.

Les spectres de diffraction ont été vérifiés sur une plage de 2 $\theta$  à température ambiante avec une vitesse de balayage de 0,018° s<sup>-1</sup>. Les modèles ont été enregistrés, analysés et la phase compensée par logiciel X'PERT, collecteur de données et de graphiques.

Dans le cas de l'analyse d'une poudre, celle-ci est soit introduite dans un capillaire en verre spécial de 0,7 mm de diamètre intérieur, soit compactée sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse Speccac. Dans le cas d'aérogels, ceux-ci sont directement fixés sur le collimateur.

### IV.1.6. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (EDS ou EDX'energy dispersive X-ray spectrometry') est une technique d'analyse utilisée pour réaliser l'analyse élémentaire d'un échantillon. Le faisceau d'électrons qui excite les atomes de l'échantillon produit des rayons x afin d'évacuer l'excès d'énergie. L'énergie des rayons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, formant ainsi des pics dans le spectre. Comme la position du faisceau d'électrons peut être contrôlée avec précision, le spectre EDX peut être collecté dans une zone sélectionnée de l'échantillon. Cette technique donne une analyse élémentaire de quelques microns cubes de matériau. Cette technique d'analyse des rayons X (EDX), associée au MEB permet d'obtenir des informations qualitatives sur la présence d'éléments atomiques.

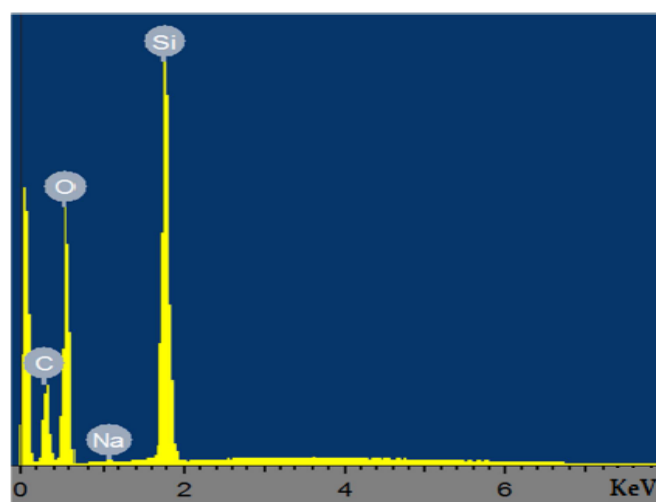


Figure II.11 : Exemple d'Analyse EDX

L'analyse EDX a été réalisée sur système Oxford INCA Energy 200 Prime au LIMATB à Lorient, avec une tension d'accélération de 10 keV et une pression de 0,5mbar dans la chambre.

### IV.1.7. Adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

L'aérogel à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, est placé dans une cellule de mesure de volume connu. A température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous pression initiale connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre  $P$ . La mesure de la différence de pression  $P_i - P$  permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons sous forme d'aérogel ont été placés dans la cellule de mesure pour dégazer toutes les molécules d'eau adsorbées. Le dégazage du matériau a été effectué d'après la procédure suivante : la première étape consiste à chauffer l'échantillon à 50°C pendant une heure. La deuxième étape sera une élévation de température à 100°C pendant 15h sous  $10^{-2}$  Torr. Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter la dégradation du matériau. Par la suite, la cellule de mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à -196°C tout au long de la mesure, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. Un isotherme d'adsorption / désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP) en fonction de la pression relative de l'azote ( $p/p^\circ$ ).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la forme des hystérèses permet dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié. Les différentes isothermes sont classées selon l'IUPAC [8] en six types distincts. Les aérogels présentent deux types de pores (micropores et mésopores), c'est pourquoi l'allure de l'isotherme du matériau (Figure II.14) est une combinaison de deux

types d'isothermes : les isothermes de type I caractéristiques des matériaux microporeux et les isothermes de type IV correspondant aux matériaux mésoporeux représentés sur la Figure II.12.

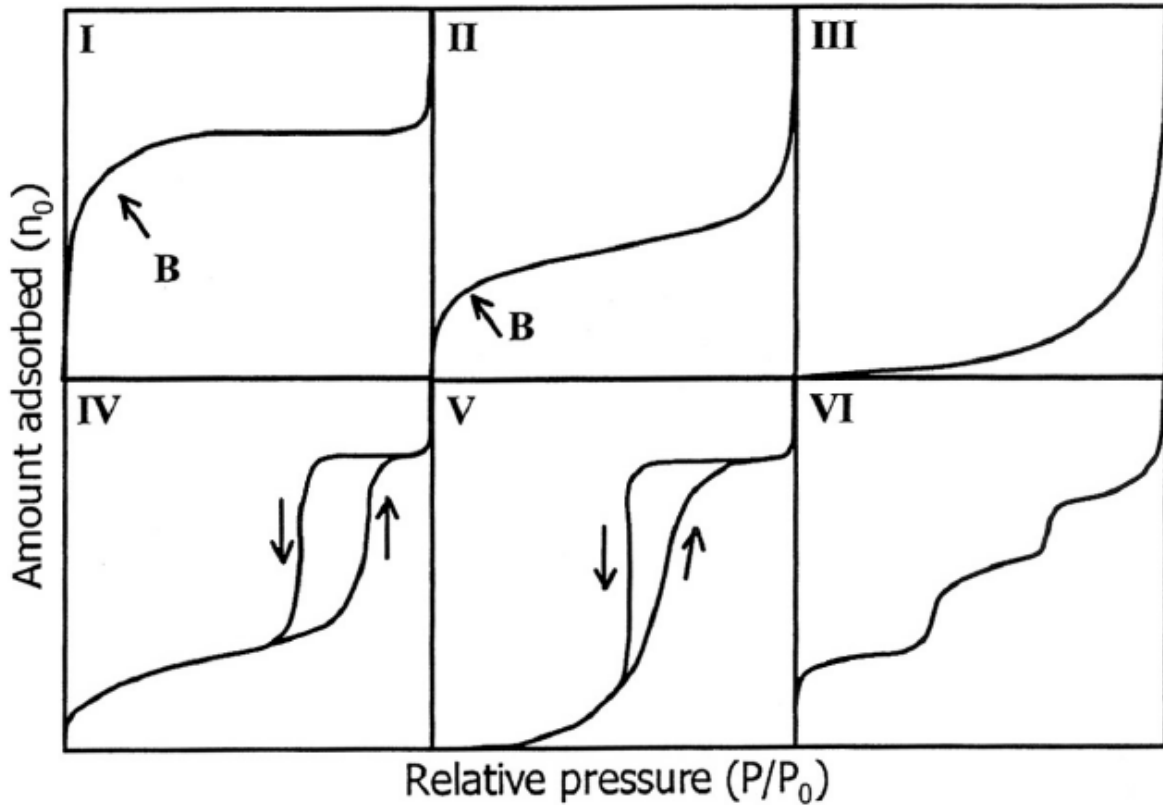


Figure II.12 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC.

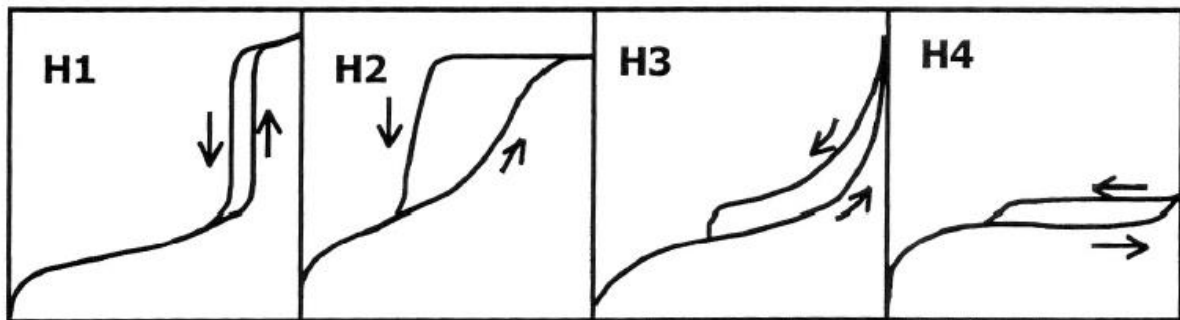


Figure II.13 : Les différentes formes d'hystérésis.

Les deux boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

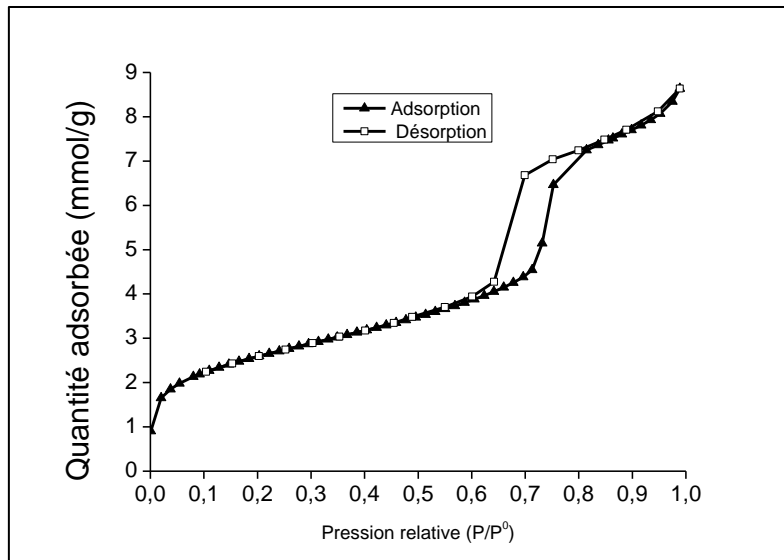


- La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Par contre, les deux boucles d'hystérésis notées H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

L'aérogel se caractérise par une isotherme d'adsorption/désorption d'azote de type IV avec une hystérèse de type H1 (Figure II.14) selon la classification de l'IUPAC [8]. Une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée pour des pressions relatives très faibles correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'azote a été observée. Pour des pressions relatives plus élevées, l'augmentation progressive du volume adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire, la couche adsorbée s'épaissit progressivement. A partir d'une certaine pression, l'augmentation plus rapide du volume adsorbé traduit un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores qui est suivi par l'apparition d'un palier de saturation. Une boucle d'hystérésis lors de la désorption du gaz est observée sur l'isotherme due au fait que la désorption de l'azote condensée par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible.



**Figure II.14** : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote caractéristique d'un aérogel de silice de type SBA-15.

L'exploitation des isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre de pore caractérisant le matériau.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller) [9]. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives ( $p/p^0$ ) comprises entre 0,03 et 0,2 domaine de pression correspondant à la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie.
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables.
- Il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption : la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbable, sauf pour la première couche où elle est supérieure.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Lorsque toutes ces hypothèses de calcul sont respectées, le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation BET [10] :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq. II.3}$$

Où  $V$  : le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ )

$V_{\text{mono}}$ : le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ )

$P^\circ$  : la pression de saturation de la vapeur d'azote concernée

$C_{\text{BET}}$ : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau ( $E_1$ ) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote ( $E_L$ ).

De fortes interactions adsorbant-adsorbé sont caractérisées par une grande valeur de la constante  $C_{\text{BET}}$ .

$$C_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Eq. II.4}$$

La valeur de  $V_{\text{mono}}$  peut être alors déduite ainsi que la surface spécifique du matériau, généralement appelée  $S_{\text{BET}}$ , s'exprime selon l'Équation II.5:

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 * V_{\text{mono}} \quad \text{Eq. II.5}$$

Où  $S_{\text{BET}}$ : la surface spécifique du matériau ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$n$  : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à  $V_{\text{mono}}/V_{\text{STP}}$  (à savoir  $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$N$  : le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\sigma$ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ) [11]

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V \quad \text{Pour } p/p^\circ > 0,95 \quad \text{Eq. II.6}$$

Où  $V_{\text{poreux}}$ : le volume d'azote en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

$\rho_{\text{gaz}}$ : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$\rho_{\text{liquide}}$ : la masse volumique de l'azote à l'état liquide ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$V$  : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ ).

La loi de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur. Elle est donnée par l'Équation suivante :

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad \text{Eq. II.7}$$

Où  $p$  : pression du gaz

$p^{\circ}$  : pression de liquéfaction du gaz à  $T_{exp}$

$\gamma$ : tension superficielle du liquide

$V_m$ : volume molaire du gaz

$r$  : rayon de courbure

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) [12] appliquée à la branche de désorption. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores. Cette méthode n'est pas adaptée pour ce type de matériaux et a été critiquée dans la littérature [13]. Par conséquent, un calcul de la taille de pore en utilisant la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer) [14] a été aussi reportée. Dans ce manuscrit nous avons présenté les valeurs de volume poreux total ( $V_p$ ), le volume mésoporeux ( $V_{mes}$ ) et le volume microporeux ( $V_{mic}$ ) calculées à partir des équations reportées par Galarneau et al. [15].

$$D_{BdB} = 1,05 a \varepsilon_{mes}^{1/2} \quad \text{Eq. II.8}$$

Où  $a$  : paramètre de maille

$\varepsilon_{mes}$  : la fraction de mésopore

$$\varepsilon_{mes} = \frac{V_{mes}}{(V_p + \frac{1}{\rho_m})} \quad \text{Eq. II.9}$$

Où  $\rho_m$ : densité de matériau

$V_p$ : Volume poreux

$V_{mes}$ : Volume mésoporeux

$$V_{mes} = \left(\frac{D_{BdB}}{1,05a}\right)^2 \left[V_p + \left(\frac{1}{\rho_m}\right)\right] \quad \text{Eq. II.10}$$

$$V_{mic} = V_p + V_{mes} \quad \text{Eq. II.11}$$

$$t = a - 0,95D_{BdB} \quad \text{Eq. II.12}$$

## IV.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aérogel ont été déterminées avec des essais de compression uniaxiale à grandes déformations. Ces analyses ont été effectuées avec l'instrument de TA DMA 2980 au LIMATB à Lorient. Des échantillons ont été placés entre deux plaques parallèles (Figure II.15). Les tests ont été effectués à température ambiante (23,4°C), la pression atmosphérique et 50% d'humidité relative. Le module d'élasticité en compression a été mesuré sur des échantillons ayant les dimensions suivantes : 25 x 25 x 4 mm<sup>3</sup>.

Des échantillons ayant une forme carrée ont été compressés à un taux de déplacement de 0,04 mm/s. R. Gavillon [16] a montré que la compression de l'aérocellulose est légèrement dépendante de la vitesse de déplacement, car ce sont des matériaux visco-élastiques. Toutefois, les différences ne sont pas significatives en raison d'erreurs expérimentales élevées. Nous avons choisi d'être à 0,04 mm/s pour garantir presque les mêmes conditions expérimentales que R. Gavillon et permettre la comparaison. Une attention particulière a été portée afin d'avoir deux surfaces planes et parallèles pour chaque échantillon. Au moins 5 échantillons de la même formulation ont été testés afin de garantir la reproductibilité.

Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont tracées pour chaque échantillon. Le module de compression  $K$  (MPa) est défini comme la pente à l'origine de ces courbes. Les propriétés mécaniques au seuil (à la limite d'élasticité) ont également été caractérisées. La contrainte au seuil  $\sigma_s$  (MPa) et la déformation au seuil  $\varepsilon_s$  (%) ont été reportées pour chaque échantillon.



Figure II.15 : Exemple de test de compression uniaxiale sur un aérogel.

Figure II.15 montre que la compression est uniforme et l'aire de la section transversale n'évolue pas le long de l'essai. Cela a été vérifié pour chaque échantillon. Par conséquent, la contrainte  $\sigma(t)$  est liée à la force  $F(t)$  divisée par l'aire de la section initiale  $A_0$  (Equation (II. 13)).

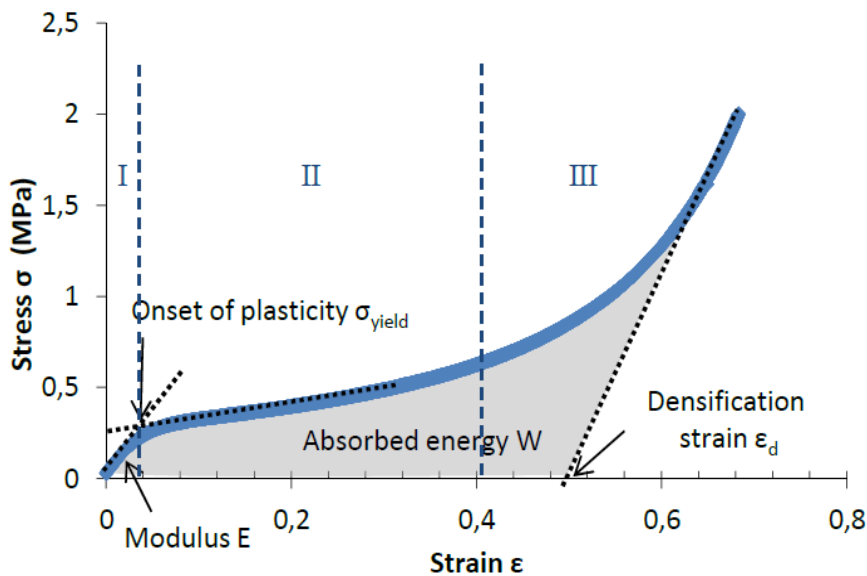
$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{A_0} = \frac{4F(t)}{\pi d^2} \quad \text{Eq. II.13}$$

La déformation est définie comme :

$$\varepsilon(t) = \frac{l(t)-l_0}{l_0} \quad \text{Eq. II.14}$$

avec  $l(t)$  la longueur de l'échantillon à un temps  $t$  et  $l_0$  la longueur initiale.

Une courbe contrainte-déformation de la compression a été présentée. Un exemple d'une compression d'un aérogel à base de pectine est donné dans la Figure II.16.



**Figure II.16** : Courbe contrainte-déformation pour un aérogel à base de pectine de  $0,09\text{g/cm}^3$

On peut distinguer trois domaines différents sur la courbe contrainte-déformation. La réponse d'un matériau poreux à la force appliquée peut être présentée schématiquement en (Figure II.17) :

- Le premier domaine correspond aux déformations de la matière faibles et réversibles, c'est la région élastique (Figure II.17-a). Parois cellulaires se plie sous la contrainte, mais retrouve leur forme quand la contrainte est libéré. La contrainte est directement proportionnelle à la déformation. Nous définissons le module de compression  $K$  (module d'élasticité) comme la pente dans la région linéaire de la courbe  $\sigma = f(\varepsilon)$ .

- Le deuxième domaine est observé quand le stress est trop fort. Les parois cellulaires commencent alors à s'effondrer par flambage (Figure II.17-b). C'est le début de la plasticité. On observe un plateau appelé le plateau de la plasticité. Au cours de cette phase le matériau absorbe l'énergie.

- Le troisième et dernier domaine est la densification du matériau. Les parois cellulaires commencent à se toucher (Figure II.17-c) et la contrainte augmente extrêmement rapidement. La fin de la plasticité (domaine II et le début du domaine III) est caractérisée par la déformation de densification  $\epsilon_d$ .

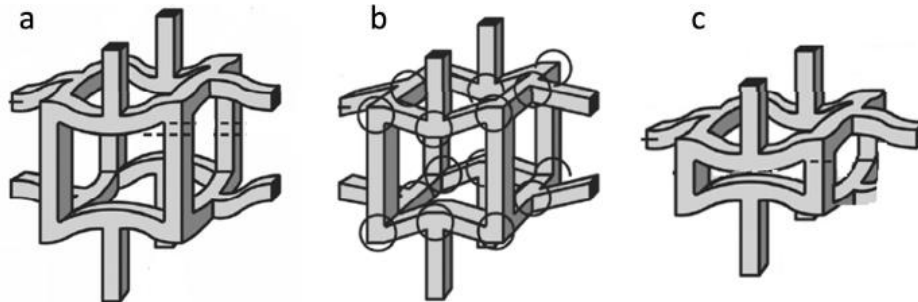


Figure II.17 : Déformation des parois cellulaires au cours d'une contrainte de compression uniaxiale [17].

### IV.3. Propriétés thermiques

#### IV.3.1. Conductivités thermiques

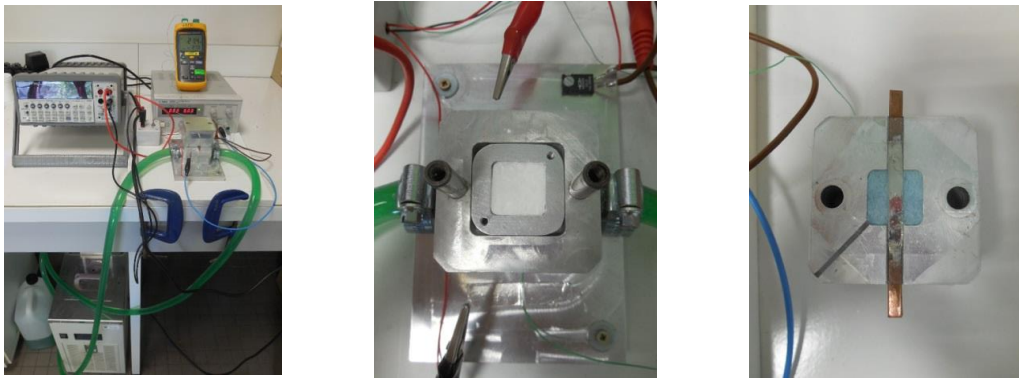
Les mesures de conductivité thermique sur des super-isolants sont particulièrement délicates en raison de la faible conductivité thermique des échantillons : la plupart des méthodes de mesure de conductivité thermique utilisées sur des matériaux classiques et isolants atteignent alors leurs limites car la moindre mesure électrique a fortement tendance à perturber les signaux. Il est donc nécessaire de se placer dans des conditions particulières pour prendre en compte le plus de phénomènes possibles et atteindre un niveau de précision suffisant pour mesurer une conductivité thermique dans le domaine de la super-isolation. Les méthodes les plus répandues dans ce domaine sont la méthode en régime stationnaire et la méthode en régime transitoire.

Les méthodes stationnaires permettent de mesurer simultanément l'écart de température, ainsi le flux thermique traversant l'échantillon. La difficulté de ce type de méthode repose sur l'arrivée au régime stationnaire, qui peut prendre plusieurs heures, ainsi que la mesure du flux unidirectionnel traversant l'échantillon, et la température avec précision. La méthode la plus connue en régime stationnaire, est la méthode de la plaque chaude gardée [18].

Les méthodes transitoires permettent d'identifier la conductivité ou la diffusivité thermique d'un matériau [19]. Ce type de mesure se caractérise par les mesures des températures variables dans le temps. La complexité de ce genre de méthode de mesure

réside dans le modèle et la méthode d'identification. Généralement, les méthodes transitoires présentent des inconvénients majeurs, tels que la mise au point des échantillons, l'identification de la précision de la méthode et la difficulté d'analyses des données obtenues. On peut citer comme méthode de mesure transitoire : la méthode du fil chaud, les sondes thermiques, la méthode à deux fluxmètres et la méthode flash.

Donc, il existe deux types de méthodes pour mesurer la conductivité thermique d'un échantillon sous forme d'aérogel : la première est réalisée à l'état d'équilibre (par exemple compteur de flux thermique) et la seconde se fait dans un régime non stationnaire (par exemple fil chaud). La dernière méthode mentionnée, utilisée dans notre étude, sera brièvement décrite ci-dessous.



**Figure II.18** : Photographie du dispositif expérimental du ruban chaud.

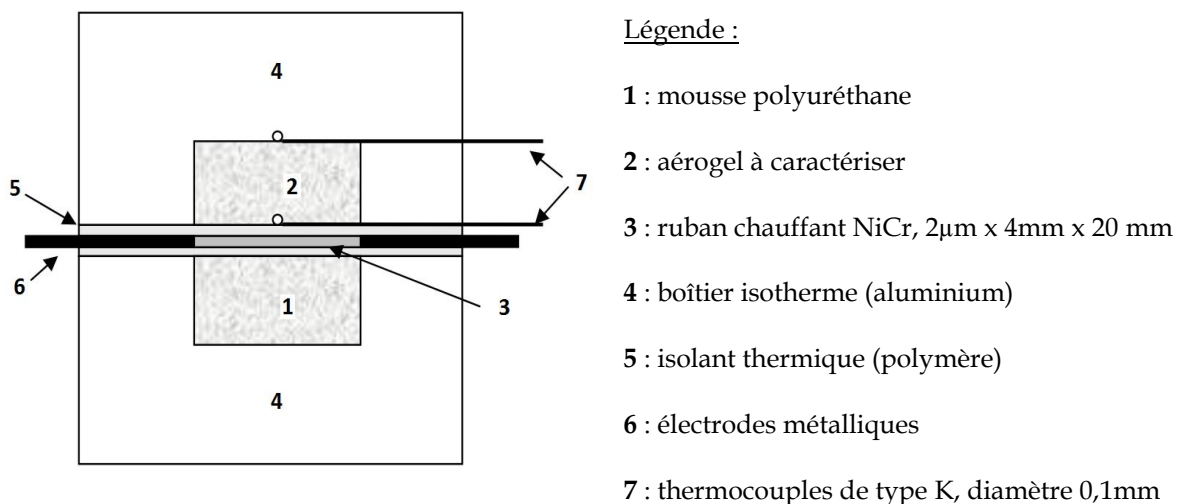
Un dispositif de mesure de conductivité thermique basé sur le principe du ruban chaud est installé puis étalonné (Figure II.19). Le volume d'aérogel nécessaire pour remplir l'enceinte est de  $1,57 \text{ cm}^3$ . Il est constitué de deux petites cavités, l'une contenant l'échantillon d'aérogel (2) et l'autre de la mousse polyuréthane (1), disposées de part et d'autre d'un mince ruban chauffant de nickel-chrome (3). Les deux cavités (1) et (2), symétriquement positionnées par rapport au ruban (3), ont été réalisées dans un boîtier isotherme en aluminium (4). Le ruban (3) est isolé électriquement du boîtier (4) au moyen de films de polymère de  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur (5). L'alimentation électrique du ruban (3) s'effectue grâce à deux électrodes métalliques (6). Par ailleurs deux thermocouples de type K (7), implantés dans le dispositif, permettent de mesurer la température au centre du ruban et celle du boîtier. La température du boîtier est maintenue constante à  $20,7^\circ\text{C}$  par une circulation d'eau régulée en température.

La conductivité thermique de l'échantillon (2) est déterminée en régime permanent à partir de la mesure de conductance ruban-boîtier (en  $\text{W.K}^{-1}$ ). La conductance est calculée en



faisant le rapport entre l'échauffement mesuré au centre du ruban et la puissance électrique dissipée par ce ruban. En pratique l'échauffement imposé est de 5 à 10°C.

La conductance est liée à la conductivité de l'échantillon selon une loi caractéristique du dispositif de la forme  $K=A.\lambda+B$  (avec K: conductance en  $W.K^{-1}$ ,  $\lambda$ : conductivité thermique en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). A et B sont des constantes dépendantes des caractéristiques du ruban, des cavités et des thermocouples. Il convient donc de les déterminer par un étalonnage qui consiste à relever la conductance de plusieurs matériaux dont la conductivité est déjà connue. La courbe de conductance mesurée en fonction de la conductivité connue permet de déterminer les constantes A et B. Ainsi, il suffira de mesurer la conductance lors de la mesure des aérogels pour déterminer leur conductivité thermique.



**Figure II.19 :** Représentation schématique en coupe du dispositif de mesure de conductivité thermique.

La densité des aérogels est facilement obtenue par pesée d'échantillons de dimensions connues. Les résultats d'évolution de la conductivité thermique en fonction de la densité pour les différentes celluloses (PBPD, NCC et NFCs) sont décrits dans les prochains chapitres, et pour la variation de la densité, on comprime l'échantillon et on applique la relation suivant :

$$\text{Densité} = \text{Masse (mg) de l'échantillon} / V \text{ creuse (cm}^3\text{)} \quad \text{avec : } 1,57 \text{ cm}^3.$$

#### IV.3.2. Analyses Thermiques (ATG/ATD)

Deux propriétés physiques sont examinées lors de l'analyse thermique des matériaux. L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure les pertes de masse de l'échantillon et

l'analyse thermodifférentielle (ATD) qui représente l'échange de chaleur. L'ATG et l'ATD sont toujours couplées afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon.

Au cours de cette étude, ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur Mettler Toledo TGA/DSC 1STARe SW. Environ 50 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 900  $\mu$ l. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère inerte (sous azote). L'échantillon subit une montée en température de 20 à 600 °C avec un débit de chauffe de 10 °C/min.

La perte de poids engendrée par la dégradation thermique est enregistrée pour chaque échantillon pour identifier les composants dégradés.

L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique pour un échantillon brut ou en silanols pour un échantillon calciné (pour la silice mésoporeuse de type SBA15).

L'ATD résulte de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide) qui sont soumis au même traitement thermique. Cette analyse est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique.

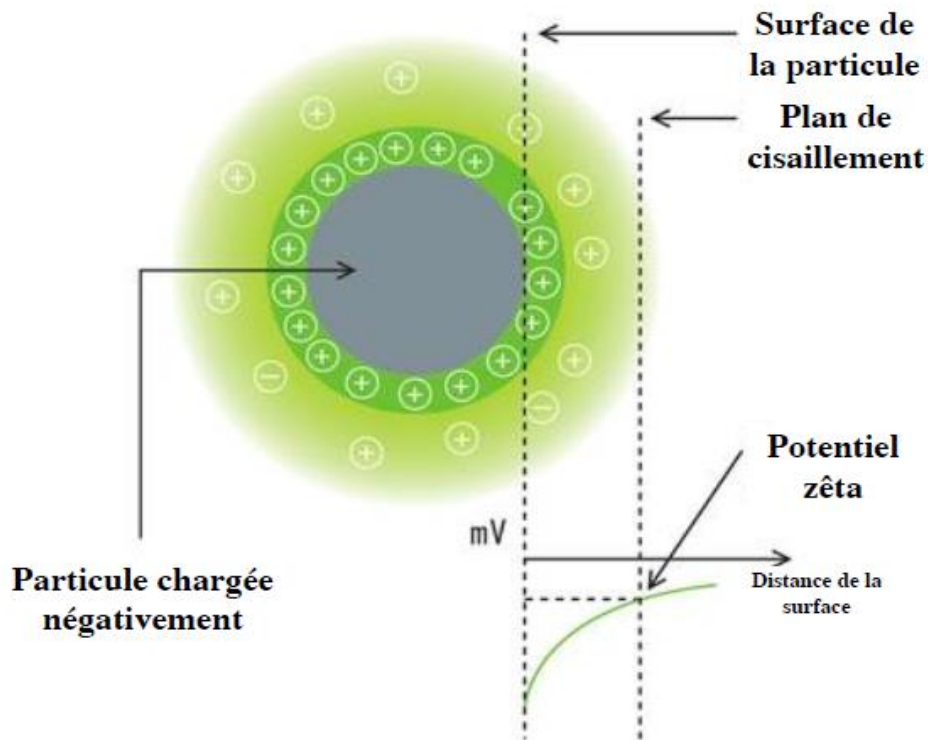
En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon donnent lieu à une variation d'enthalpie. Ces variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à la référence.  $\Delta T=0$  en absence de phénomène,  $\Delta T>0$  pour une réaction exothermique et  $\Delta T<0$  pour une réaction endothermique.

Ainsi, en combinant ATG et ATD, on peut corréliser les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

Nos échantillons présentent généralement deux pertes de masse comme représentés sur les Figures V.12-a et V.12-b dans le chapitre V, pour un aérogel à base de nanozéolithes et de silice de type SBA15, respectivement. Cette analyse permet de déterminer les quantités d'eau physisorbée ( $T<100^{\circ}\text{C}$ ) et de cellulose ( $T>180^{\circ}\text{C}$ ) présentes dans l'aérogel qui sont de l'ordre de 6 et de 65%, respectivement.

#### IV.4. Zétamétrie

Une particule chargée en solution s'entoure d'un nuage ionique, de telle façon qu'il existe une double couche électrique autour de chaque particule. La première couche est appelée couche de Stern. Elle correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions fortement liés à cette dernière. La seconde, externe, est plus diffuse et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires. Le plan externe de glissement (plan de cisaillement) de la particule est situé à la surface extérieure de cette seconde couche. Lorsque la particule se déplace dans le milieu, on considère que la structure de ces couches reste stable. C'est au niveau du plan de glissement (plan de cisaillement) que le potentiel zêta est mesuré (Figure II.20).



**Figure II.20** : Représentation schématique des couches électriques entourant une particule chargée et définition du potentiel zêta.

Lorsque la solution est soumise à un champ électrique, il en résulte un phénomène de microélectrophorèse. Les particules chargées vont se déplacer vers l'électrode de signe opposé. A l'équilibre, l'intensité des forces de frottement est égale à l'intensité de la force d'attraction électrostatique. Les particules vont donc se déplacer à vitesse constante. Cette vitesse dépend du champ électrique appliqué, de la constante diélectrique du milieu et du potentiel zêta qui est le potentiel mesuré au niveau du plan de cisaillement. La détermination

de la vitesse de migration permet d'accéder au potentiel zêta de la particule et à la mobilité électrophorétique dans le milieu étudié. Cette dernière est définie par :

$$\mu = V/E \quad \text{Eq. II.15}$$

Avec  $V$  la vitesse en  $\mu\text{m/s}$ ,  $E$  le champ électrique en  $\text{V/cm}$  et  $\mu$  la mobilité électrophorétique en  $\mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ . La conversion des mobilités en potentiel zêta s'effectue à l'aide de la loi de Henry :

$$\mu = \varepsilon\xi[1 + f(ka)]/6\pi\eta \quad \text{Eq. II.16}$$

Avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique,  $\xi$  le potentiel zêta,  $\eta$  la viscosité,  $a$  le rayon de la particule,  $k$  l'inverse de la longueur de Debye-Huckel et  $f(ka)$  la fonction de Henry.

Nous avons utilisé les mesures de potentiel zêta pour caractériser les charges de surface des différentes solutions utilisées (NAz, Az, PBPD, NFCs, NCC). C'est une technique de diffusion de la lumière. Les mesures ont été réalisées dans l'eau avec des suspensions diluées à 0,1% (m/m). La valeur moyenne a été obtenue après une série de 8 à 10 mesures. Ces dernières ont été réalisées sur l'appareil Zetasizer Nano Series de MALVERN.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : V. Cauda, B. Onida, B. Platschek, L. Mühlstein and T. Bein. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 5888-5899. DOI: 10.1039/B805395B.
- [2] : S. Elazzouzi. (2006). Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires. *Thèse CERMA V*.
- [3] : C. Rudaz, & T. Budtova. (2013). *J. Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1966-71.
- [4] : A. C. Pierre. (2002). *J. Chem Rev*, 102 (11), 4243-65.
- [5] : L. Kocon. (2004). Elaboration des gels et aérogels. *Techniques de l'Ingénieur*. Référence J2230.
- [6] : Y.A. Attia, M.S. Ahmed, M. Zhu, Y.A. Attia (Ed.). (1994). Sol-Gel Processing and Applications. *Plenum*, New York, 311.
- [7] : H. Jaksch. (1996). The Contrast Mechanisms of LL-BSE Electrons in FE-SEM Characterization of Polymer, Single Proteins, and Oxidization States of Elements. *Materials World*.
- [8] : K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. (1985). *Pure. Appl. Chem*, 57, 603.
- [9] : S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. (1938). *J. Am. Soc*, 60, 309.
- [10] : F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. (1999). *Academic Press*. San Diego.
- [11] : P. H. Emmet, S. Brunauer. (1937). *J. Am. Chem. Soc*, 59, 1553.
- [12] : E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. (1951). *J. Am. Chem. Soc*, 73, 373.
- [13] : A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. D. Renzo. (1999). *Micro. Meso. Mater*, 27, 297.
- [14] : J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer. (1968). *J. Catal*, 10, 377.
- [15] : A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula. (2003). *New. J. Chem*, 27, 73.
- [16] : R. Gavillon. (2007). Préparation et caractérisation de matériaux cellulose ultra poreux. *PhD thesis*, Ecole des Mines de Paris.
- [17] : L. J. Gibson, & M. F. Ashby. (1999). Cellular Solids: Structure and Properties. *Cambridge University Press*.
- [18] : D. Salmon. (2001). *Meas. Sci. Technol*, 12, 12-89.
- [19] : S. E. Gustafsson, E. Karawacki, and M. N. Khan. (1979). *J. Phys. Appl. Phys*, 12, 9-1411.

## **CHAPITRE III.**

# **CARACTERISATION DES BIOAEROGELS A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES : PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES**

## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>101</b>
<b>II. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE CELLULOSE.....</b>	<b>102</b>
II.1. Nanocristaux de cellulose (NCC) .....	102
II.1.1. Microscope optique.....	102
II.1.2. Observation par AFM des nanocristaux de cellulose .....	104
II.1.3. Microscopie électronique à transmission MET.....	105
II.2. Nanofibrilles de cellulose (NFCs).....	106
II.2.1. Observation par MEB-FEG des nanofibrilles de cellulose.....	106
II.2.2. Microscopie à force atomique AFM .....	107
II.2.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF .....	109
II.2.4. Détermination du degré d'oxydation .....	110
<b>III. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES BIOAEROGELS A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES.....</b>	<b>111</b>
III.1. Analyse morphologique et structurale.....	111
III.1.1. Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	111
III.1.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote (BET).....	116
III.2. Caractérisation thermique des bio-aérogels .....	120
III.2.1. Influence de la densité.....	120
III.2.2. Influence des différentes celluloses.....	123
III.3. Caractérisation mécanique des bio-aérogels .....	126
III.4. Discussion .....	131
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>134</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....</b>	<b>136</b>

## I. INTRODUCTION

Ces dernières années ont été marquées par une demande accrue des consommateurs pour les produits biodégradables et conçus selon des voies plus respectueuses de l'environnement. D'autre part, l'augmentation du prix du pétrole et sa raréfaction ont permis la mise en avant de nouveaux produits d'origine naturelle. L'objectif de cette thèse qui s'inscrit dans cette perspective est de préparer et de caractériser un tout nouveau matériau ultra-poreux à base de cellulose, appelé aérogel.

Même si leur découverte date du début des années 1930 par Kristler, les aérogels sont considérés à l'heure actuelle comme les nouveaux matériaux les plus prometteurs dans le domaine des super-isolants thermiques. En plus d'être le sujet de nombreuses recherches dans ce domaine, leur haut niveau de nanoporosité si caractéristique les rend indispensables dans divers applications comme le développement de séparateurs des piles à combustible. La multitude de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides, et l'apparition de nouvelles méthodes d'élaboration et d'extraction offrent des perspectives d'usage dans les systèmes de filtrage, de capture de poussières ultrafines, etc.

Cependant, pour assurer un développement pérenne vers une industrialisation, les recherches se doivent d'améliorer les processus de fabrication et de promouvoir l'usage de matériaux de base plus respectueux de l'environnement. L'utilisation à grande échelle de ces nouveaux matériaux ne peut se faire sans une réduction des coûts et des difficultés de fabrication, tout en innovant dans des composés plus disponibles et à l'impact environnemental le plus modéré possible.

L'une des matières premières répondant à ces conditions est la cellulose sous ses différentes formes. Extraite de manière aisée et contrôlée de la fibre de palmier dattier cultivée au Maroc, elle constitue un matériau idéal pour élaborer des bio-aérogels. Sa faible conductivité thermique intrinsèque, sa capacité à former une structure en trois dimensions grâce aux nombreuses liaisons hydrogènes qu'elle peut partager et sa légèreté en font un sujet d'étude des plus prometteurs. La bonne résistance des réseaux qu'elle forme lui permet de supporter des procédés de fabrication simples. Mais la conductivité thermique des aérogels organiques reste légèrement supérieure à d'autres types d'aérogels comme par exemple ceux en silice.

L'objectif de ce chapitre est l'élaboration et la mise au point d'aérogels bio-sourcés à partir de cellulose et de ses dérivés. Il s'agit de déterminer les meilleures formulations



permettant d'allier la conductivité thermique la plus basse et la meilleure tenue mécanique possible.

## II. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE CELLULOSE

### II.1. Nanocristaux de cellulose (NCC)

#### II.1.1. Microscope optique

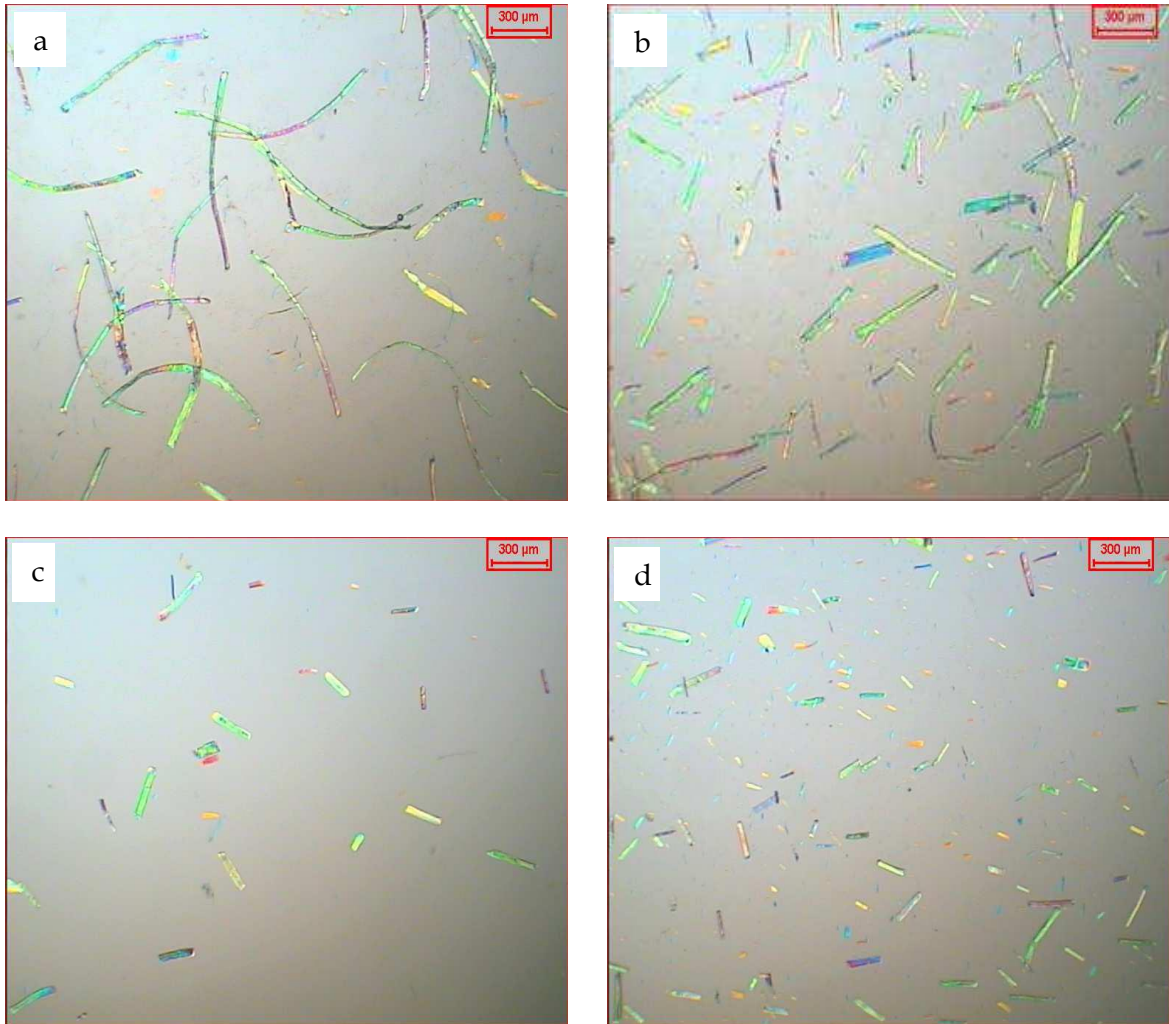
Pour visualiser les nanocristaux de cellulose, nous avons utilisé un microscope optique. Pour caractériser les nanocristaux de cellulose purifiée, nous avons dispersé une faible quantité de nanocristaux de cellulose purifié dans l'eau distillée pour obtenir une suspension aqueuse.

Ci-dessous, on peut observer par microscopie optique, les fibrilles de cellulose issues de fibres de palmier dattier avant hydrolyse (Figure III.1). L'hydrolyse a été réalisée pour enlever la zone amorphe de la cellulose, pour avoir uniquement la zone cristalline.



Figure III.1 : Cellulose avant hydrolyse

Pendant l'hydrolyse, nous avons extrait des échantillons à 10 min, 30 min, 45 min et 60 min afin de voir à quel moment l'hydrolyse se termine et à quel moment les nanocristaux se sont bien dispersés dans l'eau distillée. La Figure III.2 présente les micrographies optiques de ces échantillons à chaque prélèvement.



**Figure III.2 :** Observation par microscope optique des échantillons issus d'hydrolyse de cellulose (a) à 10 min, (b) à 30 min, (c) à 45 min et (d) à 60 min.

Nous pouvons observer dans la Figure III.2-a que les particules de cellulose observées sont similaires et ont la même taille que les fibrilles de cellulose avant hydrolyse. Les zones amorphes de la cellulose n'ont pas donc encore disparu (présence de zones courbées le long des fibrilles observées) et les nanocristaux de cellulose ne se sont pas dispersés au bout de 10 min d'hydrolyse.

La Figure III.2-b montre que la dispersion des nanocristaux de cellulose, sous forme d'agrégats, a bien commencé au bout de 30 min d'hydrolyse mais n'est pas encore terminée (existence de fibrilles longues et courbées). Il y a des particules de cellulose qui sont toujours en cours de dispersion.

Dans la Figure III.2-c, nous avons observé que les nanocristaux de cellulose se sont bien dispersés au bout de 45 min d'hydrolyse. Nous observons des particules bien rectilignes et rigides de plus faible taille. Ces particules représentent des agrégats de nanocristaux de

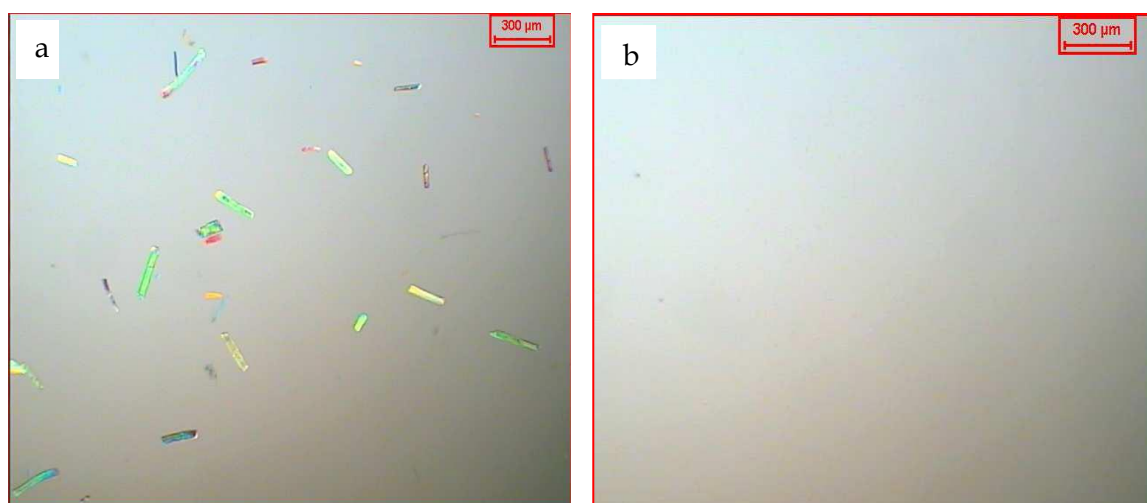
cellulose. Après 60 minutes d'hydrolyse des nanocristaux de cellulose de fibres du palmier dattier, on remarque une bonne dispersion et nous n'observons aucune différence avec l'échantillon pris au bout de 45 min d'hydrolyse. Ainsi, il est inutile de poursuivre l'hydrolyse de 15 min supplémentaires car le résultat sera le même.

#### II.1.2. Observation par AFM des nanocristaux de cellulose

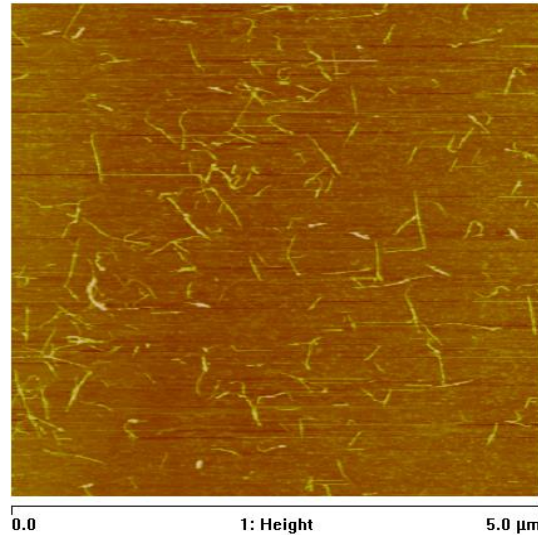
Selon l'origine de la cellulose, les microfibrilles forment, dans les parois, des architectures complexes, dans lesquelles elles ne sont pas nécessairement bien individualisées. Afin d'individualiser correctement les nanocristaux de cellulose, nous avons procédé au traitement mécanique par sonification. Pour éviter la cavitation autour de la sonde, il faut en effet diluer la pâte avant la sonification, les ultrasons entraînant un échauffement rapide de la suspension.

On peut observer les photos par microscope optique des échantillons ayant subi une sonification et remarquer que les particules de cellulose ont disparu (Figure III.3). Ceci signifie que les nanocristaux de cellulose sont bien dispersés et non visibles par microscope optique car leur taille est nanométrique. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un microscope AFM pour caractériser les nanocristaux de cellulose (Figure III.4).

Pour procéder à l'analyse morphologique des nanocristaux de cellulose (ou nanowhiskers) par AFM, il est nécessaire d'enregistrer des images d'objets individuels convenablement dispersés sur un film de mica. Les suspensions obtenues par hydrolyse à l'acide sulfurique des fragments de parois végétale du rachis de palmier dattier à 45°C contiennent des nanocristaux rigides de quelques centaines de nanomètres de longueur (Figure III.4).



**Figure III.3** : Nanocristaux de cellulose avant (a) et après (b) sonification.



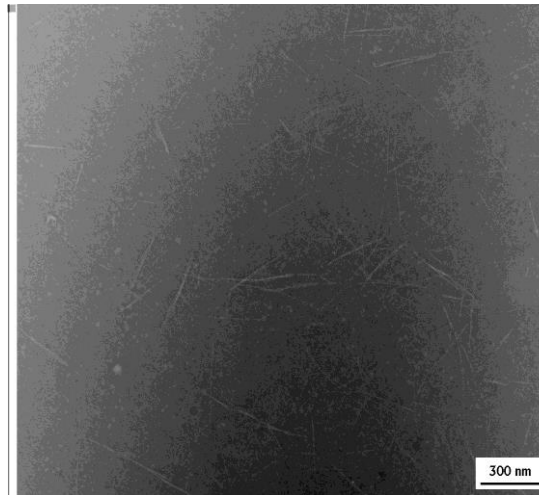
**Figure III.4 :** Observation en microscopie à force atomique (AFM) d'une suspension de nanocristaux (nanowhiskers) de cellulose de palmier dattier

A l'aide du microscope AFM, nous avons mesuré la longueur moyenne des nanocristaux de cellulose qui est de 270 nm avec un diamètre moyen de 7 nm. Le facteur de forme moyen est de 39. Généralement, nous mesurons la longueur d'environ 40 bâtons.

Le facteur de forme des nanocristaux de cellulose extraits à partir du rachis du palmier dattier est plus grand que celui des nanocristaux de cellulose extraits à partir de coton [1] ou de bois [2] et à une valeur proche que pour les nanocristaux de cellulose de sisal [3,4].

### II.1.3. Microscopie électronique à transmission MET

Nous avons aussi utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) dans le but d'étudier et de confirmer la morphologie des nanocristaux de cellulose issus de rachis du palmier dattier. La micrographie MET des échantillons d'une suspension de nanocristaux de cellulose (nanowhiskers) issue de rachis du palmier dattier est reportée sur la Figure III.5. D'une façon générale on peut dire que l'individualisation de ces nanocristaux est favorisée par la présence de charges négatives à la surface des cristaux ( $-\text{SO}_3^-$ ), qui favorisent leur répulsion et donc leur individualisation. Ces groupements ( $-\text{SO}_3^-$ ) à la surface des cristaux résultent de l'hydrolyse acide par l'acide sulfurique.



**Figure III.5** : Micrographie prise à la microscopie électronique en transmission d'une suspension de nanocristaux de cellulose (nanowhiskers) après dépôt sur grille carbonée.

On peut également apprécier la forme très élancée de ces bâtonnets rigides et leur caractère cristallin très marqué qui justifient leur appellation « Nanowhiskers » autrement dit monocristaux en forme d'aiguille. Comme le montre la micrographie (Figure III.5), les nanocristaux de cellulose sont généralement isolés les uns des autres bien qu'on puisse noter la présence de quelques agrégats qui peuvent également se former lors du séchage sur la grille carbonée.

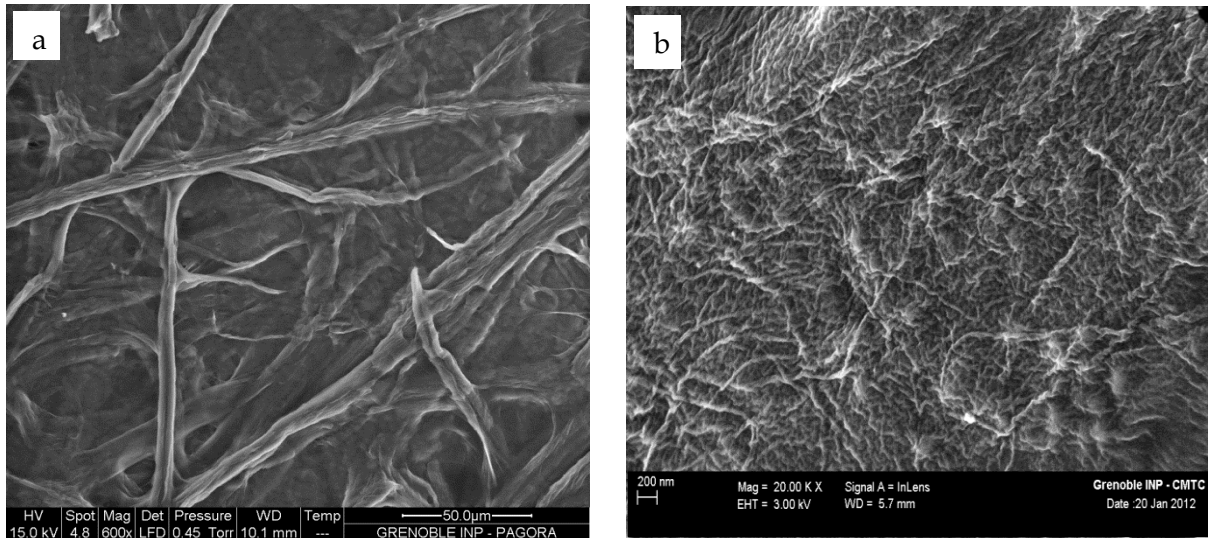
## **II.2. Nanofibrilles de cellulose (NFCs)**

Nous avons décrit dans le chapitre II (Partie III. 3) la préparation des nanofibrilles de cellulose sélectivement oxydées en surface. Il est important de caractériser ces nanofibrilles oxydées (NFCs) et étudier leurs propriétés. La caractérisation a été basée sur l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) et leur morphologie par MEB-FEG et AFM.

### **II.2.1. Observation par MEB-FEG des nanofibrilles de cellulose**

L'oxydation et l'homogénéisation de la cellulose issue de rachis du palmier dattier après traitement chimique et mécanique avec plusieurs passages en homogénéisateur PANDA 2K (GEA Niro Soavi S.p.A, USA) entraînent une défibrillation de la cellulose oxydée par le radical TEMPO.

L'effet du traitement de cisaillement est bien montré par l'observation en microscopie électronique à balayage à effet de champ MEB-FEG (Figure III.6) et aussi par l'observation en microscopie à force atomique AFM (Figure III.7). Les nanofibrilles sont enchevêtrées entre elles mais certaines sont individualisées.



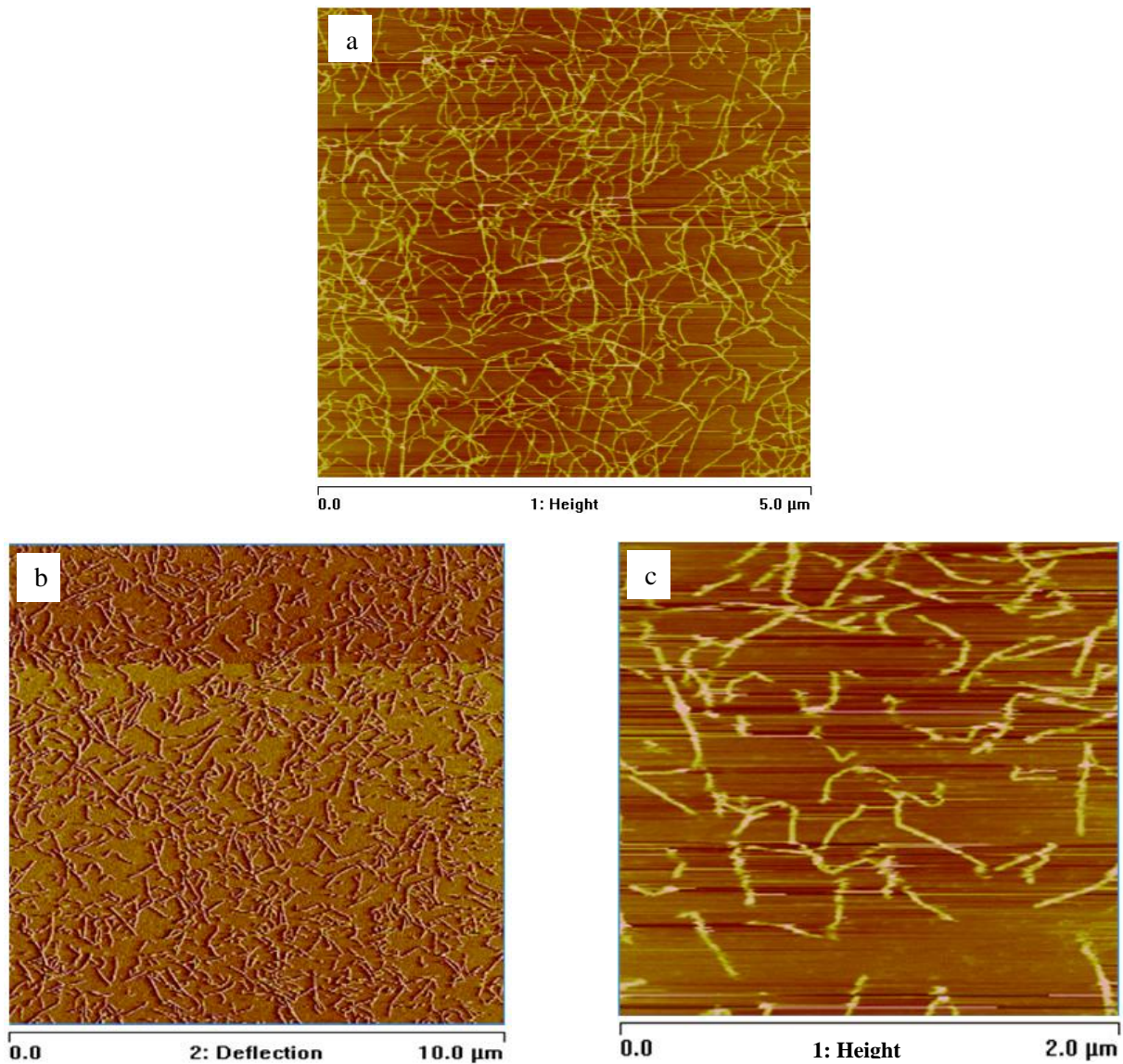
**Figure III.6 :** Observation en microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) d'une suspension (a) de cellulose vierge et (b) de NFC obtenus après 5 min d'oxydation par TEMPO.

La morphologie de NFC-5min et de la cellulose vierge ont été caractérisées par microscopie MEB-FEG (Fig. III.6). Les fibres de l'échantillon de cellulose vierge étaient d'environ 10  $\mu\text{m}$  de large et quelques centaines de micromètres de longueur (Fig. III.6-a). La micrographie de NFC extrait après 5 min d'oxydation par TEMPO est présentée dans la Figure III.6-b et on peut distinguer des fibrilles de plus de 2  $\mu\text{m}$  de longueur et d'environ 40 nm de largeur. Ces fibrilles montrent un facteur de forme important et sont comparables à celles obtenues par cisaillement à l'aide de microfluidizer sans aucun prétraitement oxydatif [5].

### II.2.2. Microscopie à force atomique AFM

Nous avons aussi utilisé la microscopie à force atomique (AFM) dans le but d'étudier et de confirmer la morphologie des nanofibrilles de cellulose oxydées par TEMPO. Les images AFM des échantillons d'une suspension des nanofibrilles de cellulose (NFCs) issues de rachis du palmier dattier sont reportées sur la Figure III.7.





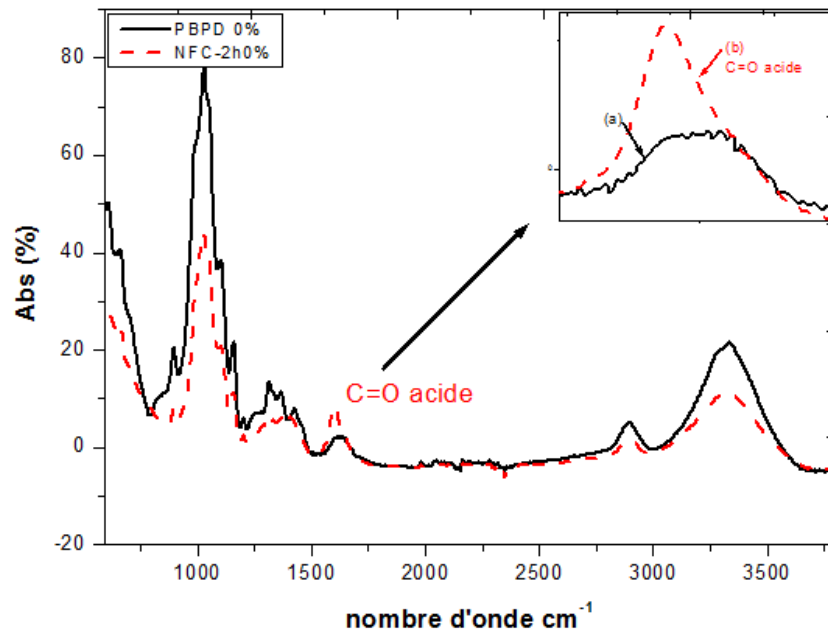
**Figure III.7 :** Observation en microscopie à force atomique (AFM) d'une suspension (a) de NFC obtenus après 5 min d'oxydation, (b) et (c) de NFC obtenus après 2h d'oxydation par TEMPO.

D'après les images observées par l'AFM on constate que lorsque la durée du traitement oxydatif augmente, la dépolymérisation par  $\beta$ -élimination de glycoside devient importante, ayant pour résultat le raccourcissement des fibrilles et la réduction de leur facteur de forme (Fig. III a-b) [6,7]. D'autre part, la largeur des fibrilles est aussi affectée par le temps d'oxydation (ou degré d'oxydation). En fait, les fibrilles obtenues avec des temps d'oxydation plus élevés ont un diamètre plus faible, c'est-à-dire inférieure à 20 nm et quelques centaines de nanomètres de longueur d'une moyenne d'environ 300 nm (Fig. III.7-c). Cette réduction du diamètre de la fibrille pourrait s'expliquer par la plus grande facilité de libération induite de NFC par l'augmentation du degré d'oxydation.

### II.2.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF

L'attribution des différentes bandes du spectre de la cellulose a fait l'objet de nombreuses études. Les travaux de Maréchal et Chanzy [8] décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant un spectre de cellulose non modifiée chimiquement. Le spectre FTIR de nanocristaux de cellulose (NCC) est identique à celui de la cellulose non modifiée chimiquement.

Nous avons caractérisé les nanofibrilles de cellulose obtenus après oxydation de cellulose issue du rachis du palmier dattier par spectroscopie infrarouge. C'est une méthode qualitative, rapide et simple à réaliser pour obtenir des informations sur des échantillons modifiés. Elle nécessite une faible quantité du produit à analyser. Sur le spectre infrarouge obtenu pour la cellulose et les nanofibrilles de cellulose oxydées (Figure III.8), on peut observer les signaux caractéristiques de certains types de liaisons (Tableau III.1).



**Figure III.8** : Spectres infrarouge : (a) cellulose non oxydée (b) nanofibrilles de cellulose oxydées par TEMPO.

Le Tableau III.1 détaille les bandes d'adsorption dans les différents spectres infrarouge. Les nanofibrilles oxydées sont caractérisées par la présence d'une bande intense vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la présence d'un groupe carboxyle.

La croissance d'un pic d'absorption à  $1635\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des molécules d'eau adsorbées et impliquées par des liaisons hydrogène dans la maille cristalline de la cellulose [9].



**Tableau III.1:** Attribution des principales bandes observées dans le spectre infrarouge de la Figure III.8

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3305 - 3405	étirements des groupes hydroxyles O-H
2870 - 2970	étirement de CH et CH <sub>2</sub> ,
1740	élongation de la liaison C=O acide
1635	H <sub>2</sub> O adsorbée
1455	OH (fléchissement dans le plan)
1430	CH <sub>2</sub> , (fléchissement)
1374	CH (fléchissement)
1336	OH (fléchissement dans le plan)
1317	CH <sub>2</sub> , (oscillation)
1282	CH (fléchissement)
1205	OH (fléchissement dans le plan)
1162	pont C-O-C (étirement antisymétrique)
1125	cycle (mode v <sub>ai</sub> )
1110	cycle (étirement en phase antisymétrique)
1015, 1035, 1058	étirement du cycle pyranosique
1000	C-O (étirement)
895	déformation CH du carbone anormérique

La zone d'absorption entre 1500 et 1850 cm<sup>-1</sup> qui contient la bande d'absorption du groupe carboxyle est très importante pour étudier l'oxydation. On peut agrandir cette région entre 1500 et 1850 cm<sup>-1</sup> (Figure III.8). La bande à 1740 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub> de l'acide) permet de confirmer qu'une oxydation a eu lieu.

#### **II.2.4.Détermination du degré d'oxydation**

Le degré d'oxydation désigne le nombre moyen d'hydroxyles primaires oxydés par unité anhydroglucose de l'échantillon de cellulose. En conséquence, le degré maximum d'oxydation est 1. Le degré d'oxydation des échantillons oxydés a été déterminé par dosage conductimétrique.

La conductimétrie a été utilisée par de nombreux chercheurs [10,11] pour déterminer le degré d'oxydation. Le degré d'oxydation est déterminé à partir de la formule III.1 [12].

$$DO = \frac{162 \cdot nCOONa}{m - (36 \cdot nCOONa)} \quad \text{Eq III-1}$$

Avec :

$$nCOONa = (V_1 - V_0) \times [NaOH]$$

(V<sub>1</sub>-V<sub>0</sub>) : correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser les groupes carboxyles présents dans l'échantillon.

[NaOH] : concentration de la solution de soude.

m : masse en g de l'échantillon.

162 = masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'une unité d'anhydroglucose dans une chaîne cellulosique.

36 = (198-162) tel que 198 est la masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'une unité d'anhydroglucose oxydé et sous forme sel de sodium dans une chaîne cellulosique.

Les degrés d'oxydation moyen (DO) des nanofibrilles de cellulose, issus du rachis du palmier dattier, oxydées pendant 5 minutes et 2 heures sont de l'ordre de 0,036 et 0,129, respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle obtenue par Silva, Habibi., et al. [13] lors de l'oxydation par TEMPO de nanofibrilles de cellulose d'*Eucalyptus urograndis*.

### III.CARACTERISATION PHYSICOCHEMIE DES BIOAEROGELS A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES

#### III.1. Analyse morphologique et structurale

##### III.1.1. Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après la sortie du lyophilisateur, le bio-aérogel est débarrassé de son solvant. Il apparaît comme étant relativement homogène au niveau de sa surface. A plusieurs reprises des stries sont visibles (Figure III.9). Nous les avons attribués à la croissance de cristaux de glace durant l'étape de congélation du gel.

A l'aspect, le bio-aérogel est relativement solide, quoiqu'il puisse être facilement compressé tout en reprenant sa forme initiale après quelques minutes de repos. Aucune perte de matière volatile n'est constatée, ni de dépôt sur les mains lors des manipulations. D'une manière générale les aérogels ont une bonne tenue, ce qui est rassurant en terme d'hygiène.



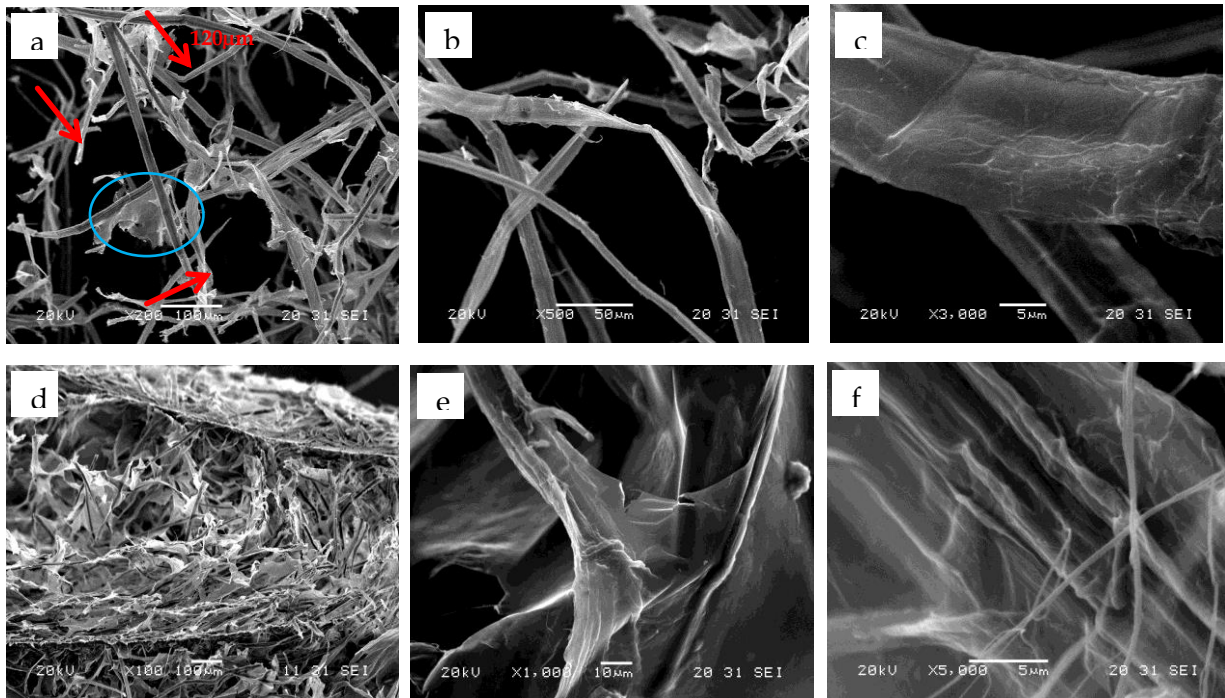
**Figure III.9 :** Le bio-aérogel après lyophilisation

Une découpe dans les bio-aérogels montre qu'il y a une différence à peine décelable entre le cœur de l'aérogel et sa surface. Pour avoir la meilleure représentation de la structure générale, les observations au MEB sont donc systématiquement faites sur une tranche intérieure des bio-aérogels.

La morphologie des bio-aérogels à base de cellulose (PBPD : Pâte Blanche du Palmier Dattier) et/ou de nanocristaux de cellulose (NCC) a été caractérisée par MEB. La Figure III.10 montre le centre de la section de l'aérogel non renforcé (Fig. III.10a-b) et des bio-aérogels renforcés avec 10% en poids de nanocristaux de cellulose (Fig. III.10d-e). Trois échelles d'observation différentes ont été employées afin de montrer l'effet des nanocristaux de cellulose sur la structure du bio-aérogel à base de cellulose.

Sur la Figure III-a (cercles bleus), on remarque la présence de lamelles (feuilletés) autour des fibres de cellulose non renforcées. Ces feuilletés apparaissent après le passage des fibrilles à l'Ultra-Turrax. Le fort cisaillement appliqué par ce dernier engendre un décollement de morceaux des parois de fibrilles.

\* Les flèches rouges et les cercles bleus montrent respectivement, la macroporosité et le décollement de morceaux des parois de fibrilles.



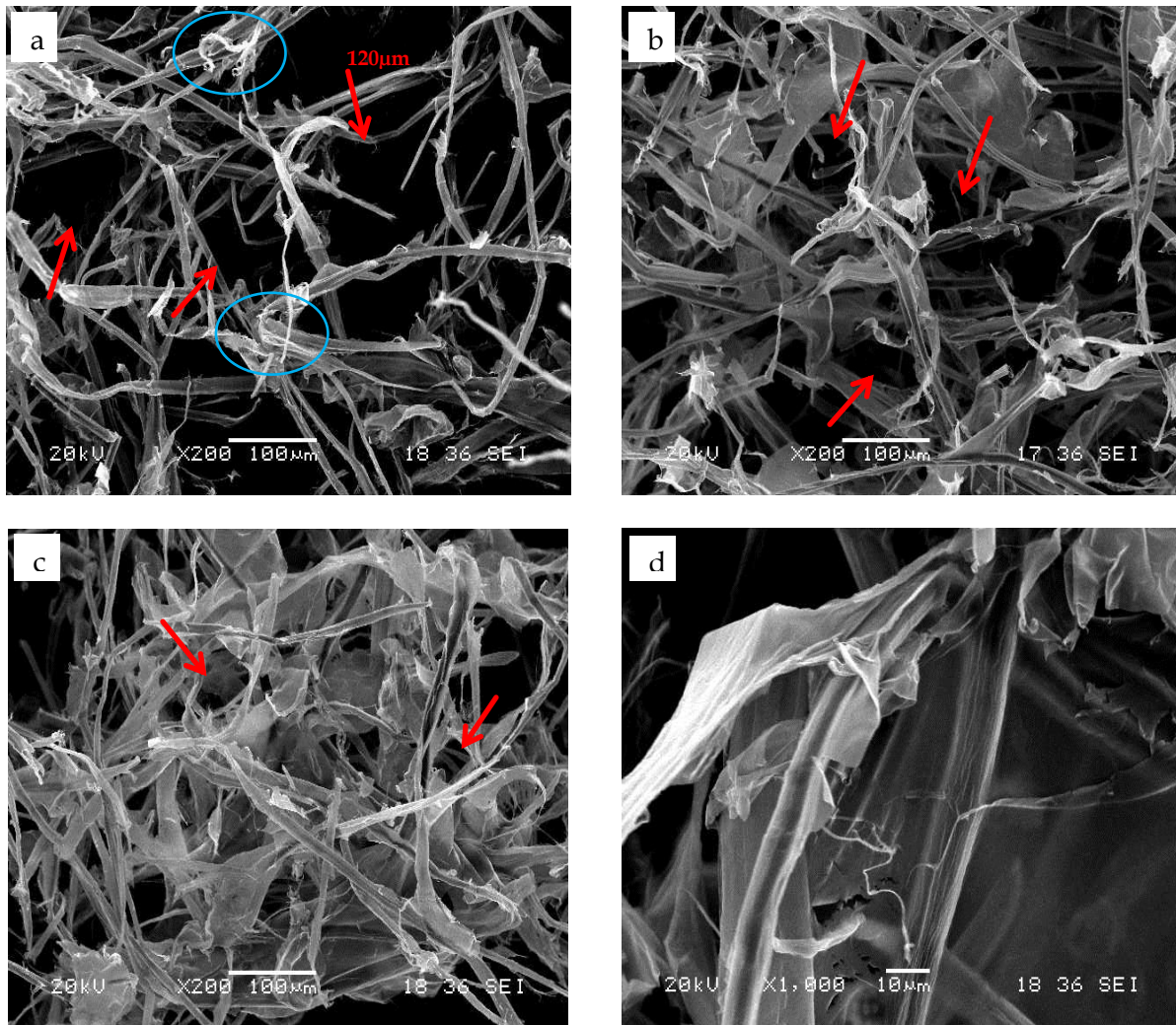
**Figure III.10** : Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a), (b) et (c) non renforcée 0% ; (d), (e) et (f) renforcée par nanocristaux de cellulose NCC avec trois échelles différentes.

Le cœur de bio-aérogel non renforcé par NCC (Fig. III.10a-b) est constitué de fibres seules et individuelles alors que celui des bio-aérogels renforcés avec des nanocristaux de cellulose (Fig. III.10d-e) présente un aspect différent, les nanocristaux de cellulose formant un réseau bien structuré autour de chaque fibre de cellulose.

D'après ces images de MEB, on observe une diminution de la porosité : on passe des pores macroscopiques (~120 à 300 µm) à des pores de tailles plus faibles (fort possiblement méso et nanopores) en présence de NCC.

Dans le but de déterminer l'effet de NFC-5min sur la structure des bio-aérogels à base de cellulose, nous avons comparé les images MEB des bio-aérogels à base de cellulose (Fig. III.11a) avec les images des bio-aérogels à base de cellulose renforcée par 5% et 10% de NFC-5min (Fig. III.11b-d).

\* Les flèches rouges et les cercles bleus montrent respectivement, la macroporosité et le décollement de morceaux des parois de fibrilles.



**Figure III.11:** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a) non chargée 0%, (b) chargée par 5% de NFC-5min, (c) et (d) chargée par 10% de NFC-5min en poids avec deux échelles différentes.

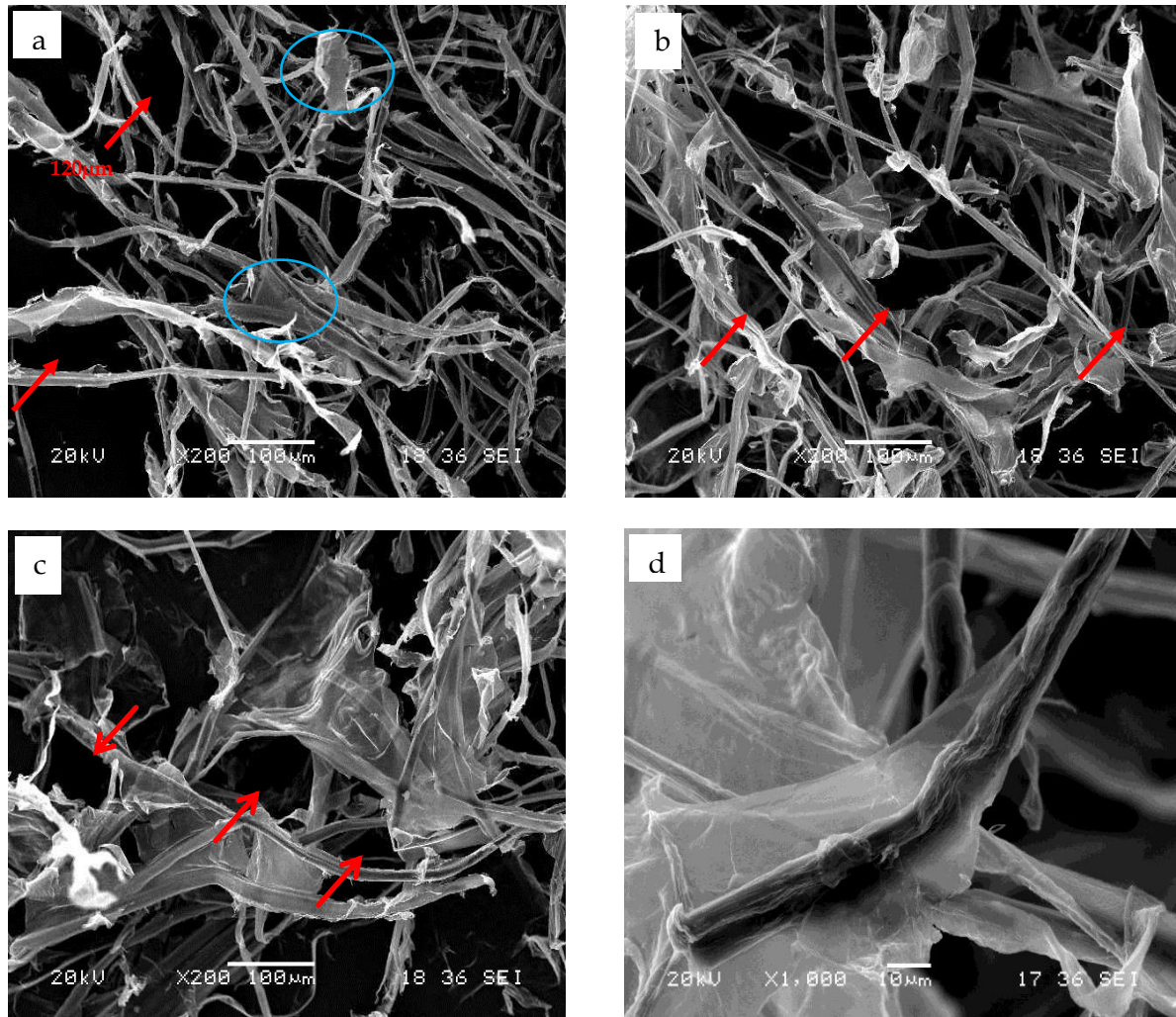
Les micrographies MEB pour les bio-aérogels à base de cellulose et de NFC-5min, présentés sur la Figure III.11-b et III.11-c montrent clairement que les NFC-5min forment également un film dans le bio-aérogel. Comme le montre les micrographies des aérogels à base de mélange, les fibres sont généralement isolées les unes des autres et entourées par les NFC-5min.

La même remarque que pour le système précédant peut être faite, le passage d'un système monoculaire au système binaire implique la disparition des structures macroporeuses et l'apparition des organisations avec des tailles de pores plus faibles (fort possiblement méso et/ou nanoporeuses). Plus on augmente la quantité des NFC-5min (en passant de 5% à 10% en poids), plus on diminue la porosité du système binaire (Fig.III.11b-c).



La Figure III.12 présente les micrographies MEB réalisées sur le cœur de bio-aérogel à base de cellulose seule issue de palmier dattier et sur le cœur de bio-aérogel à base de cellulose chargée avec des NFC-2h à des taux de 5% et 10% en poids, à même échelle d'observation, pour montrer l'effet des NFC-2h dans la cellulose sur la structure des bio-aérogels.

\* Les flèches rouges et les cercles bleus montrent respectivement, la macroporosité et le décollement de morceaux des parois de fibrilles.



**Figure III.12 :** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a) non chargée 0%, (b) chargée par 5% de NFC-2h, (c) et (d) chargée par 10% de NFC-2h en poids avec deux échelles différentes.

Pour la cellulose seule (Fig. III.12-a) on observe des fibres individuelles de diamètre moyen d'environ  $10\mu\text{m}$ . Il y a cependant une différence visible entre le bio-aérogel de cellulose seule et les autres, à l'image du NFCs ou NCC/PBPD - 10/90. Sur les Figures III.10, III.11 et III.12, les flèches rouges indiquent des zones macroporeuses ( $\sim 120$  à  $300\mu\text{m}$ ). Les porosités observables sont bien plus grandes sur le bio-aérogel à base de cellulose seule

(PBPD) que sur le bio-aérogel à base de nanoparticules de cellulose PBPD/NFCs ou NCC. Sur ce dernier, il s'agit de pores beaucoup plus petits et rapprochés. Le constat est le même sur tous les bio-aérogels composés de PBPD et de NFCs/NCC. Néanmoins, les bio-aérogels binaires de PBPD/NCC et PBPD/NFCs ne peuvent pas être caractérisés d'une manière satisfaisante par MEB à cause de la taille méso et/ou nanométrique des pores éventuellement produits par les nanoparticules de cellulose.

L'utilisation d'un appareil d'observation de surface plus performant comme l'AFM pourrait être plus efficace dans la détermination de l'état de l'intérieur des bio-aérogels. Cependant cette technique d'observation est limitée pour des matériaux rugueux, les variations étant trop abruptes pour que la pointe puisse correctement suivre les nombreuses aspérités de la surface. Pour déterminer la porosité de tels matériaux, nous avons utilisé la technique d'adsorption/désorption d'azote qui permet de caractériser des matériaux méso et nanoporeux.

#### III.1.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote (BET)

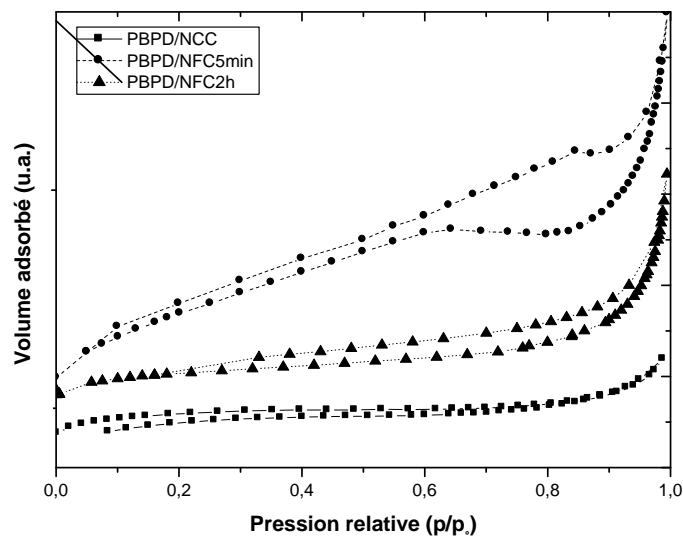
La technique d'adsorption/désorption d'azote a été utilisée afin de caractériser la structure fine des différents matériaux poreux élaborés et afin de vérifier l'hypothèse de l'influence de NFCs et NCC sur la taille des pores. Les données brutes donnant le volume d'azote adsorbé par unité de masse d'échantillon en fonction de la pression relative d'azote ont été utilisées pour déterminer la surface spécifique, la distribution de taille des mésopores et le volume microporeux.

Dans le présent travail, la même concentration en suspension de NFCs (0,6% en poids), de NCC (0,3% en poids) et les mêmes conditions de séchage ont été appliquées sur l'ensemble des échantillons. Par conséquent, toutes les modifications de la surface, le volume des pores, la taille des pores et la densité peuvent être attribués de façon unique aux modifications chimiques/physiques des bio-aérogels.

La plupart des bio-aérogels élaborés ont été caractérisés par la technique d'adsorption d'azote. Cette dernière est classiquement utilisée pour analyser les matériaux poreux. La surface spécifique a été estimée classiquement par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller BET ( $S_{BET}$ ) [14,15]. Les surfaces spécifiques mesurées sur les bio-aérogels à base de cellulose PBPD renforcée par 10% en poids des nanoparticules de cellulose (NFCs ou NCC) sont comprises entre 143 et 162  $m^2.g^{-1}$ . Ces valeurs sont plus importantes que celle obtenue par Silva et al. [16] et proche de celle obtenue par Sehaqui et al. [17] pour les aérogels à base de nanofibrilles de cellulose (NFC). Comparées à la plupart des autres matériaux de type

aérogel (aérogels de silice et de résorcinol-formaldéhyde), ces valeurs apparaissent relativement faibles. Cependant, au vu des surfaces spécifiques et des diamètres moyens des particules constituant le réseau fibrillaire mésoporeux (compris entre 2 et 50 nanomètres), on peut conclure qualitativement que le squelette solide des bio-aérogels est nanostructuré.

A titre d'illustration, trois isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues sur les bio-aérogels étudiés, sont représentées en Figure III.13. Les branches d'adsorption et de désorption sont composées chacune d'une quarantaine de points. Pour chaque point, une durée d'environ 10 minutes est nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption à la surface du matériau.



**Figure III.13** : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de bio-aérogels à base de cellulose PBPD renforcée par les nanoparticules de cellulose (NFCs et NCC).

Les résultats enregistrés sur ces trois échantillons sont représentatifs des isothermes obtenus sur l'ensemble des bio-aérogels étudiés (aérogel renforcé par 10% de NCC ou NFCs). Ceux-ci présentent des isothermes proches d'un type IV (classification IUPAC [18,19]) qui est généralement obtenu pour les matériaux mésoporeux [20]. Néanmoins cette classification est faible puisque ces isothermes ne présentent pas de palier de saturation. Ces dernières se caractérisent par une boucle d'hystérésis qui débute pour  $P/P_0 \geq (0,6$  pour NFC-5min et 0,2 pour NFC-2h et NCC) et qui correspond à une condensation capillaire métastable (non-réversibilité du phénomène de condensation-évaporation) avec un retard notable de l'évaporation lors de la désorption de l'azote liquide dans les mésopores. On remarque également que les branches de la boucle d'hystérésis ne sont pas verticales dans tous les



systèmes étudiés, ce qui s'explique vraisemblablement par l'existence d'une distribution des tailles des mésopores. D'après la classification par l'IUPAC [18,19] la boucle d'hystérésis de type H2 apparaît sur des isothermes du type IV. Dans l'hypothèse que ces isothermes sont de type IV, la boucle d'hystérésis est observée dans le cas des bio-aérogels à base de PBPD/NFC-5min, ayant des mésopores en intercommunication (H2). Par contre, la boucle d'hystérésis notée H4 observée dans le cas des bio-aérogels à base de PBPD/NFC-2h et PBPD/NCC, présente une anomalie liée au fait la branche désorption ne revient pas à la branche d'adsorption. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle d'hystérésis H4 remarquée pour les deux systèmes PBPD/NFC-2h et PBPD/NCC est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. On remarque que l'hystérésis H4 dans le cas de bio-aérogels à base de PBPD/NCC ne revient pas à la branche d'adsorption, cette évolution peut être due à l'azote qui est bloqué dans la porosité.

Ces anomalies peuvent être expliquées pas le fait que le gaz utilisé dans ces expériences (l'azote : N<sub>2</sub>) traverse difficilement les parois de nanocellulose à cause de sa taille élevée. Ce phénomène a été soulevé par l'équipe d'Isogai qui a montré que la cinétique de perméation de parois des films de nanocellulose dépend de la taille du gaz. Par exemple l'hydrogène traverse plus facilement ces parois en comparaison avec l'azote. Ainsi ce phénomène va certainement perturber l'allure des isothermes et sera à l'origine des anomalies observées.

Faisant abstraction de la discussion sur les anomalies, on peut dire que la partie initiale de l'isotherme est attribuée au remplissage des pores par l'azote gazeux sous la forme d'une monocouche puis d'une multicouche. Dans tous les cas, les isothermes obtenues laissent présager que les matériaux possèdent des mésopores. Une première corrélation apparaît également à la lecture de ces isothermes. En effet, la condensation capillaire dans les pores du bio-aérogel à base de cellulose PBPD renforcée par NFC-2h (ou NCC) débute beaucoup plus tôt que celle observée sur le bio-aérogel renforcé par NFC-5min. Or, l'équation de Kelvin, permet de relier la taille d'un mésopore avec la pression relative d'azote pour la zone d'existence de l'hystérésis (remplissage des pores par multicouches avec condensation de l'azote). Ainsi, le bio-aérogel à base de NFC-2h (ou NCC) doit être constitué de mésopores plus petits que le bio-aérogel à base de NFC-5min. Ce dernier

présente par ailleurs le volume poreux (volume total adsorbé à la saturation) le plus important détectable à l'azote, ce qui est cohérent avec une taille de pores plus grande.

Cependant, dans les trois cas présentés à la Figure III.13, le comportement à la saturation est conforme à celui constaté par Scherer [21] et par Lina Wu et al. [22] pour des aérogels constitués de mésopores et dont la structure peut être assimilée à un ensemble de filaments réticulés.

Le Tableau III.2 récapitule les différents paramètres texturaux ( $S_{BET}$ ,  $V_p$ ,  $V_{micro}$ ,  $V_{més}$ , et  $D_{BdB}$ ) pour les bio-aérogels à base de différentes celluloses. En pratique, l'adsorption d'azote ne permet que très rarement de caractériser la totalité du volume poreux des aérogels. D'une part, elle se restreint souvent aux pores strictement inférieurs à 50 nm en diamètre, donc n'est pas satisfaisante pour des matériaux présentant une fraction non négligeable de macropores.

**Tableau III.2 :** Caractéristiques texturales des bio-aérogels à base de cellulose renforcée par les nanoparticules de cellulose.

Bio-aérogel	$S^a_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V^b_{més}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V^c_{micro}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$D^d_{BdB}$ (nm)
PBPD-NCC	142,22	0,0005	0	5
PBPD-NFC5min	161,49	0,0036	0	13
PBPD-NFC2h	116,60	0,0014	0	6-7

a : surface spécifique déterminée par la méthode BET.

b : Volume mésoporeux calculé par l'équation suivante :  $V_{més} = V_p - V_{micro}$ , ou  $V_p$  est le volume poreux total déterminé à  $P/P_0 \sim 0,85$ .

c : Volume microporeux déterminé par la méthode t-plot [23] ( $P/P_0 < 0,1$ ).

d : Diamètre de pores selon la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer) [24].

A partir du Tableau III.2, on constate que les bio-aérogels présentent des pores de taille moyenne. La distribution de la taille des pores est centrée autour de 5 nm dans le cas de la formulation PBPD-NCC10%, et environ de 6 à 13nm pour les formulations PBPD-NFCs10%.

Donc, la technique d'adsorption d'azote permet de conclure à la mésoporosité de toutes les formulations élaborées, en effet la taille moyenne des pores des matériaux est comprise entre 2 et 50 nanomètres (réseau mésoporeux). Il est apparu que le taux de réticulation et la taille de nanoparticules présentent l'impact le plus marqué sur les tailles

moyennes des pores. Plus le bio-aérogel est réticulé par des nanoparticules de tailles courtes, plus son volume poreux et sa taille moyenne de pore sont petits. Néanmoins, nous croyons fort à l'existence de nanoporosité fermée indétectable par les analyses BET. Nous discuterons de cette question ultérieurement lors de la présentation des résultats de conductivité thermique de ces matériaux.

### III.2. Caractérisation thermique des bio-aérogels

La conductivité thermique est la combinaison de plusieurs contributions [25,26]. Principalement, la conductivité thermique mesurée est la somme de la conductivité thermique par convection (négligeable dans le cas des mésopores, mais plus élevée avec les macropores), la conductivité thermique radiative (faible contribution à la température ambiante et constante), la conductivité thermique solide (venant de la densité du matériau et la conduction thermique à travers le squelette solide) et la conductivité thermique du gaz (lié à la taille des pores par effet Knudsen et à la collision des molécules de gaz).

Pour les matériaux avec une très bonne capacité d'isolation c'est-à-dire les super-isolants thermiques, le principe de la « super-isolation » a été décrit : elle présente une conductivité thermique totale en dessous de  $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La conductivité thermique se distingue en trois composantes : la conduction de la phase solide, de la phase gazeuse et l'effet radiatif. Le contrôle de la morphologie avec des pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air (70 nm) permet de diminuer significativement la contribution de la phase gazeuse, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés super-isolantes.

#### III.2.1. Influence de la densité

Les mesures de conductivité selon la densité des bio-aérogels avec différentes celluloses sont réalisées (Figure III.14 et III.15). Les résultats montrent qu'il y a un phénomène de « creux » dans la conductivité de bio-aérogel en fonction de l'effort de compression (et donc une augmentation de la densité) pour les deux systèmes, le binaire et le monoculaire. Pour une densité comprise entre 30 et  $40 \text{ kg.m}^{-3}$ , le compromis entre l'augmentation de la densité (conduction solide) et la réduction des pores (conduction gazeuse) est en faveur de la mésoporosité.

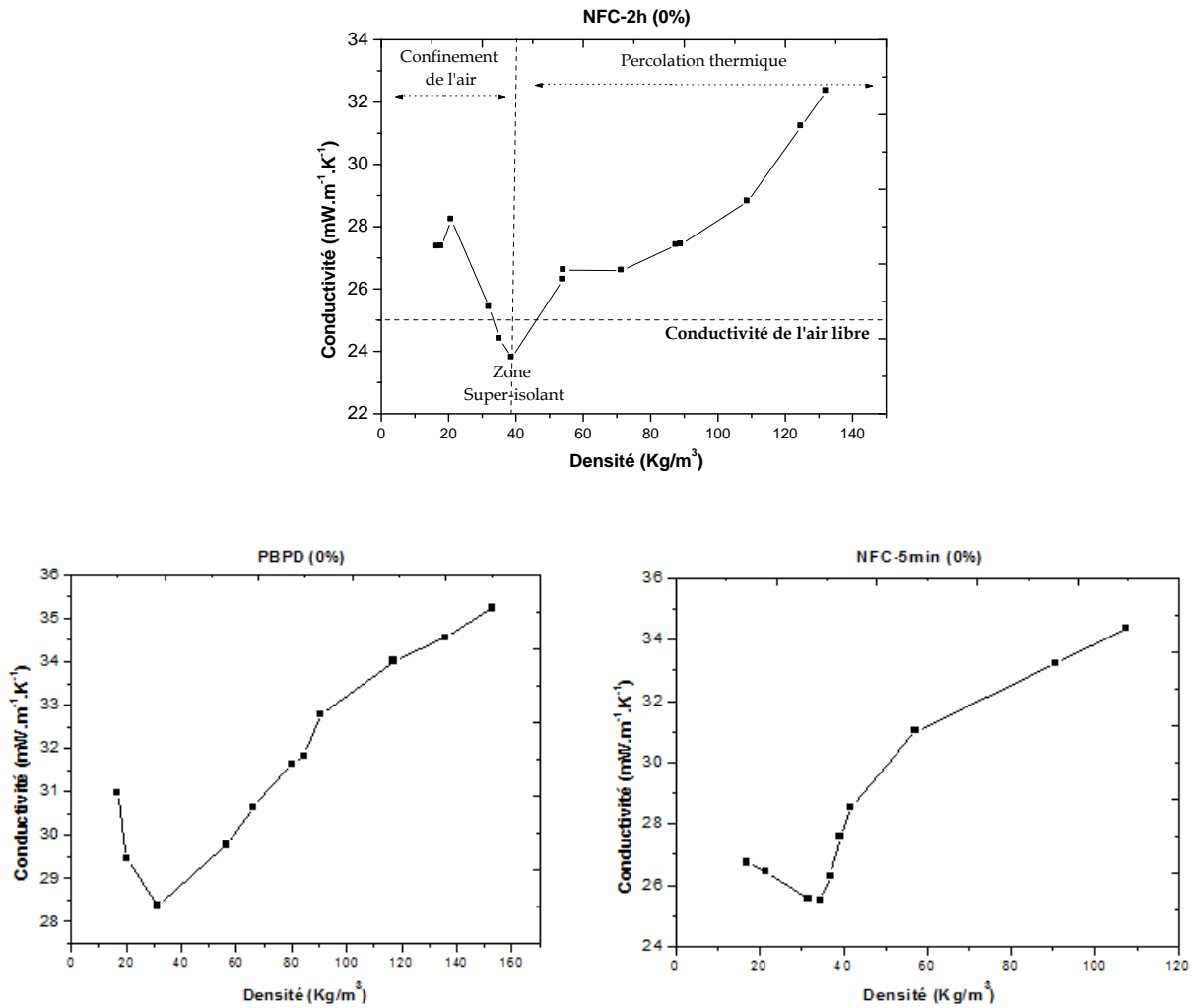


Figure III.14 : Conductivité thermique des bio-aérogels à base de cellulose PBPD et NFCs (non chargés) en fonction de la densité en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Il est aussi important de noter, d'après la Figure III.14, que les nanoparticules de cellulose montrent un meilleur comportement d'isolation thermique et en particulier les NFC avec un degré d'oxydation élevé.

On constate un minimum autour d'une masse volumique de  $40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Au-delà de cette masse volumique, la conductivité thermique croît avec la masse volumique. Afin de détailler les différents phénomènes qui ont lieu au sein des différents aérogels, on va subdiviser l'allure de la courbe  $\lambda = f(d)$  en trois zones : zone 1 ( $d < 40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), zone 2 ( $d = 40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et zone 3 ( $d > 40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Dans la Zone 1 ( $d < 40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), on observe une diminution très forte de la conductivité thermique, ce qui est le résultat de la compression du matériau sans que les

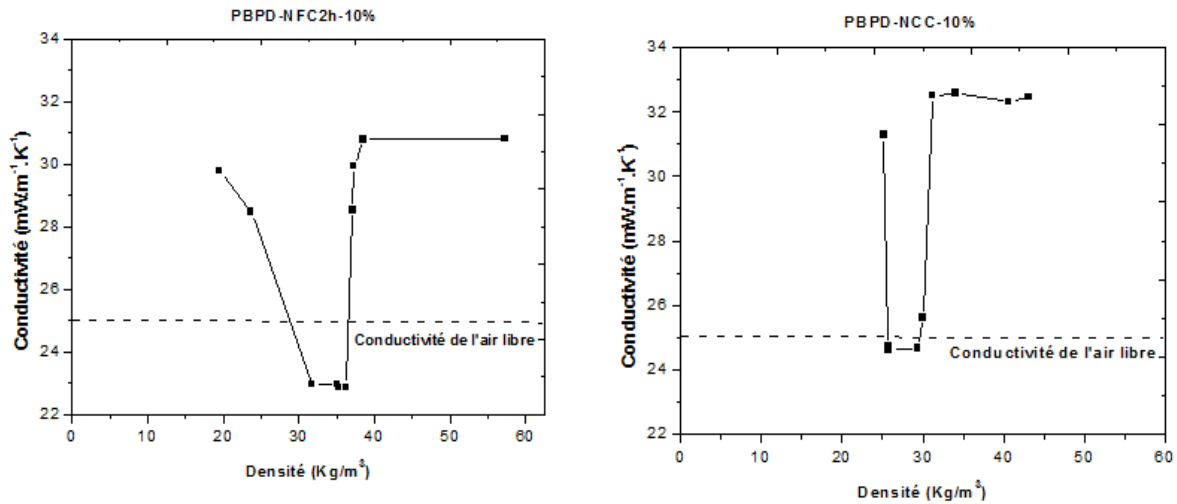
nanoparticules de cellulose se touchent entre elles (confinement de l'air libre). Par conséquent, la conduction dominante est la conduction gazeuse, laquelle contrôle directement la conductivité globale.

Pour la Zone 2 ( $d = 40 \text{ kg.m}^{-3}$ ) dans laquelle on observe un minimum de conductivité thermique de  $23,8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , la distance entre les nanoparticules de cellulose est très faible, mais les nanoparticules de cellulose ne se touchent pas entre elles, ce qui contribue à emprisonner l'air qui est un super-isolant ( $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), par conséquent la conductivité thermique globale du matériau devient très faible. Néanmoins, la cristallinité et la rigidité des NFC-2h plus faibles que celle des NFC-5min (Taux de cristallinité des NFC-2h est 56% contre 90% pour les NCC et 62% pour les NFC-5min [7] et taille de NFC-5min plus importante que celle des NFC-2h) semble avoir une influence sur la conductivité solide des parois formées par les nanoparticules et peut expliquer en partie les différences de conductivités observées. En plus, nous pensons que les autres caractéristiques des nanofibres (facteur de forme et propriétés de surface, en particulier) ont un effet sur la formation des pores et sur leur taille et par conséquent sur la conductivité thermique des bio-aérogels.

Enfin, dans la Zone 3 ( $d > 40 \text{ kg.m}^{-3}$ ), la densité continue à augmenter. Les nanoparticules commencent à se toucher, ce qui permet de créer des soudures ponctuelles entre les nanoparticules (ou parois) de cellulose. Ce contact favorise la conduction solide, et par conséquent il y a apparition d'un comportement conducteur au lieu d'isolant (phénomène de percolation thermique). Ceci se traduit par une montée significative de la conductivité thermique.

Plus la cellulose possède une taille de chaînes faible (NFC-2h) plus la conductivité thermique est faible au niveau du minimum, la conductivité thermique passe de  $28,37 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les fibres longues (PBPD) à  $23,8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les fibres courtes (NFC-2h).

La Figure III.15 présente la conductivité thermique selon la densité des bio-aérogels à base de cellulose (PBPD) renforcée par les nanoparticules de cellulose.



**Figure III.15** : Conductivité thermique des bio-aérogels à base de cellulose et nanoparticules de cellulose (NFC-2h et NCC) en fonction de la densité en kg.m<sup>-3</sup>

La deuxième allure de la conductivité thermique des bio-aérogels à base de cellulose (PBPD) renforcée par les nanoparticules de cellulose (NFC-2h et NCC) augmente avec la masse volumique qui implique la formation d'un phénomène de percolation thermique dans le bio-aérogel (conduction solide) tandis que la première décroît du fait de la diminution de la taille des pores et formation des pores de type méso/nanoporeux (confinement de l'air libre). L'addition des nanoparticules de cellulose dans le bio-aérogel diminue leur conductivité thermique, le minimum de conductivité thermique passe de 28,37 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les fibres longues (PBPD) à 22,86 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le mélange (fibres longues PBPD /fibres courtes NFC-2h).

Le système binaire (PBPD/NFCs et PBPD/NCC) possède une conductivité thermique beaucoup plus faible par rapport au système monoculaire (PBPD).

### III.2.2. Influence des différentes celluloses

Pour éviter un phénomène d'accumulation de nanoparticules de cellulose (fibres courtes) sur la cellulose (fibres longues), nous avons utilisé des quantités bien précises de nanoparticules de cellulose. Nous supposons qu'une trop grande différence entre le réseau de support macroporeux de cellulose (PBPD) et le réseau nanoporeux constructible par les nanoparticules de cellulose, provoque l'accumulation de ces dernières. Cela risque d'augmenter la conductivité solide et le transfert convectif du passage de l'air dans la structure macroporeuse.

La conductivité thermique de bio-aérogel uniquement constitué de cellulose PBPD (fibres longues) est égale à  $28,42 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  sachant que la conductivité thermique des fibres de palmier dattier sans traitement chimique et mécanique est de  $45,39 \pm 2,73 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Donc plus on fait de traitements chimiques et mécaniques, plus on diminue la taille des chaînes et des éléments de structure, plus on diminue la conductivité thermique. La structuration de la cellulose sous forme de bio-aérogel, grâce à l'auto-enchevêtrement des fibres cellulosiques, permet tout de même un léger confinement de l'air malgré la présence importante de macroporosités constatées par MEB et la technique d'adsorption/désorption.

Lors de l'introduction des nanocristaux de cellulose NCC (fibres courtes) dans la cellulose PBPD (Figure III.16), nous constatons que la conductivité diminue au fur et à mesure de l'ajout en proportion de NCC dans le bio-aérogel pour toutes les formulations. Cela peut être mis en corrélation avec la diminution de la porosité apportée par les fibres courtes. L'espace entre les fibres est réduit grâce à l'incorporation de fibres de taille plus modérée et à la formation de films qui engendrent un enchevêtrement plus serré (confinement de l'air libre). Par conséquent, la conduction dominante est la conduction gazeuse, laquelle contrôle directement la conductivité globale.

En remplaçant les nanocristaux de cellulose NCC de toutes les formulations binaires par des NFC-5min, la conductivité est réduite de  $24,91$  à  $22,88 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le cas des bio-aérogels à base de PBPD/NFC-5min est similaire à celui des PBPD/NCC. Un minimum de conductivité est également atteint pour toutes les formulations. Les conductivités les plus faibles sont obtenues par les bio-aérogels PBPD/NFC-5min, en particulier la formulation PBPD/NFC-5min-20% ( $22,88 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Dans cette comparaison également, la rigidité plus faible des NFCs que celle des NCC (Taux de cristallinité des NFC-5min est 62% [7] contre 90% pour les NCC [27]) semble avoir une influence sur la conductivité solide des parois formées par les nanoparticules et peut expliquer en partie les différences de conductivités observées. Néanmoins nous pensons que ces caractéristiques physico-chimiques peuvent influencer la formation des pores et leur distribution de taille.

Le Tableau III.3 regroupe les résultats de conductivité thermique de toutes les formulations à base de cellulose, en fonction de nanoparticules de cellulose.

**Tableau III.3 :** Evolution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en fonction du taux de charge des nanoparticules de cellulose avec une densité connue  $\sim 40 \text{ kg.m}^{-3}$ .

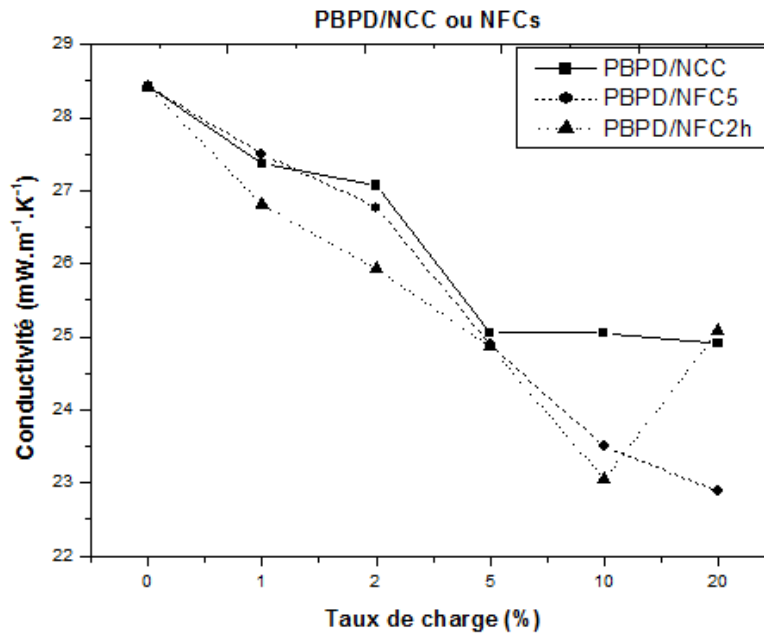
<b>Aérogel (%)</b>	<b>PBPD/NCC <math>\lambda_{\text{moy}}(\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})</math></b>	<b>PBPD/NFC-5" <math>\lambda_{\text{moy}}(\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})</math></b>	<b>PBPD/NFC-2h <math>\lambda_{\text{moy}}(\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})</math></b>
0%	28,4 ± 1,0	28,4 ± 1,0	28,4 ± 1,0
1%	27,4 ± 2,0	27,5 ± 0,1	26,8 ± 0,8
2%	27,1 ± 1,9	26,8 ± 0,8	25,9 ± 1,0
5%	25,1 ± 0,5	24,9 ± 0,5	24,9 ± 0,9
10%	25,1 ± 0,5	23,5 ± 0,7	23,1 ± 0,8
20%	24,9 ± 0,8	22,9 ± 0,6	25,1 ± 0,5

Afin d'évaluer l'impact de la structuration des NFC-2h sur la conductivité, six formulations sont choisies. L'une, monoculaire (PBPD-0%) et les autres binaires de PBPD/NFC-2h avec différents pourcentages. Pour comparer les deux types de bio-aérogel, la proportion de fibres courtes NFC-2h doit être incorporée au fur et à mesure dans les fibres longues PBPD. Toutes les conductivités thermiques des formulations préparées sont mesurées.

Lors de l'introduction de fibres courtes de type NFC-2h dans les fibres longues PBPD, nous constatons que la conductivité diminue proportionnellement en fonction de l'ajout de NFC-2h dans le bio-aérogel pour les quatre premières formulations binaires. Cela peut être mis en corrélation avec la diminution de la porosité apportée par les fibres courtes et la présence des pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air qui permet de diminuer significativement la contribution de la phase gazeuse, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés super-isolantes. L'effet de la cristallinité (rigidité) des nanoparticules sur la conductivité thermique semble se confirmer dans cette comparaison. A même fraction de nanoparticules, plus la cristallinité des nanoparticules est importante plus la conductivité est élevée. Nous réalisons notre remarque précédente sur un potentiel effet de des autres caractéristiques des nanofibres (facteur de forme et propriétés de surface, en particulier) sur la formation des pores et sur leur taille et par conséquent sur la conductivité thermique des bio-aérogels.



Cependant force est de constater que dans le bio-aérogel un excès de NFC-2h conduit à une augmentation de la conductivité (formulation PBPD/NFC2h-20%). La réduction de la conductivité thermique due aux tailles de pores acquise jusque-là est compensée par le remplissage des pores avec l'excès de fibres courtes entraînant l'augmentation de la conductivité thermique, par conséquent, la conduction la plus dominante est la conduction solide.

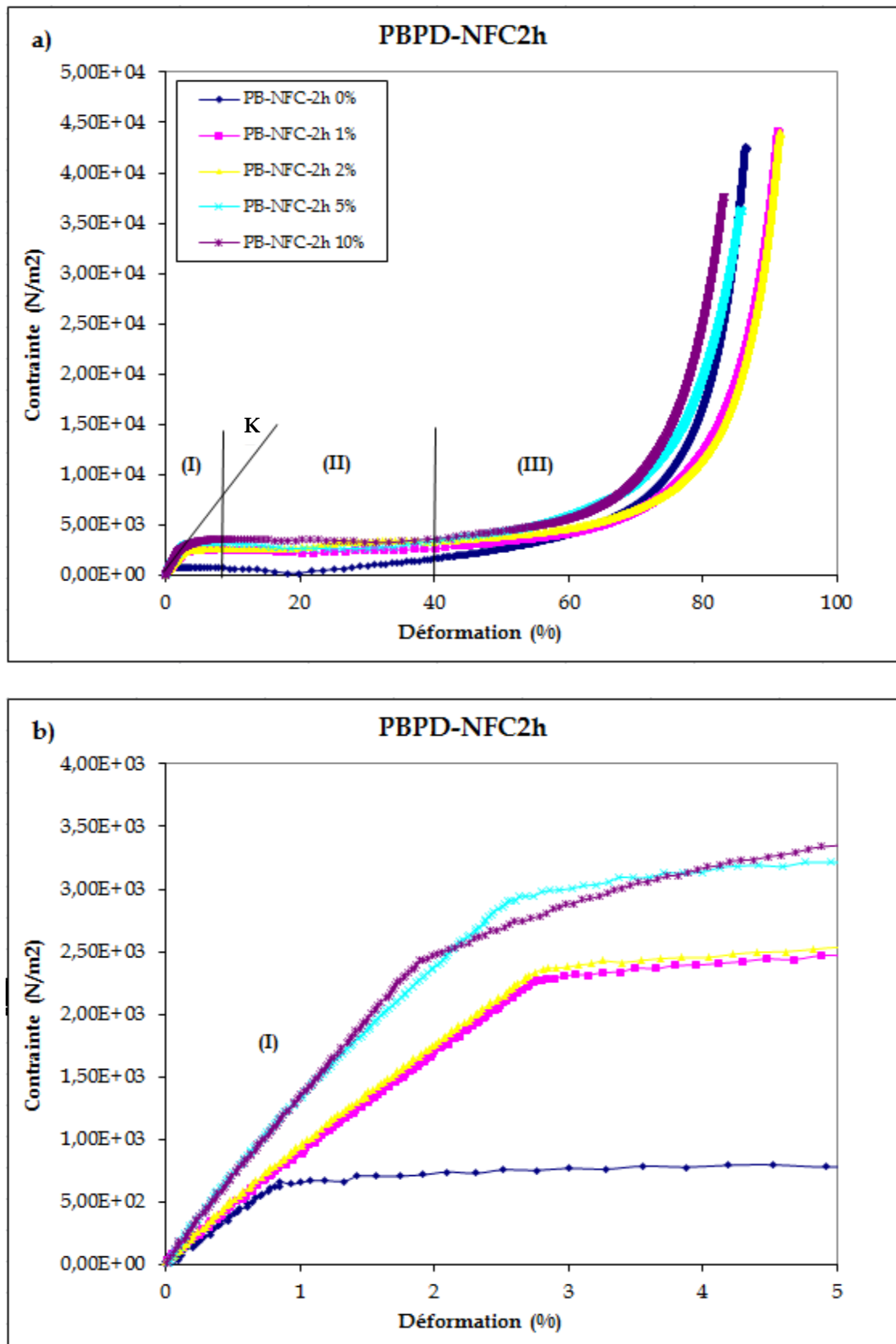


**Figure III.16** : Conductivité thermique des bio-aérogels à base de cellulose en fonction du taux de charge des nanoparticules de cellulose.

### III.3. Caractérisation mécanique des bio-aérogels

Les aérogels forment une classe spéciale de matériaux dont la taille des cellules est très fine (nanoporeux) et présentent une faible densité. Ces matériaux ont une porosité continue et une microstructure composée de particules colloïdales interconnectées ou de chaînes. En raison de leur grand volume de pores, les propriétés de résistance mécanique sont très faibles (en général, inférieure à 1 MPa). D'autre part, les aérogels à base de verres ou de céramiques sont des matériaux fragiles et cassants.

La Figure III.17 montre une courbe contrainte-déformation de compression typique obtenue pour les bio-aérogels (ex. PBPD/NFC2h).



**Figure III.17** : Courbes typiques d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour le système PBPD/NFC2h, (a) pour les trois régions et (b) pour la première région (comportement en compression à 23°C).

Le comportement de bio-aérogel étudié en compression est caractéristique des matériaux cellulaires. Les courbes contrainte-déformation (cf. Figure III.17) sont caractérisées par une région élastique aux faibles déformations, suivie d'un long plateau quasi horizontal correspondant à l'effondrement progressif des cellules et enfin une montée abrupte de la contrainte qui correspond à la densification du matériau due au contact des parois cellulaires. A partir des courbes de compression, nous avons déterminé les principales caractéristiques mécaniques comme le module de compression, la contrainte au plateau et la déformation. Les bio-aérogels sont des matériaux qui ont un comportement élastique sur une plage relativement large. Cela permet au bio-aérogel de reprendre sa forme lorsqu'on appuie dessus à la main. Par contre lors qu'on sort du domaine d'élasticité, le matériau se déforme de manière irréversible, aucune recouvrance du matériau n'a été observée après la fin de l'essai de compression. Les relations théoriques entre la structure des cellules solides et leurs propriétés mécaniques ont été publiées par Gibson et Ashby [28].

Dans la suite de notre travail on va s'intéresser à la première région (I) pour déterminer le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil (Figure III.17-b).

Le module de compression a été calculé à partir de la partie élastique linéaire de la courbe contrainte-déformation :

$$K = \left( \frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}$$

Les propriétés mécaniques en grande déformation des bio-aérogels à base de cellulose PBPD renforcée par les nanoparticules de cellulose (NCC et NFCs) ont été étudiées moyennant des essais mécaniques en compression appliqués sur les bio-aérogels en fonction du taux des nanoparticules de cellulose à température ambiante ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ). Les différents résultats sont présentés dans le Tableau III.4 pour les bio-aérogels à base de cellulose PBPD renforcée par nanoparticules de cellulose.

**Tableau III.4** : Propriétés mécaniques obtenues à partir des essais de compression des bio-aérogels à base de cellulose PBPD renforcée par NCC/ou NFCs : contrainte ( $\sigma_s$ ), déformation ( $\epsilon_s$ ) et module de compression (K).

Aérogel (%)	PBPD/NCC			PBPD/NFC-5min			PBPD/NFC-2h		
	K (kPa)	$\sigma_s^*$ (Pa)	$\epsilon_s^*$ (%)	K (kPa)	$\sigma_s^*$ (Pa)	$\epsilon_s^*$ (%)	K (kPa)	$\sigma_s^*$ (Pa)	$\epsilon_s^*$ (%)
0%	13,5 ± 3,9	863±45	1,3±0,2	13,5 ± 3,9	863±45	1,3±0,2	13,5 ± 3,9	863±45	1,3±0,2
1%	14,3 ± 4,2	348±20	3,5±0,6	14,2 ± 6,0	211±12	2,0±0,4	88,7 ± 10,2	2232±19	2,7±0,03
2%	18,1 ± 3,6	332±80	1,8±0,1	15,0 ± 1,2	255±10	1,2±0,1	108,0 ± 6,2	2314±32	2,7±0,05
5%	60,7 ± 18,5	305±15	0,5±0,1	40,2 ± 4,1	682±18	2,7±0,1	157,1 ± 19,5	2867±32	2,5±0,04
10%	61,8 ± 6,4	292±13	0,3±0,01	62 ± 15,3	334±10	1,7±0,1	176,4 ± 16,1	2373±21	1,9±0,02

\* N.B. : Les notations de la contrainte, de la déformation sont utilisées d'une manière abusive. En effet dans les essais de compression on note la contrainte de compression P et on s'intéresse à la variation de volume  $\Delta V$  qui est égale à la déformation si on suppose que la surface de l'échantillon est constante durant l'essai.

La Figure III.18 montre l'évolution de la contrainte, la déformation au seuil et le module de compression (K) dans les bio-aérogels à base de cellulose PBPD chargée par les nanoparticules de cellulose.

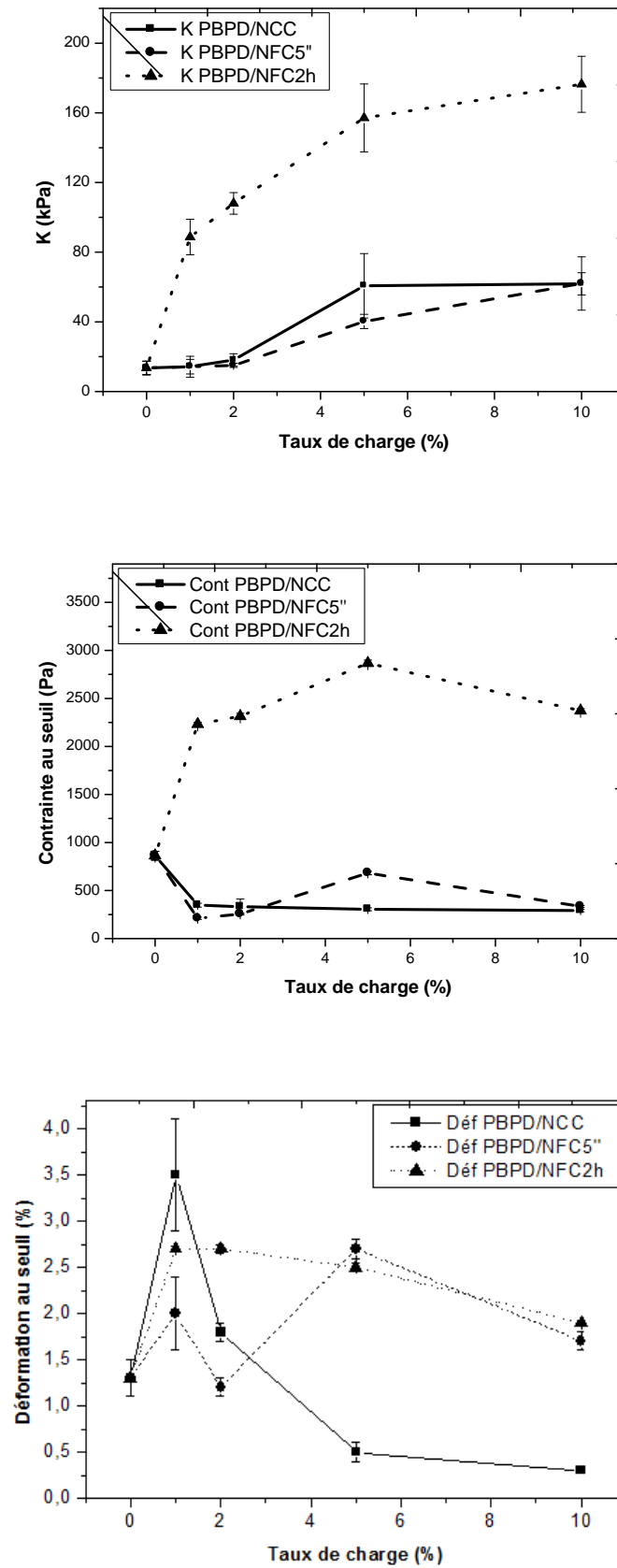


Figure III.18 : Evolution de la déformation ( $\epsilon_s$ ), la contrainte ( $\sigma_s$ ) au seuil et le module de compression (K) en fonction du taux de charge pour le bio-aérogel : cellulose/nanoparticules de cellulose.

Nous pouvons remarquer que l'effet d'introduction des NFC-2h sur les propriétés mécaniques des aérogels est différent de celui NCC et NFC-5min. En effet, l'addition des NFC-2h conduit à une nette et significative amélioration des propriétés mécanique se traduisant à la fois par une augmentation significative du module, de la contrainte et de la déformation au seuil. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les NFC-2h au bio-aérogel à base de cellulose PBPD.

Cependant, dans le cas des NCC et NFC-5min, une légère augmentation du module a pu être observée et une claire réduction de la contrainte au seuil par rapport à l'aérogel à base PBPD est obtenue. Le taux de compression au seuil suit une évolution aléatoire en fonction du taux de nanocharge.

A titre comparatif, nous pouvons remarquer que les NFC-2h ont un effet de renforcement beaucoup plus important du bio-aérogel que les NCC et NFC-5min : plus grand module, plus grande contrainte et déformation au seuil. C'est un effet qui sera discuté dans la partie suivante de ce chapitre. Cette différence confirme encore une fois que les caractéristiques des nanofibres cellulosiques comme le facteur de forme, la cristallinité et les propriétés de surface ont un effet sur la formation des pores, les interactions avec les fibres du PBPD et la structuration du bio-aérogel, et par conséquent sur les propriétés physiques (conductivité thermique et mécaniques) de ce dernier.

#### III.4. Discussion

L'intérêt d'utiliser des éléments cellulosiques de différentes tailles est de combiner l'apport en résistance mécanique de la cellulose avec la capacité des éléments plus petits à former des structures plus ou moins fines. Ces dernières sont garantes d'une conductivité thermique faible.

D'un point de vue structurel, les morphologies et les tailles des structures poreuses de cellulose et nanoparticules de cellulose sont très différentes. De la cellulose seule PBPD, les fibres longues génèrent un réseau 2D montrant les macropores (à peu près 120 à 300  $\mu\text{m}$  déterminée par analyse d'image MEB) formées par l'espace intermédiaire entre les fibres. A partir des nanoparticules de cellulose NCC et NFCs, on remarque que la structure obtenue sont des films (réseau bien structuré 3D) empilés sur le dessus les uns sur les autres autour de fibres longues, qui forment des cavités qui ont une taille plus petite que celle formée dans le cas du bio-aérogel à base uniquement de la cellulose PBPD.

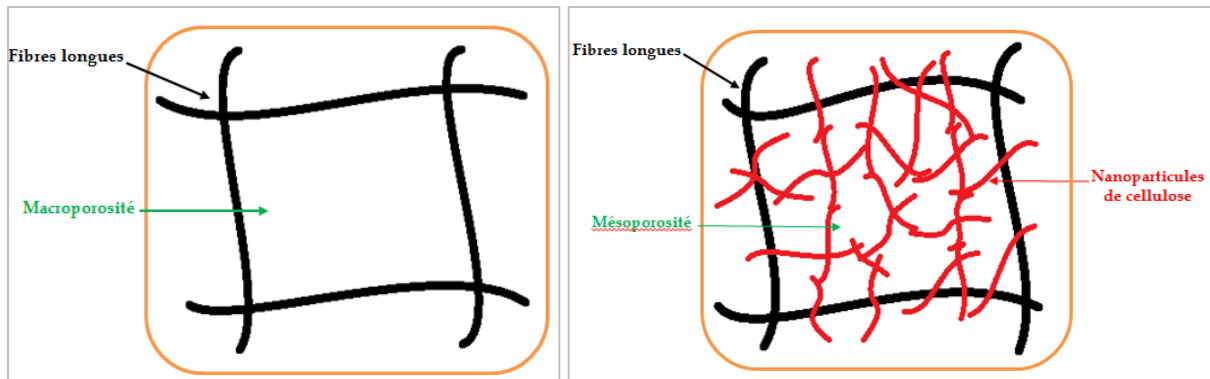


Figure III.19 : Schéma théorique d'un bio-aérogel à deux composants de tailles différentes.

La conductivité thermique des bio-aérogels à base de cellulose et nanoparticules de cellulose peut atteindre des valeurs extrêmement faibles ( $\sim 22 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans les conditions ambiantes de pression et de température). Par comparaison avec la conductivité thermique de l'air libre ( $\sim 25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), les bio-aérogels étudiés sont classés comme des super-isolants thermiques. Ces faibles valeurs résultent de la grande porosité des gels associée à la taille nanométrique des particules et des pores.

La conductivité thermique dissimilaire observée pour les deux systèmes vient de comportements différents. D'un côté, avec la cellulose seule PBPD, la conductivité thermique est relativement élevée parce que les processus convectifs sont possibles dans les macropores. En revanche, pour les nanoparticules de cellulose NCC et NFCs, la conductivité thermique est relativement faible en raison de la conduction entre les films.

En plus de la grande quantité d'air contenu dans les bio-aérogels (en raison de leur grande porosité), celui-ci est confiné dans des pores de dimension caractéristiquement inférieure à celle de son libre parcours moyen ( $\sim 70 \text{ nm}$  à pression atmosphérique et température ambiante). Sa conductivité thermique s'en trouve ainsi réduite surtout dans le cas de bio-aérogel de formulation PBPD/NFC5min-20%. On parle de phénomène de raréfaction de gaz ou d'effet Knüdsen.

Les valeurs obtenues ( $\sim 22 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) de la conductivité thermique pour les bio-aérogels à base de différentes celluloses sont inférieures à celle obtenue par Nguyen et al., ( $32 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [29] pour les aérogels de cellulose à partir de déchets de papier ou de la laine ( $30\text{-}40 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), et comparable à celles des matériaux de meilleure isolation thermique tels que l'aérogel de silice ( $26 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), et les aérogels produit par le groupe Aspen ( $21 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [30,31]. Cette valeur faible de conductivité thermique conduit à un matériau prometteur pour l'isolation thermique.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la résistance à la compression observée est plus élevée pour le bio-aérogel formé par les NFC-2h. En effet, le module de compression, la contrainte au seuil et la déformation au seuil sont améliorés dans toute la gamme des concentrations étudiées. En fait, la formation de ces films de nanofibres augmente probablement les interactions entre les fibres constituant le réseau cellulosique du PBPD, des interactions plus fortes que la contrainte imposée par la compression. Ce renforcement était prévisible. Un renfort de papier a été observé lorsque les nanocharges de cellulose étaient incorporées [32]. Ici encore, le renforcement de ces bio-aérogels semble plus régi par la force des interactions entre les différentes composantes.

Le type de nanocellulose influence les propriétés thermiques et d'une manière plus importante les propriétés mécaniques des bio-aérogels. Les bio-aérogels avec les NFC-2h présentent de bonnes propriétés thermiques et d'excellentes propriétés mécaniques en comparaison avec ceux à base des NCC et des NFC-5min. En terme de caractéristiques structurales, les NFC-2h présentent un taux de cristallinité faible et une surface très hydrophobe en comparaison avec les deux autres nanofibres (NCC et NFC-5min). La faible cristallinité (ou caractère amorphe plus prononcé) leur confère d'une part une faible densité et l'aisance de forme des pores de tailles nanométriques. Les travaux de l'équipe japonaise de Isogai en utilisant la technique d'Annihilation de Positron (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)) [33] ont montré que les films à base de nanocellulose de même caractéristiques de surface que le NFC-2h présentent des nanopores dont la taille peut atteindre des valeurs de 0,5 nanomètre. L'objectif était d'étudier et comprendre les propriétés de perméabilité à l'oxygène de ces films. La même équipe étudiant des aérogels similaires aux nôtres mais à base de NFC et des fibres de verre, et en utilisant une analyse fine à l'aide de la microscopie MEB, a montré que la distribution de tailles est assez large. Elle varie de 10 nm à 250 nm, avec une taille moyenne de 62 nm [34,35]. Ainsi, des micro et méso pores sont susceptibles de se former dans les bio-aérogels à base de NFC-2h et induire en conséquence une réduction de leur conductivité thermique.

D'autre part, la forte charge de surface des NFC-2h et leur caractère amorphe plus marqué leur confère de plus importantes interactions avec les fibres de cellulose de PBPD, en comparaison avec les deux autres nanofibres (NCC et NFC-5min). Les fibres de Cellulose PBPD contiennent à leur surface des hémicelluloses et des chaînes de cellulose amorphes favorisant des interactions plus fortes avec les NFC-2h en comparaison avec les autres



nanocellulose (NCC et NFC-5min). Ces fortes interactions peuvent expliquer les meilleures performances mécaniques obtenues pour les bio-aérogels à base de NFC-2h.

Mais d'une manière générale, les bio-aérogels étudiés présentent un comportement élastique à la compression et montrent une bonne flexibilité et propriétés mécaniques, ce qui est similaire aux aérogels de cellulose obtenu à partir de déchets de papier. Par contre, les valeurs obtenues du module pour ces bio-aérogels (62-176 kPa) sont plus importantes que celles obtenues par Nguyen et al. [29] avec des valeurs autour de 11 kPa.

## IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'élaborer de nouveaux matériaux ultra-poreux à base de cellulose, de nanoparticules de cellulose, et de comprendre les relations liant leurs structures, leurs propriétés et les modes de préparation.

A la suite de nos manipulations, il s'est avéré qu'une structuration multi-échelles favorise la création de méso et/ou nanoporosités au détriment de la macroporosité, celle-ci limitant le confinement de l'air dans le bio-aérogel. Les plus grandes fibres cellulosiques servent de support au développement de porosités par les plus petites fibrilles. Ainsi, par le mélange contrôlé de nanoparticules de cellulose NCC ou NFCs (fibres courtes) et de cellulose seule PBPD (fibres longues), il est possible d'obtenir une structuration multi-échelles relativement fine.

Les caractérisations effectuées par MEB, TEM et AFM ont permis de confirmer le contrôle des dimensions micro et nanométriques des fibrilles avec les procédés d'extraction, d'oxydation et d'hydrolyse utilisés. Nous avons également pu constater une résistance parfaite de nos matériaux au fil des étapes, défibrillation et lyophilisation. Contrairement aux aérogels à base de silice, ceux préparés à partir de chaînes de cellulose à différentes échelles sont plus facilement élaborés, avec des méthodes peu coûteuses.

Les mesures de conductivité thermique des bio-aérogels ainsi synthétisés ( $\sim 22 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sont encourageantes. Cela montre que pour une première approche avec les techniques d'extraction et d'élaboration utilisant des tailles des fibrilles variées, il est possible d'améliorer la structuration de ces matériaux en favorisant simplement la qualité et la dispersion des nanoparticules de cellulose et l'incorporation des nanoparticules minérales (zéolithes, silice..). Nous avons réussi à développer un matériau bio-sourcé d'une bonne tenue mécanique en tirant profit de l'organisation structurelle des chaînes de cellulose. La compatibilité alimentaire, la non-toxicité et le caractère biodégradable de bio-aérogel

entièrement constitué de cellulose ouvrent également des perspectives nouvelles, ce que ne permet pas la grande majorité des aérogels existants.

En conclusion, nous avons démontré que la biomasse et notamment son principal constituant, la cellulose, pourrait être valorisée autrement que dans les applications traditionnelles comme les fibres et le papier. A terme la cellulose est capable de se substituer aux polymères synthétiques et être transformée en de nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée, comme nous venons de le démontrer avec les bio-aérogels, ceci d'autant plus que les caractéristiques de ce matériau répondent aux nouvelles exigences environnementales, il est naturel, propre, et biodégradable.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : X.M. Dong, J.F. Revol, and D.G. Gray. (1998). *Cellulose*, 5, 19.
- [2] : S. Beck-Candanedo, M. Roman, and D.G. Gray. (2005). *Biomacromolecules*, 6, 1048.
- [3] : N.L. Garcia de Rodriguez, W. Thielemans, and A. Dufresne. (2006). *Cellulose*, 13, 261.
- [4] : G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne. (2009). *Biomacromolecules*, 10 (2), 425-432.
- [5] : A. Bendahou, H. Kaddami, & A. Dufresne. (2010). *J. European Polymer*, 46, 609-620.
- [6] : R. Shinoda, , T. Saito, Y. Okita, & A. Isogai. (2012). *Biomacromolecules*, 13, 842-849.
- [7] : K. Benhamou, A. Dufresne, A. Magnin, G. Mortha, H. Kaddami. (2014). *Carbohydr. Polym.*, 99, 74.
- [8] : Y. Maréchal, H. Chanzy, J. Mol. (2000). *J. Struct*, 183-196, 523.
- [9] : C.Y. Liang, and R.H. Marchessault. (1959). *Journal of Polymer Science*, 37, 385-395.
- [10] : J. Araki, M. Wada, S. Kuga and T. Okano. *J. Colloids and Surfaces, A*, (1998), 142, 75-82.
- [11] : D. D. S. Perez, S. Montanari and M.R. Vignon. *Biomacromolecules*, (2003), 4, 1417-25.
- [12] : C. Fraschini, *Thèse Université Joseph Fourier*, (2003).
- [13] : T. C. F. Silva, Y. Habibi, J. L. Colodette, T. Elder, L. A. Lucia. (2012). *Cellulose*, 19, 1945-1956.
- [14] : S.J. Gregg and K.S.W. Sing. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York.
- [15] : S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309.
- [16] : T. C. F. Silva, Y. Habibi, J. L. Colodette, T. Elder, L. A. Lucia. (2012). *Cellulose*, 19, 1945-1956.
- [17] : H. Sehaqui, Q. Zhou, L. A. Berglund. (2011). *Composites Science and Technology*, 71, 1593-1599.
- [18] : J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. (1994). *Pure Appl. Chem.*, 66, 1739.
- [19] : K.S.W. Sing. (1982). *Pure and Appl. Chem.*, 54, 2201.
- [20] : C.E. Kim, J.S. Yoon, H.J. Hwang. (2009). *J. Sol-gel Sci. Technol.* 49, 47-52.
- [21] : G.W. Scherer. (1998). *Journal of Non-Crystalline solids*, 225, 192.
- [22] : L. Wu, Y. Huang, Z. Wang, L. Liu, H.Xu. (2010). *Applied Surface Science*, 256, 5973-5977.
- [23] : A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula.(2003). *New. J. Chem.*, 27, 73.
- [24] : J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer.(1968). *J. Catal.*, 10, 377.
- [25] : O.J.Lee, K-H Lee, T. J. Yim, S. Y. Kim, K.-P.Yoo. (2002). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 298, 287-292.
- [26] : X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala. (1995). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 226-234.
- [27] : A. Bendahou. (2009). Nouveaux matériaux nanocomposites à base de monocristaux de cellulose et de polymère: relation structure-propriétés. *Thèse de doctorat*, Institut polytechnique de Grenoble & Université Cadi Ayyad.
- [28] : L. J. Gibson, M.F. Ashby. (1997). *Cellular Solids Structure and Properties* (second Ed), Cambridge University Press.

- [29] : S. T. Nguyen, J. Feng, S. K. Ng, J. P. W. Wong, V. B. C. Tan, H. M. Duong. (2014). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2014), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.015>.
- [30] : S. Sequeira, D.V. Evtuguin, I. Portugal. (2009). *Polym. Compos*, 30, 1275-1282.
- [31] : Pyrogel XT-E, [http://www.aerogel.com/products/pdf/Pyrogel\\_XT-E\\_DS.pdf](http://www.aerogel.com/products/pdf/Pyrogel_XT-E_DS.pdf), 2013.
- [32] : N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras. (2012). *Carbohydrate Polymers* 90, 735-764.
- [33] : H. Fukuzumi, T. Saito, S. Iwamoto, Y. Kumamoto, T. Ohdaira, R. Suzuki and A. Isogai. (2011). *Biomacromolecules*, 12, 4057-4062.
- [34] : J. Nemoto, T. Soyama, T. Saito and A. Isogai. (2012). *Biomacromolecules*, 13, 943-946.
- [35] : H. Fukuzumi, S. Fujisawa, T. Saito and A. Isogai. (2013). *Biomacromolecules*, 14, 1705-1709.

## **CHAPITRE IV.**

# **EFFET DE LA CHARGE MINERALE DANS L'AEROGEL BIOHYBRIDE SUR LES PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES**

## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>140</b>
<b>II. CARACTERISATION DES ZEOLITHES .....</b>	<b>141</b>
II.1. Diffraction des rayons X .....	141
II.2. Analyses morphologiques .....	142
II.3. Mesures de potentiel zêta .....	143
II.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF .....	144
II.5. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	146
<b>III. AEROGELS BIOHYBRIDES A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES AVEC LES NANOZEOLITHES .....</b>	<b>147</b>
III.1. Diffraction des rayons X.....	148
III.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF.....	150
III.3. Propriétés morphologiques et structurales.....	152
III.3.1. <i>Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i> .....	153
III.3.2. <i>Analyse par adsorption/désorption d'azote (BET)</i> .....	161
III.4. Propriétés thermiques.....	165
III.4.1. <i>Comparaison des conductivités thermiques des zéolithes</i> .....	166
III.4.2. <i>Caractérisation thermique des aérogels bio-hybrides</i> .....	166
III.4.2.1. <i>Influence de nanozéolithes sur les propriétés des différentes celluloses</i> .....	166
III.4.2.2. <i>Influence de la densité</i> .....	169
III.5. Propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides.....	171
III.6. Discussion.....	176
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>181</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....</b>	<b>183</b>

## **I. INTRODUCTION**

Les aérogels classiques sont des matériaux nanoporeux et ultra-légers ayant une propriété fantastique qui est la super-isolation thermique : leur conductivité thermique est inférieure à celle de l'air à la pression atmosphérique ( $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour l'air). Dans le domaine de l'élaboration de matériel permettant l'économie d'énergie (par exemple, pour la construction de bâtiments), les aérogels traversent une période de renaissance et attirent beaucoup d'attention. Toutefois, les aérogels de silice classiques sont extrêmement fragiles ce qui entrave leurs applications, et la synthèse d'aérogels de résorcinol-formaldéhyde implique des composants toxiques [1].

Donc il y a de nombreux intérêts à développer une nouvelle famille d'aérogels obtenus à partir de précurseurs cellulosiques. D'une part, il s'agit de synthétiser de nouvelles nanostructures à base de polymères. D'autre part, des aérogels bio-hybrides à base de polymères cellulosiques sont également des précurseurs potentiels de nouvelles structures poreuses «vertes» et, à terme, peuvent également être envisagées comme matériaux isolants. Très peu est connu sur la conductivité thermique des aérogels bio-hybrides.

Les aérogels bio-hybrides sont une nouvelle génération d'aérogels qui reposent sur la biomasse, généralement à base de polysaccharide, car les polysaccharides sont abondants, biocompatibles et biodégradables. La cellulose est un polysaccharide biodégradable, représentant plus de 50% de la biomasse, elle est facilement décomposable par des champignons et bactéries du sol. De plus, elle est bio-renouvelable, c'est à dire qu'elle se reconstitue avec le soleil, source d'énergie inépuisable, gratuite et propre. Ce type de précurseurs synthétiques issus du monde végétal apparaît conforme aux préoccupations actuelles en terme de développement durable. En effet, les avantages des biomatériaux cellulosiques sont nombreux : ils seront un jour moins chers que le pétrole, n'affectent pas la partie des cultures réservées à l'alimentation, valorisent les forêts, sont neutres en bilan de  $\text{CO}_2$  en ne restant que le carbone qui a servi à leur croissance. Cette recherche s'intègre donc directement dans la politique commune de valorisation de la biomasse.

Enfin, les aérogels hybrides sont potentiellement utilisables dans des applications biomédicales [2], pharmacologiques (libération contrôlée) [3], comme matrices pour la catalyse [1], l'emballage écologique, l'encapsulation de cosmétiques, l'isolation thermique [4], les piles, les électrodes pour piles à combustibles [5,6], les traitements des eaux (absorption de polluants) et dans le domaine biologique (comme bactéricide). Certaines de ces applications sont abordées à la fin de ce manuscrit.

Le but de ce travail est de préparer les aérogels bio-hybrides issus de polysaccharide (cellulose et ses dérivés) avec les charges minérales (zéolithes et silice), caractériser, comprendre et établir une corrélation entre sa structure (morphologie) et ses propriétés. L'accent étant mis sur la conductivité thermique et les propriétés mécaniques.

## II. CARACTERISATION DES ZEOLITHES

### II.1. Diffraction des rayons X

Nous avons également utilisé l'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) (Fig. IV.1) afin de caractériser la zéolithe et de confirmer la présence de cristallinité dans le matériau étudié. La mesure est faite sur un diffractomètre Philips PW3710 équipé d'une cathode en cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

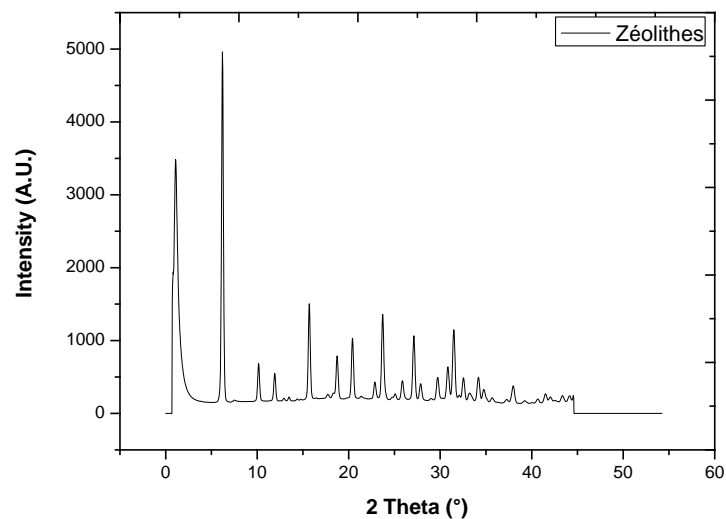


Figure IV.1 : Spectre de diffraction des rayons X des zéolithes.

Le diffractogramme correspond parfaitement à celui d'une zéolithe Y d'après la littérature (Fiche JCPDS 38-240) et donc nous confirme la nature de notre zéolithe.



**Tableau IV.1** : Attribution des différents pics observés sur le spectre de diffraction des rayons X réalisés sur zéolithes.

$2\theta(^{\circ})$	Intensité relative	Plan h k l	$2\theta (^{\circ})$	Intensité relative	Plan h k l
7,173	100	1 1 1	27,376	55	5 3 3
11,695	22	2 2 0	31,357	46	6 4 2
13,755	17	3 1 1	32,154	10	7 3 1
18,121	41	3 3 1	34,34	14	7 3 3
20,405	7	4 2 2	35,676	26	6 6 0
21,571	17	3 3 3	36,451	55	7 5 1
23,568	26	4 4 0	37,679	22	8 4 0
26,38	10	6 2 0	39,61	20	6 6 4

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la structure interne d'un matériau ou d'un cristal c'est-à-dire sur sa cristallinité. Sur le spectre obtenu (Figure IV.1), on peut observer la présence de cinq pics de diffraction principaux (Tableau IV.1).

Le diagramme de diffraction de la zéolithe a montré un pic fin à  $7,2^{\circ}$  correspondant au plan (1 1 1) ayant une cristallinité élevée. La zéolithe ne contient que la région cristalline. Le diagramme de diffraction des cristaux de zéolithe a montré cinq pics à  $18,1^{\circ}$ ,  $23,6^{\circ}$ ,  $27,4^{\circ}$ ,  $31,4^{\circ}$  et  $36,5^{\circ}$  ( $2\theta$ ). Les pics de diffraction correspondent respectivement au plan (3 3 1), (4 4 0), (5 3 3), (6 4 2) et (7 5 1). Ces résultats ont confirmé la cristallinité de zéolithe.

Donc les zéolithes sont des substances inorganiques cristallines structurellement complexes. Les intensités relatives des pics correspondent aux valeurs de la littérature et grâce au Tableau IV.1, il est possible d'indexer les différentes raies de diffraction.

## II.2. Analyses morphologiques

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, deux zéolithes différentes par leurs tailles sont utilisées dans cette étude et que nous avons dénommés « zéolithe » et « nanozéolithe ». Pour avoir une idée précise de leurs tailles, nous avons caractérisé des analyses par microscopie MEB ont été réalisées sur les zéolithes seules (Fig. IV.2-a) et les nanozéolithes stabilisées par le PEG (polyéthylène glycol) ( $M_n=1000$ ) (Fig. IV.2-b). Nous avons pu alors déterminer les tailles des deux zéolithes à la même échelle.

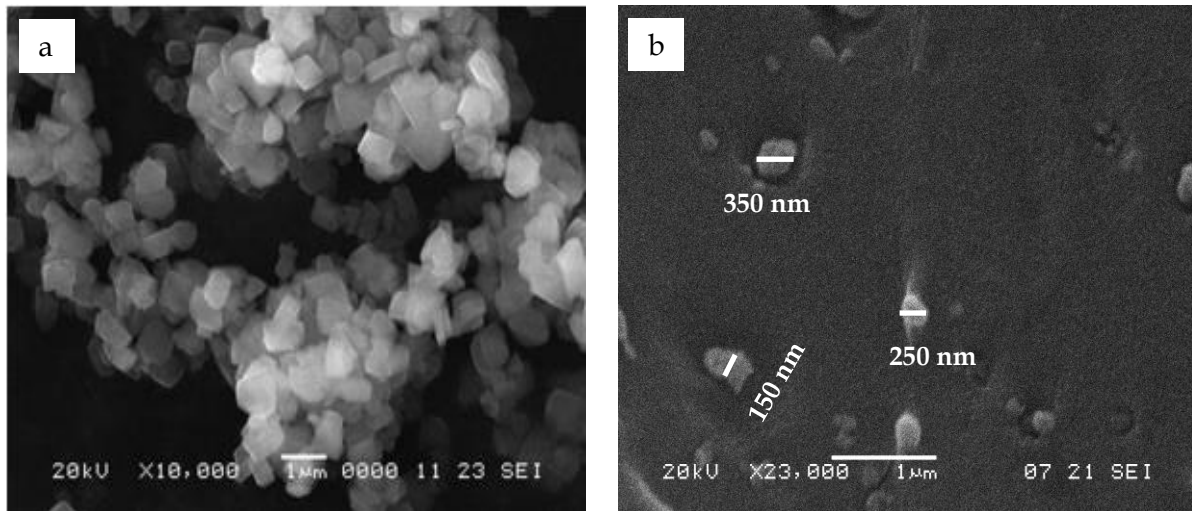


Figure IV.2 : Micrographies prises au MEB (a) de zéolithes et (b) de nanozéolithes.

Pour les zéolithes seules (Fig. IV.2-a), on observe des particules cubiques individuelles de diamètre moyen d'environ 1 µm, alors que le diamètre des nanozéolithes stabilisées par le PEG (Mn=1000) est entre 150 nm à 350 nm.

Les nanozéolithes demandent à être stabilisées pour éviter les phénomènes d'agrégation lors de l'évaporation de l'eau. Trois polymères sont envisagés : Alginate (chargé négativement), chitosane (chargé positivement) et PEG (neutre). Qualitativement le PEG a permis d'obtenir les meilleures suspensions, nous l'avons alors choisi pour la stabilisation des nanozéolithes.

### II.3. Mesures de potentiel zêta

Les dispersions de zéolithes et nanozéolithes ont été caractérisées en termes de taille des particules, de potentiel zêta et de pH (Tableau IV.2). Toutes ces propriétés nous permettront de mieux comprendre le processus de formation et les propriétés des matériaux conçus.

Afin d'évaluer les paramètres qui influent sur la stabilité de la solution de nanozéolithe, le diamètre hydrodynamique des particules a été d'abord mesuré par la technique de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) [7] et [8], mesure indirecte de l'état de dispersion, les résultats sont en accord avec les observations des suspensions à l'œil nu. La distribution de taille des suspensions aqueuses de nanozéolithes a été trouvée dans l'intervalle de 150 à 350 nm. Cette gamme de taille limite le processus d'agrégation. La taille est appuyée par un potentiel de zêta négatif (-34,43 mV pour un pH de 6,26) inférieure à -30 mV, suffisamment élevée pour éviter l'interaction de particules et stabiliser leur suspension

[9]. Il est intéressant de citer le fait que toutes les solutions de nanozéolithes testées ont approximativement les mêmes propriétés, ce qui signifie que les dispersions peuvent être utilisées de la même façon pour chaque mélange.

**Tableau IV.2** : Résultats de la caractérisation des zéolithes et des celluloses (taille, cristallinité, potentiel zêta, le pH).

Echantillons	Structure chimique	Taille des particules	Cristallinité	Potentiel zêta (mV)	pH	Température (°C) **
Zéolithe	Alumino Silicate	1 µm	> 95%	- 33,93 ± 1,57	7,85	25,1
Nanozéolithe		150 à 350 nm		- 34,43 ± 0,85	6,26	25,1
Nanozéolithe + PEG*				- 32,60 ± 0,42	7,10	24,9
Cellulose PB	Cellulose	500 µm ; 10 µm	72%	-28,25 ± 2,09	6,61	25,0
Nanocristaux de cellulose		270 nm ; 7 nm	90%	-56,24 ± 1,33	6,02	25,0
NFC-5min		2 µm ; 40 nm	62%	-45,31 ± 3,20	6,06	25,0
NFC-2h		300 nm ; 20 nm	56%	-63,92 ± 4,34	6,14	25,0

(\*) : PEG (M = 1000) polyéthylène glycol pour obtenir une solution bien dispersée.

(\*\*) : Température de caractérisation du pH et du potentiel zêta.

Pour compléter la caractérisation de ces solutions, le potentiel zêta a été mesuré. La dispersion de cellulose PBPD a un potentiel zêta négatif de  $-28,25 \pm 2,09$  mV, qui est prévu pour la cellulose et proches des valeurs obtenues dans la littérature [10]. Après oxydation, le potentiel zêta a diminué jusqu'à une valeur de  $-63,92 \pm 4,34$  mV pour les NFC-2h. Ceci est en accord avec le fait que le processus d'oxydation produit des charges de surface négatives.

Par ailleurs, l'indice de cristallinité a été déterminé par diffraction des rayons X. La cellulose vierge PBPD a une cristallinité de 72%. Cette valeur est proche de celle obtenue par Benhamou [10]. Après l'oxydation, l'indice de cristallinité diminue à 56%. Les traitements d'oxydation et d'homogénéisation mécanique utilisées pour la préparation des NFC sont à l'origine de la réduction du taux de cristallinité des fibres cellulosiques.

#### **II.4. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF**

La zéolithe a été caractérisée par spectrométrie infrarouge. Cette technique est facile à mettre en œuvre, nécessite peu de matériaux et permet de donner quelques information sur

la structure moléculaire du matériau étudié. Sur le spectre IRTF obtenu (Figure IV.3), on peut observer les signaux caractéristiques de certains types de liaisons.

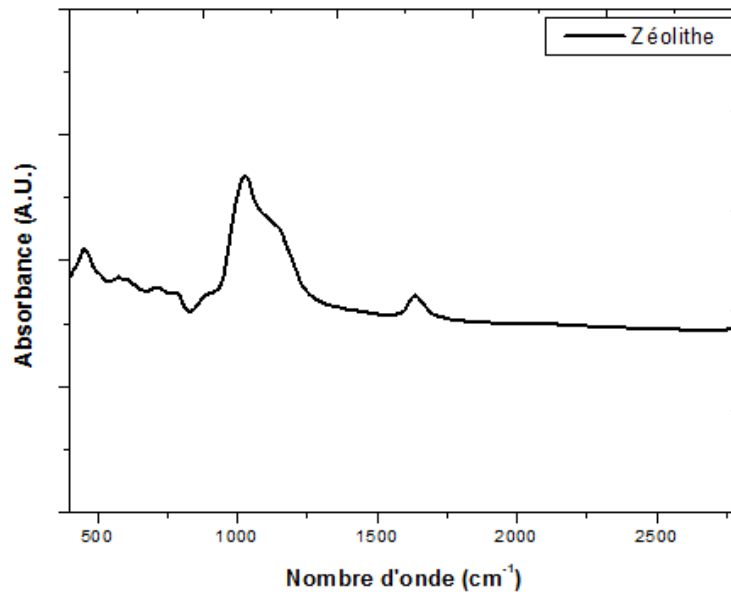


Figure IV.3 : Spectre infrarouge FTIR des zéolithes.

Dans le domaine de l'infrarouge, le spectre représentatif du réseau de la zéolithe résulte des vibrations des unités de construction tétraédriques TO4 (T désignant soit un atome de silicium soit un atome d'aluminium). Les premières caractérisations des structures des zéolithes par spectroscopie infrarouge datent du début des années 1960 [11]. En 1971, Flanigen et al. [12] ont proposé une classification des différentes bandes de vibration des zéolithes en explorant le domaine spectral 200-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

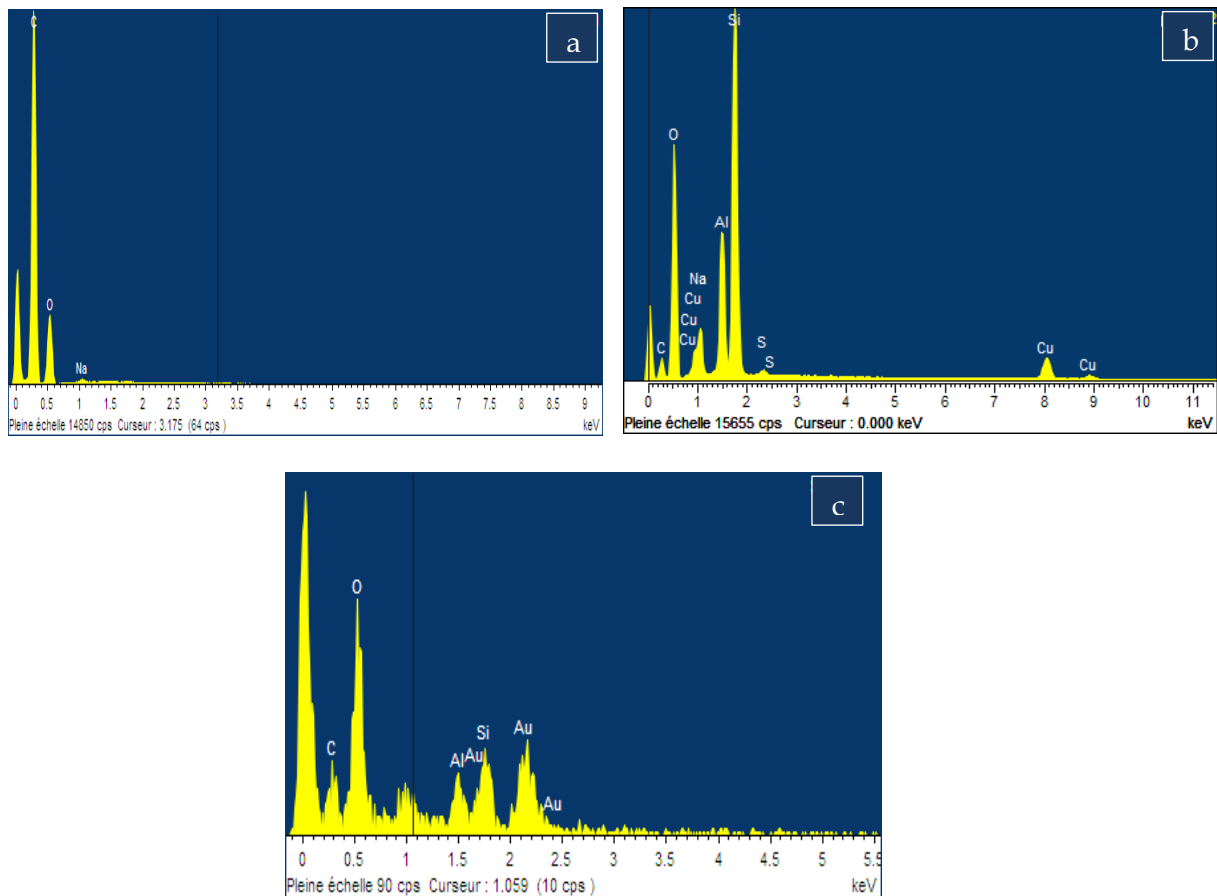
Dans la classification des bandes de vibrations de zéolithes, les vibrations de type O-T-O sont des vibrations internes aux tétraèdres, faiblement affectées par les modifications de réseau alors que les vibrations de type T-O-T sont des vibrations externes aux tétraèdres qui dépendent de la nature du réseau et de la symétrie. De plus, il convient de préciser qu'aucune distinction ne peut être faite par spectroscopie infrarouge entre l'aluminium et le silicium car ces deux éléments possèdent des masses atomiques très proches [13].

Les bandes FTIR caractéristiques des zéolithes sont localisées dans la zone de 900 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  et symbolisent les vibrations d'élongation (symétriques ou antisymétriques) soit de Si-O-Si ou de Al-O-Al. Une autre bande typique a été observée entre 420 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , qui est caractéristique des vibrations de déformation angulaire de l'angle (TOT).

## II.5. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Nous avons utilisé aussi la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX 'energy dispersive X-ray spectrometry') (Fig.IV.4) dans le but de caractériser la composition chimique de nos matériaux et confirmer la présence des nanozéolithes dans les aérogels.

La présence d'or sur le spectre est inhérente au dépôt d'une fine couche de cet élément sur la surface des échantillons, ceci afin de la rendre conductrice et permettre l'évacuation du flux des électrons.



**Figure IV.4** : Images EDX : (a) de cellulose, (b) nanozéolithes, (c) de cellulose chargée par des nanozéolithes 50% en poids.

L'analyse chimique moyenne (Figure IV.4), de la surface, a été réalisée grâce à l'identification des photons X en fonction de leur énergie. Les éléments chimiques majoritairement présents dans la cellulose sont le carbone et l'oxygène (Figure IV.4-a). Le spectre EDX (Figure IV.4-b) est en bon accord avec la structure chimique des nanozéolithes, la présence de l'oxygène, de l'alumine, de la silice comme la structure d'alumino-silicate et

d'hétéroatomes intercalés tels que le sodium ou le cuivre, et avec la littérature [14]. Le carbone détecté provient du stabilisant PEG utilisé.

Une fois cette étude de caractérisation faite, nous pouvons conclure d'après les images d'EDX que les nanozéolithes sont présentes dans les matériaux étudiés (Figure IV.4-c). L'image EDX de cellulose chargée avec les nanozéolithes présente les pics majoritaires suivants : silice, l'alumine, l'oxygène et le carbone.

### **III. AEROGELS BIOHYBRIDES A BASE DE DIFFERENTES CELLULOSES AVEC LES NANOZEOLITHES**

Les aérogels inorganiques (ex. silice) sont classés comme des super-isolants thermiques. Les faibles valeurs de leur conductivité thermique résultent de la grande porosité des gels associée à la taille nanométrique des particules et des pores, mais leur comportement mécanique est un frein à leur développement aussi bien du point de vue applicatif que du procédé d'élaboration. En effet, ils présentent des propriétés mécaniques relativement faibles. Cette fragilité les rend mal aisés à manipuler et à utiliser mais également à élaborer.

Par contre, les aérogels organiques présentent des propriétés mécaniques remarquablement plus élevées que celles des aérogels de silice [15], tout en offrant la possibilité d'obtenir des conductivités thermiques très faibles. Cependant, ils ont notamment été considérés comme trop coûteux et utilisant des précurseurs toxiques trop dangereux.

Néanmoins, il est frappant de constater qu'aucun de ces matériaux n'est directement ou indirectement issu de la biomasse. Le constat peut même être élargi aux silices : pour l'heure, il n'existe pas de super-isolants thermiques écologiques.

Pour améliorer à la fois les propriétés mécaniques et thermiques de ces aérogels, nous avons pensé à élaborer des aérogels hybrides bio-sourcés à base de différentes celluloses.

L'objectif de cette partie a donc été de mettre en œuvre des aérogels bio-hybrides avec différentes celluloses (PBPD, NCC et NFCs) chargés avec les nanoparticules de zéolithes. Nous présenterons les résultats de leur caractérisation autour de trois axes : tout d'abord l'étude de leurs propriétés morphologiques et structurales, puis leurs propriétés thermiques et enfin la caractérisation de leurs propriétés mécaniques à grandes déformations (essais de compression).

### III.1. Diffraction des rayons X

Les Figures IV.5 et IV.6 montrent les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les aérogels à base de la cellulose (PBPD/nanozéolithes) et ceux à base des NFC5min (NFC-5min/nanozéolithes), respectivement.

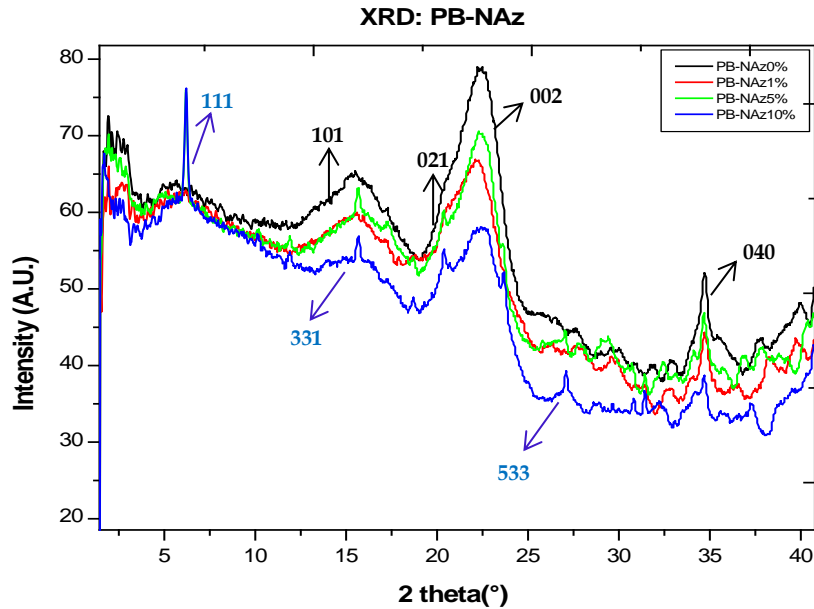
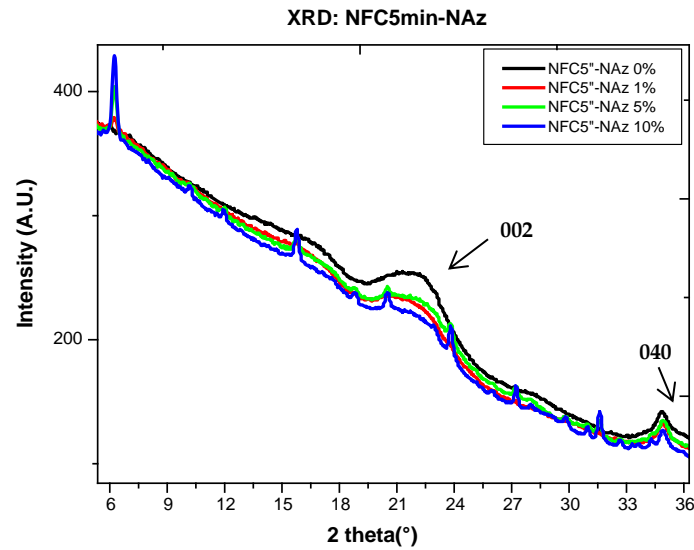


Figure IV.5 : Spectre de diffraction des rayons X de cellulose avec les nanozéolithes.

Sur les diffractogrammes, on observe la présence de cinq pics principaux de diffraction de cellulose, se situant aux angles  $2\theta$  (°) suivants :  $23^\circ$  (0 0 2),  $21^\circ$  (0 2 1),  $17^\circ$  (1 0 1) et  $15^\circ$  (1 0  $\bar{1}$ ). Le signal à  $34,6^\circ$  correspond au plan équatorial principal indexé (0 4 0) [16].



**Figure IV.6 :** Spectre de diffraction des rayons X de NFC-5min avec les nanozéolithes.

Sur le diffractogramme, on observe une réduction de l'intensité des pics de diffraction de la cellulose modifiée chimiquement (NFC-5min), cela est certainement dû à la décroissance de cristallinité de cellulose après modification chimique par oxydation TEMPO et d'un traitement mécanique par l'homogénéisateur. En effet, par la méthode de Segal [17], l'indice de cristallinité déterminé est d'environ 72%, 62% et 56% pour la cellulose non modifiée chimiquement (PBPD), et modifiée chimiquement (NFC-5min et NFC-2h), respectivement [10]. Nous avons pu confirmer ces valeurs d'indices de cristallinité pour nos échantillons.

Avec un pourcentage important de nanozéolithes (10%) dans la cellulose et NFC-5min, nous avons remarqué l'apparition de pics intenses relatifs aux nanozéolithes. Comme nous l'avons vu dans la partie II.1, le diagramme de diffraction de zéolithes montre un pic fin à  $7,2^\circ$  intense correspondant au plan (1 1 1). Pour les autres pics à  $18,1^\circ$  (3 3 1) ;  $23,6^\circ$  (4 4 0) ;  $27,4^\circ$  (5 3 3) ;  $31,4^\circ$  (6 4 2) et  $36,5^\circ$  (7 5 1), nous avons observé une faible intensité, due principalement à l'effet de dilution.

L'intensité des pics est certes moindre mais cette différence de hauteur peut être attribuée à plusieurs faits : tout d'abord, sur le diffractogramme de la cellulose (ou NFC-5min) mélangée aux nanozéolithes, il y a relativement moins de nanozéolithes en masse puisqu'il s'agit d'un mélange de cellulose (ou NFC-5min) et de nanozéolithes, donc moins de matière diffractant les rayons X ; puis, la taille des particules de nanozéolithes dans le mélange est limitée par le diamètre (entre 150 nm et 300 nm à l'échelle nano et  $1 \mu\text{m}$  à



l'échelle micro). La largeur des pics de diffraction augmente quand la taille des particules diminue. Si le pic est plus large, il sera alors moins intense. Cela explique donc également la faiblesse des pics de diffraction de la nanozéolithe dans le mélange.

Donc les nanozéolithes augmentent légèrement le caractère cristallin de notre matériau.

### III.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique bien adaptée pour analyser les fonctions chimiques présentes en surface des particules et mettre en évidence les modifications résultantes après un traitement par les nanozéolithes.

Les Figures IV.7 et IV.8 présentent respectivement les spectres IR de la cellulose et les nanofibrilles de cellulose chargées avec différentes proportions de nanozéolithes.

Afin de confirmer la formation de liaisons chimiques ou interactions entre la cellulose (PBPD ou NFC-2h) et les nanozéolithes, nous avons caractérisé nos échantillons par spectrométrie infrarouge (Figures IV.7 et IV.8). A titre de comparaison, le spectre obtenu pour la cellulose non modifiée chimiquement (PBPD) et le spectre des nanofibrilles de cellulose oxydées par TEMPO (NFC-2h) sont également présentés.

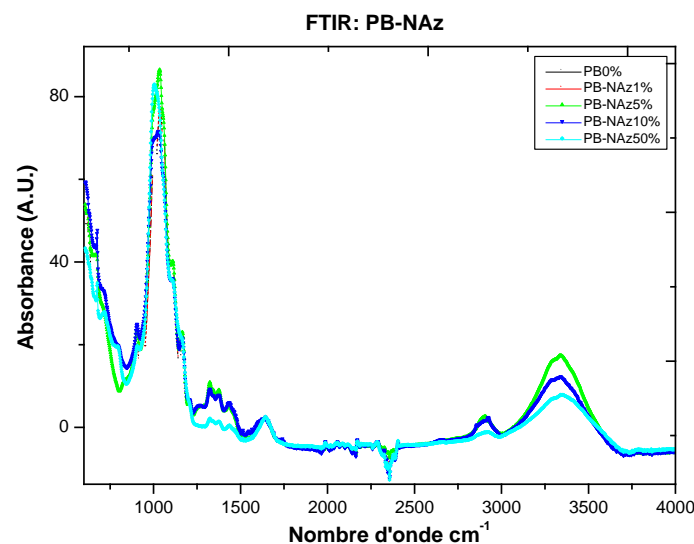


Figure IV.7 : Spectre infrarouge FTIR des nanozéolithes et cellulose de rachis du palmier dattier (PBPD).

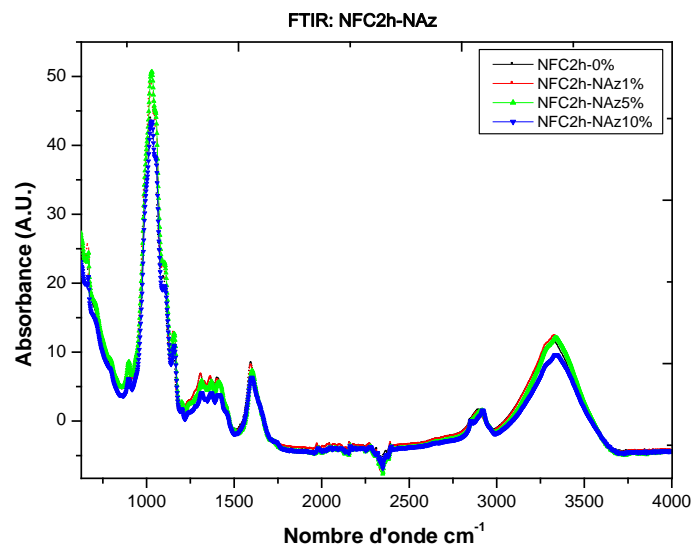


Figure IV.8 : Spectre infrarouge FTIR de NFC-2h et des nanozéolithes.

L'attribution des différentes bandes observées sur ces spectres est indiquée dans le Tableau III.1 (chapitre III). Seules les bandes caractéristiques de la cellulose sont observées ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ ) avec une diminution de leur intensité lors d'une augmentation du taux de charge de nanozéolithes, ce qui indique, comme attendu, une influence des nanozéolithes sur la structure de la cellulose.

De  $3000$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , on trouve principalement les vibrations élongationnelles des liaisons O-H des fonctions alcools.

Les groupements aliphatiques : la bande aux environs de  $2910\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.

La bande à  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation anti-symétrique de la liaison glycosidique C-O-C.

La bande peu intense à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est due à l'eau résiduelle dans les chaînes cellulosiques. Entre  $950$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  apparaissent les bandes de vibrations des liaisons C-O de ces mêmes groupes. De façon plus précise, les bandes à  $1120$ ,  $1068$  et  $1055\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées respectivement aux vibrations de la liaison C-O du carbone 2, 3 et 6.

Le spectre FTIR de nanofibrilles de cellulose (NFC-2h) est identique à celui de la cellulose non modifiée chimiquement avec l'apparition d'une nouvelle bande vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  : la bande intense correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=O acide (Figure IV.8).

Les bandes peu intenses caractéristiques des nanozéolithes sont localisées dans la zone de 900 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  et symbolisent les vibrations d'élongation (symétriques ou antisymétriques) soit de Si-O-Si ou de Al-O-Al, mais elles sont confondues avec les bandes de vibrations des liaisons C-O de cellulose (PBPD ou NFC-2h).

Nous n'avons pas observé des variations remarquables sur les positions des bandes infrarouges. Un élargissement de la bande des groupements alcool a pu être détecté et qui peut être attribué à des interactions entre la cellulose et les nanozéolithes.

La spectroscopie IRTF n'a pas pu mettre d'une manière claire la présence d'interactions entre les nanozéolithes et la cellulose. Néanmoins, si on considère la structure de la cellulose et celle des zéolithes, structures très polaires, nous pensons que de telles interactions existent et que cette technique n'est pas suffisamment sensible pour les mettre en évidence.

### **III.3. Propriétés morphologiques et structurales**

Il existe différentes techniques pour préparer des matériaux poreux : la lyophilisation [18], le fluide supercritique [19], le moulage par compression [20], le gaz écumant [21], le prototypage rapide [22] et l'électro-filage [23]. La lyophilisation est une technique de déshydratation dans laquelle les échantillons liquides sont figés en dessous de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) où de leur point de fusion et les solvants congelés sont éliminés par le processus de sublimation, pour l'obtention de structures poreuses, interconnectés [24]. Comparée à d'autres techniques, les avantages distincts de la lyophilisation sont multiples : par exemple, pas d'utilisation de solvants organiques toxiques et le fait de baisser la température permettent de maintenir l'activité des matériaux poreux pour une longue période.

Contrairement au processus de séchage normal, cette technique consiste à maintenir une faible tension superficielle afin de garder une structure des pores intacts. Par conséquent, l'aérogel bio-hybride à base de différentes celluloses et de nanozéolithes, et grâce à la richesse des morphologies et des nanostructures poreuses, peut être synthétisé en ajustant divers paramètres de la lyophilisation [25].

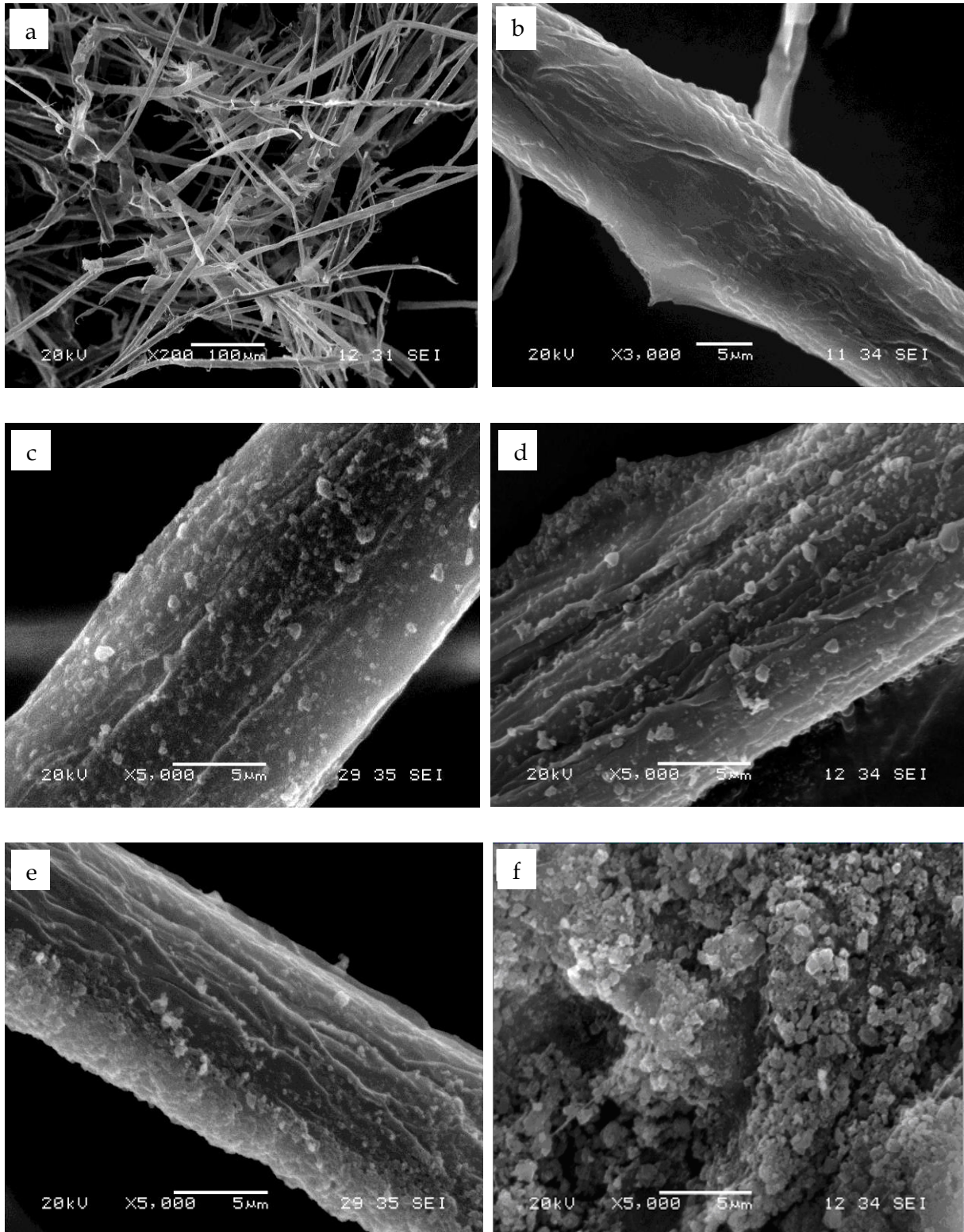
Après les premières observations macroscopiques, l'aérogel semble être relativement résistant et homogène, même s'il peut être facilement comprimé par les mains. Après libération et quelques minutes d'attente, on obtient un aérogel sous sa forme originale, ce qui montre que l'aérogel a un caractère élastique élevé. D'autre part, la sollicitation mécanique

n'engendre aucun dégagement de poussières, on peut donc conclure que les nanozéolithes sont bien "intégrées" dans la structure de l'aérogel.

### **III.3.1. Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La morphologie des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses (PBPD, NCC et NFCs) et de nanozéolithes (NAz) a été caractérisée par MEB.

La Figure IV.9 présente les micrographies MEB réalisées sur le cœur de l'aérogel à base de cellulose seule (PBPD) et sur le cœur de l'aérogel à base de cellulose et des nanozéolithes 4%, 5%, 10% et 50% en poids, respectivement. Une seule échelle d'observation a été employée afin de montrer l'effet de la concentration en nanozéolithes sur leur dispersion à la surface des fibres de cellulose.



**Figure IV.9 :** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose (PBPD) : (a) et (b) non chargés avec deux échelles différentes, (c) ; (d) ; (e) et (f) chargés par des nanozéolithes 4% ; 5% ; 10% et 50% en poids, respectivement.

Pour la cellulose seule (Fig.IV.9 a-b), on observe des fibres individuelles de diamètre moyen d'environ 18 µm.

Les micrographies MEB pour l'aérogel à base de cellulose et de nanozéolithes présentées sur les Figures IV.9-c ; IV.9-d et IV.9-e, montrent clairement une bonne dispersion des nanozéolithes à la surface des fibres de cellulose avec la présence de quelques agrégats. Comme le montre la micrographie, les nanozéolithes sont généralement isolées les unes des autres.

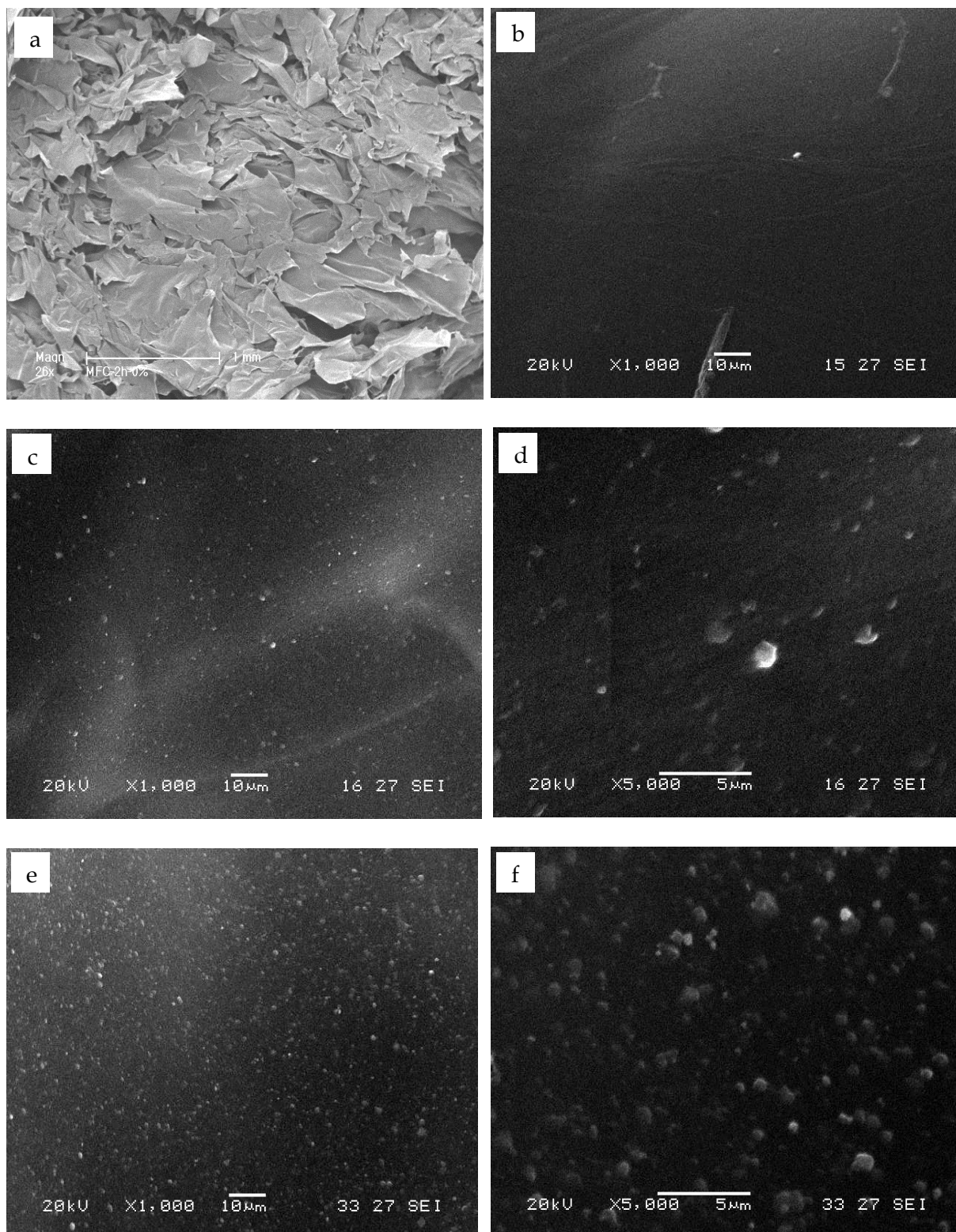
Mais au-delà de 10% en poids de nanozéolithes, nous observons des phénomènes d'agrégation plus importants. D'après l'image de MEB (Fig. IV.9-f) réalisée sur le cœur de l'aérogel à base de cellulose et de nanozéolithes 50% en poids, nous avons remarqué une mauvaise dispersion des nanozéolithes dans la cellulose et la présence des gros agrégats.

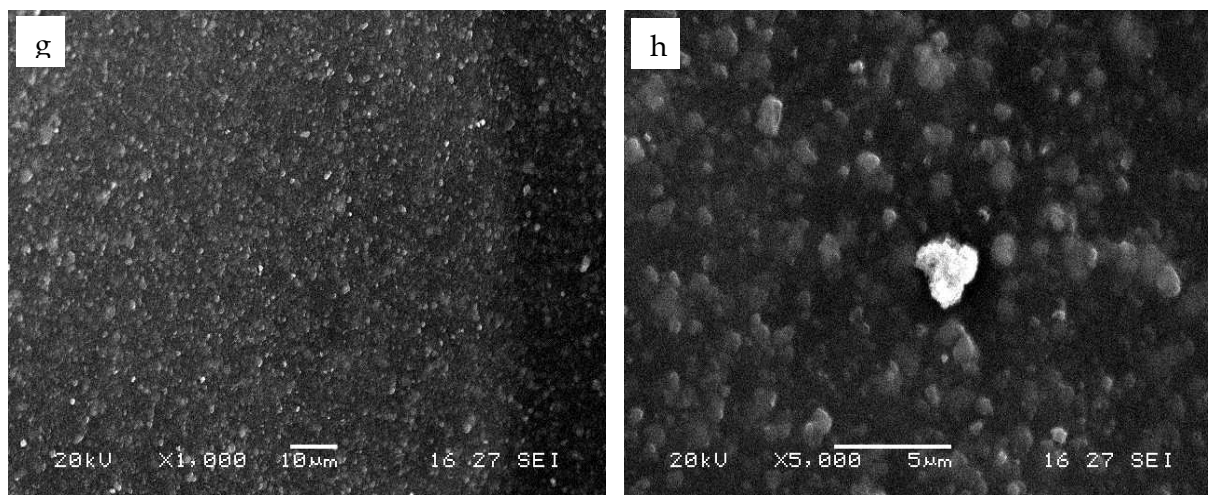
Nous pouvons facilement conclure que 4% et 5% en poids de nanozéolithes sont les pourcentages qui conduisent aux meilleures dispersions dans les aérogels.

Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de potentiel zêta de la surface des particules présentes dans la solution. En fait, les nanozéolithes ont un potentiel zêta inférieur à celui des fibres de cellulose (Tableau IV.2). Bien que cette différence soit faible, elle permet encore l'interaction entre ces deux particules. En outre, comme indiqué précédemment, les nanozéolithes ont un faible potentiel ce qui permet une légère répulsion entre les particules et d'éviter l'agrégation. Les nanozéolithes ont une adsorption homogène sur la surface de la fibre de cellulose jusqu'à une concentration de 10% en poids. A plus de 10% de nanozéolithes dans la dispersion initiale, le phénomène d'agrégation commence. Une fois l'agrégation produite (Fig. IV.9-f), la dispersion des nanozéolithes semble être moins homogène et aléatoire.

La Figure IV.10 présente les micrographies MEB réalisées sur le cœur de l'aérogel à base de NFC-2h seule issue des fibres de palmier dattier et sur le cœur de l'aérogel bio-hybride à base de NFC-2h et de nanozéolithes avec des taux de 1%, 5% et 10% en poids, respectivement. Pour plus de clarté, deux échelles différentes d'observation ont été employées afin de montrer l'effet de la dispersion des nanozéolithes dans les NFC-2h.







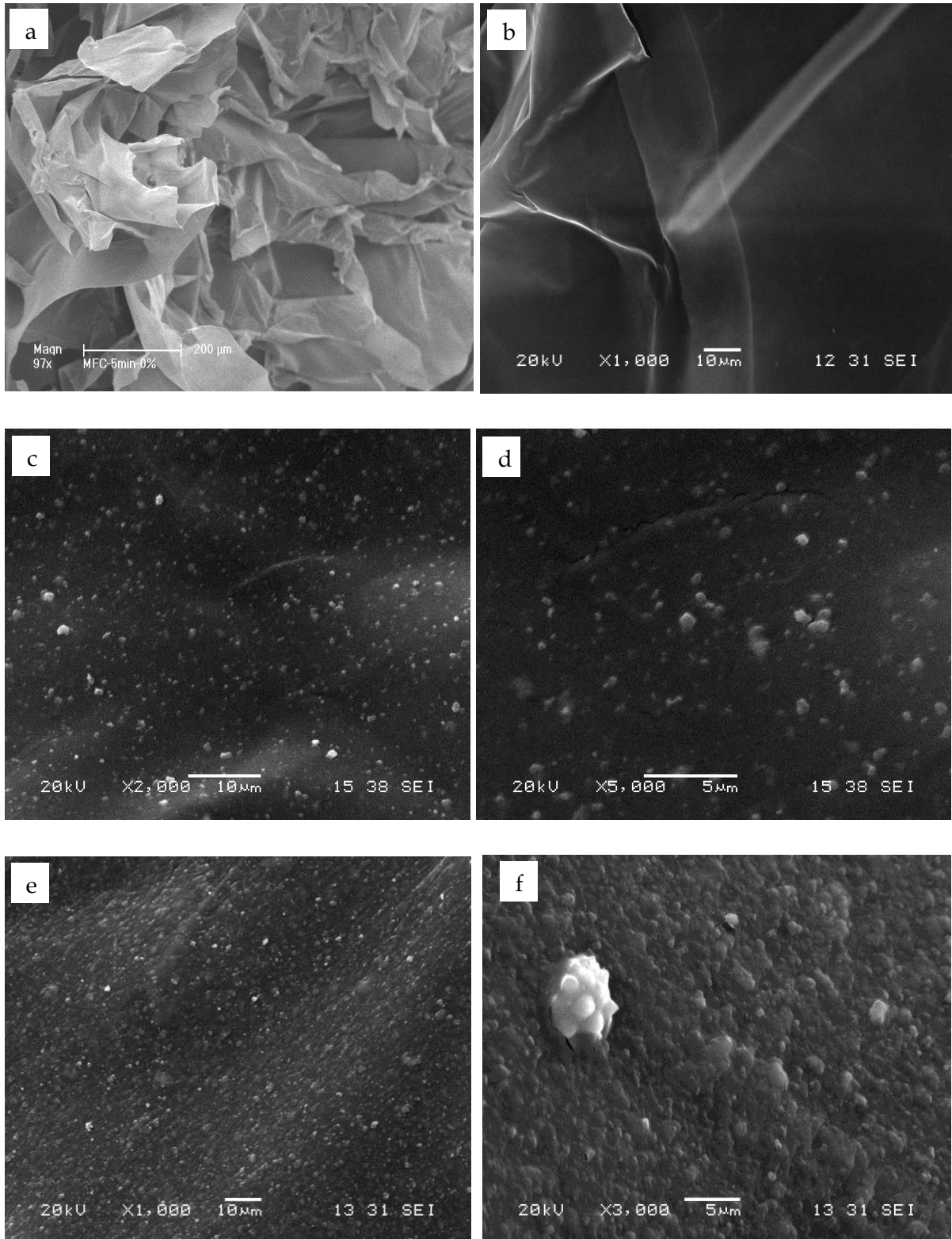
**Figure IV.10** : Micrographie MEB des matériaux à base de NFC-2h : (a) et (b) non chargés ; (c) et (d) chargés par 1% de nanozéolithes ; (e) et (f) chargés par 5% de nanozéolithes ; (g) et (h) chargés par 10% de nanozéolithes, avec deux échelles différentes.

Étonnamment, la Figure IV.10 montre que, au lieu d'avoir des fibres individuelles comme avec la cellulose PBPD, les NFC-2h semblent être organisés en films. Comparés aux nanozéolithes qui ont un facteur de forme proche de 1 et les NFC-2h qui ont un facteur de forme voisin de 15 (voir la section précédente et Tableau IV.2). Malgré les charges de surface des NFC-2h en raison de l'oxydation, ces nanofibres de cellulose interagissent et forment des films (parois) sur une grande surface (parois de plus de 5000  $\mu\text{m}^2$  en Fig. IV.10-a).

Comme le montrent les micrographies, les nanozéolithes sont bien réparties sur la surface du film NFC-2h chargés avec 1%, 5% et 10% en poids, avec quelques agrégations observées sur le matériau. Fait intéressant, il semble que les nanozéolithes se trouvent dans l'épaisseur du film de NFC-2h. La différence de charge (potentiel zêta) importante entre les NFC-2h et les nanozéolithes favorisent une interaction forte entre ces particules et une bonne dispersion des nanozéolithes dans les films NFC-2h.

La Figure IV.11 présente les micrographies MEB réalisées sur le cœur de l'aérogel à base des NFC-5min seules et sur le cœur de l'aérogel bio-hybride à base de NFC-5min et des nanozéolithes avec des taux de nanozéolithes de 4% et 10% en poids, respectivement. Deux échelles d'observation ont été employées afin de montrer l'effet de la concentration des nanozéolithes sur leur dispersion à la surface des NFC-5min.





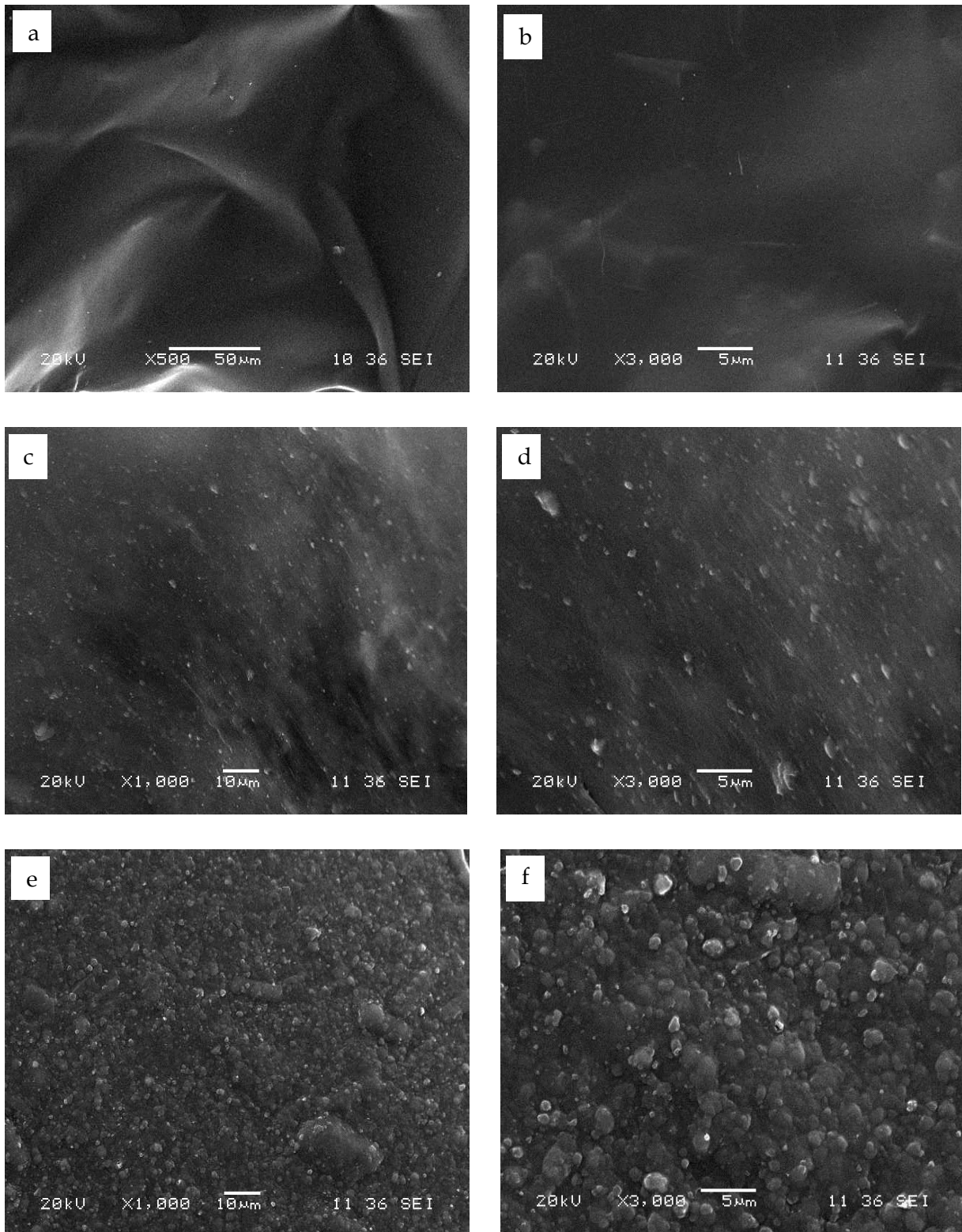
**Figure IV.11** : Micrographie MEB des matériaux à base de NFC-5min : (a) et (b) non chargés ; (c) et (d) chargés par 4% de nanozéolithes ; (e) et (f) chargés par 10% de nanozéolithes, avec deux échelles différentes.

Les micrographies MEB pour les aérogels à base de nanozéolithes et de NFC-5min, présentées dans les Figures IV.11-c et IV.11-d, montrent clairement une bonne dispersion des

nanozéolithes dans les NFC-5min avec la présence de quelques agrégats. Comme le montre la micrographie, les nanozéolithes sont généralement isolées les uns des autres. Des résultats similaires ont été obtenus avec un mélange de NFC-5min avec 10% en poids de NAz (Fig. IV.11-e et IV.11-f). Cependant, la surface couverte par les NAz 10% est supérieure à celle de 5% comme prévu.

Même observation que précédemment, il semble particulièrement intéressant de constater, lorsqu'on compare l'état de dispersion des nanozéolithes dans les deux aérogels avec 5% en poids de nanozéolithes (Figures IV.11-c et IV.11-d contre Figures IV.10-e et IV.10-f), que la dispersion des nanozéolithes est meilleure dans les aérogels à base de NFC-2h que dans ceux à base des NFC-5min. Cela peut également être interprété par l'influence du potentiel zêta sur les interactions NFC-2h/nanozéolithes. Le potentiel plus élevé des NFC-2h favorise une meilleure dispersion des nanozéolithes dans l'aérogel. Néanmoins, cette tendance ne semble pas se confirmer lorsqu'on compare les aérogels avec 10% en poids de nanozéolithes.

Pour étudier la structure interne des aérogels à base de nanocristaux de cellulose, la morphologie a été étudiée par microscopie MEB. La Figure IV.12 montre les micrographies MEB des systèmes binaires étudiés (NCC/NAz). La section transversale des aérogels obtenus à partir de nanocristaux de cellulose (NCC) non chargés et de nanocristaux de cellulose NCC chargés par 5% et 10% en poids de nanozéolithes est représentée sur les Figures IV.12-a, IV.12-c et IV.12-e, respectivement. Toutes les images sont données avec deux échelles différentes pour faciliter l'observation de l'effet des différentes concentrations de nanozéolithes sur la surface des films de nanocristaux de cellulose.



**Figure IV.12** : Micrographie MEB des matériaux à base de NCC : (a) et (b) non chargés ; (c) et (d) chargés par 5% de nanozéolithes ; (e) et (f) chargés par 10% de nanozéolithes, avec deux échelles différentes.

En comparaison avec les systèmes précédents, une moins bonne dispersion des nanozéolithes est obtenue. Des agrégats de taille relativement élevée sont observés même pour l'aérogel avec 5% en poids de nanozéolithes et deviennent plus nombreuses avec les taux plus élevés. La structure rigide des NCC peut être responsable de cette mauvaise dispersion des nanozéolithes.

Cependant pour les aérogels chargés avec les nanozéolithes, il y a une différence entre les matrices : celle de cellulose (PBPD) d'une part et les autres c'est à dire les nanoparticules de cellulose (NFCs et NCC) d'autre part. Sur les Figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12, les zones macroporeuses sont observées entre les fibres et entre les films chargés par les nanozéolithes. Seulement, les porosités identifiables sont bien plus grandes sur l'aérogel à base de cellulose PBPD/NAz (~ 100 à 200  $\mu\text{m}$ ) que sur les aérogels à base de nanoparticules de cellulose NFCs ou NCC/NAz. Sur ces derniers, il s'agit de pores beaucoup plus petits et rapprochés (mésoporosité). Le constat est le même sur tous les aérogels composés de NFCs /NAz et NCC /NAz à cause de la présence de fibres de taille plus modérée et à la formation de films qui engendre un enchevêtrement plus serré. Néanmoins, les aérogels binaires de PBPD/NAz, NFCs/NAz et NCC/NAz ne peuvent pas être complètement caractérisés par MEB car cette technique ne permet pas de visualiser des pores de taille méso et/ou nanométrique éventuellement produits par les nanoparticules de cellulose et nanozéolithes.

Pour déterminer la porosité de tels matériaux, nous avons utilisé la technique d'adsorption/désorption d'azote qui permet de caractériser des matériaux méso et nanoporeux.

### III.3.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote (BET)

La technique d'adsorption/désorption d'azote a été utilisée afin de caractériser la structure fine des différents matériaux poreux élaborés.

Il convient de rappeler que la caractérisation des textures poreuses est souvent complexe. En effet, aucune méthode ne donne une mesure directe et complète du volume poreux. Dans tous les cas, des modèles sont nécessaires pour aboutir aux DTP (distributions de taille des pores). Les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses et nanozéolithes étant des matériaux relativement nouveaux, une méthode d'analyse a été employée afin de caractériser leur structure poreuse : l'adsorption d'azote.

La texture des aérogels bio-hybrides élaborés dans ce travail a d'abord été observée par microscopie électronique à balayage. Les clichés ont permis de mettre en évidence la

nanostructure des matériaux mais également la forme fibrillaire du réseau solide. En revanche, il est apparu difficile d'établir des comparaisons entre les aérogels bio-hybrides uniquement à l'aide de cette technique expérimentale. L'adsorption d'azote a permis d'initier la quantification de la nanostructuration du squelette solide des matériaux élaborés.

A partir des résultats obtenus par la technique d'adsorption/désorption d'azote, la surface spécifique a été par convention estimée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller BET ( $S_{\text{BET}}$ ) [26,27]. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la technique de BET pour les nanozéolithes seules et les différentes combinaisons des systèmes de cellulose ou nanoparticules de cellulose/nanozéolithes.

L'IUPAC classe les isothermes en six types différents. Ces derniers sont liés à des interactions et des types de porosité différente. L'isotherme qu'on a observée dans la Figure IV.13 est semblable à l'isotherme de type I, le plus couramment observée dans le cas des zéolithes, qui ne contient que des micropores, ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption. Les diamètres des micropores, inférieurs à 2 nanomètres sont souvent de l'ordre de la taille des molécules d'azote. La loi de Kelvin basée sur le remplissage en multicouches n'est donc plus applicable. Dans ce cas, on peut estimer les volumes microporeux à l'aide d'un modèle tel que celui de Dubinin [28].

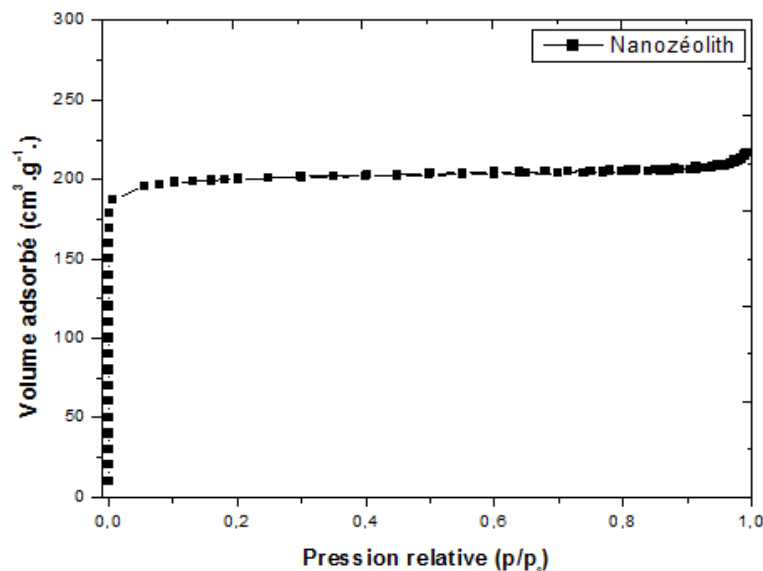
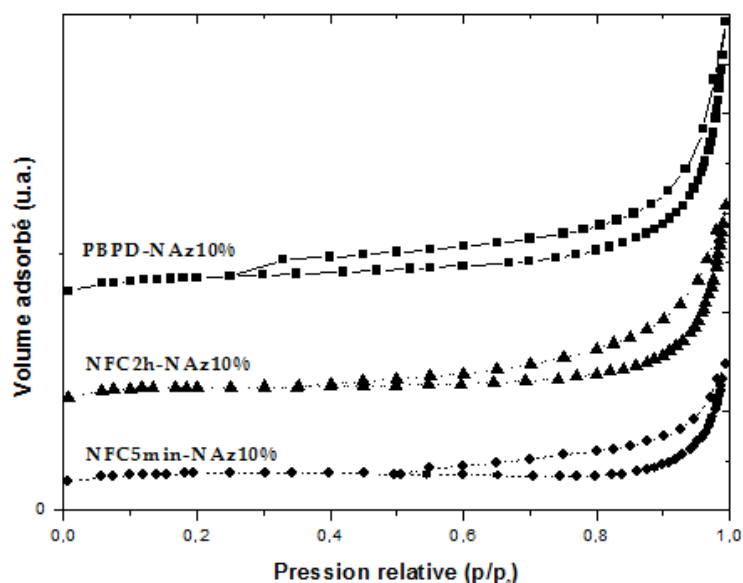


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption d'azote de nanozéolithes.

La surface spécifique de nanozéolithes est autour de  $804 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et similaire à celle obtenue par Fehete et al. [29]. La surface spécifique de la cellulose (PBPD) est proche de  $170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 1% de nanozéolithes et augmente jusqu'à  $195 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 20% de nanozéolithes.

La surface spécifique pour les nanofibrilles de cellulose (NFCs) est inférieure près de 140  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 1% de nanozéolithes et de 100  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour 20%. Ceci confirme clairement que les NFCs sont capable de réduire l'accessibilité des molécules d'azote à la structure poreuse interne des particules de nanozéolithes tandis que les fibres de cellulose PBPD, en raison de ces fibres micrométriques, n'interviennent pas. Donc, la diminution de la surface spécifique mesurée par BET pour le système à base de NFCs, est due aux films qui enrobent la structure poreuse de nanozéolithes. Les valeurs de conductivité thermique faible pour NFCs-NAz sont interprétées par la coexistence des pores de nanozéolithes, inaccessible à l'azote, et aux mésopores créés par les nanoparticules de cellulose que l'azote peut facilement pénétrer (réseau mésoporeux). Les valeurs obtenues à partir de la surface spécifique par BET de nos matériaux bio-hybrides sont supérieures à celle décrite par Silva et al. [30] pour les aérogels de nanofibrilles de cellulose (NFC) obtenus après la lyophilisation et à celle présentée par Aulin et al. [31] et Paakko et al. [32] pour les aérogels de NFC lyophilisés en utilisant de l'azote liquide pour le refroidissement. Cependant, ils sont proches de celle obtenue par Sehaqui et al. [33] pour les aérogels à base de nanofibrilles de cellulose (NFC) préparés par six étapes d'échange de solvant et très proche de celle obtenue par Lina Wu et al. [34] pour les aérogels hydrophobes d'alumine.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont présentées dans la Figure IV.14 pour les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes. Selon la classification IUPAC, toutes les isothermes de sorption sont de type IV qui implique l'adsorption sur des adsorbants mésoporeux avec une forte interaction adsorbat-adsorbant.



**Figure IV.14 :** Isothermes d'adsorption d'azote des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes.

En effet, les aérogels bio-hybrides présentent une isotherme de type IV, qui est généralement obtenue pour les matériaux mésoporeux. Une boucle d'hystérésis est clairement visible dans les différents aérogels bio-hybrides préparés, ce qui indique que ces aérogels présentent une boucle d'hystérésis d'un type entre le H3 et le H4. Néanmoins, à l'inverse du H4, le H3 n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. Il nous semble plus judicieux de qualifier les boucles d'hystérésis à un type H4 souvent observées avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. Généralement, le type H4 est censé être lié à des matériaux de géométrie des pores en forme de fente étroite.

Enfin, l'adsorption d'azote conclue à la nanoporosité (mésoporosité et microporosité) de toutes les formulations élaborées (en suggérant l'existence d'une proportion importante de micropores et la capacité pauvre de l'accès à ces derniers, ce qui est confirmé par les faibles valeurs de surfaces spécifiques obtenues). Cependant, les macropores isolés ont été observés par microscopie électronique à balayage sur la section transversale des aérogels à base de cellulose PBPD (Fig. IV.9-a). Comme l'adsorption d'azote ne permet pas de distinguer ce type de pores lorsqu'ils sont entourés de pores plus petits, il est probable, surtout pour les formulations PBPD-%NAz, que des macropores soient tout de même présents au sein du réseau. Cependant, à la lumière des surfaces spécifiques et des diamètres moyens des

particules constituant le réseau mésoporeux fibrillaire (allant de 2 à 50 nanomètres), on peut conclure qualitativement que le squelette solide des aérogels bio-hybrides est nanostructuré.

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques texturales des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes (10 % en poids).

<b>Aérogel</b>	<b>S<sup>a</sup><sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>tot</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sup>c</sup><sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sup>b</sup><sub>més</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sup>d</sup><sub>BdB</sub> (nm)</b>
PBPD-NAz	193	0,019	0,006	0,013	6-7
NFC5min-NAz	99	0,010	0,001	0,008	10
NFC2h-NAz	110	0,015	0,002	0,013	8-9
Nanozéolithes	804	0,330	0,308	0,022	< 2

a : surface spécifique déterminée par la méthode BET.

b : Volume mésoporeux calculé par l'équation suivante :  $V_{més} = V_p - V_{micro}$ , où  $V_p$  est le volume poreux total déterminé à  $P/P_0 \sim 0,85$ .

c : Volume microporeux déterminé par la méthode t-plot [35] ( $P/P_0 < 0,1$ ).

d : Diamètre de pores selon la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer) [36].

On peut observer que le diamètre de pores pour les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses avec une densité faible et une structure plus ouverte que la taille des pores est passée de 6 nm pour la cellulose PBPD à 10 nm pour les NFCs, qui peut être reliée à la répulsion électrostatique améliorée entre les nanofibres dans la suspension en raison de la présence de charge négative des groupes carboxyliques à leurs interfaces.

Donc, on peut conclure que les matériaux poreux élaborés sont bien nanostructurés et nanoporeux. La microscopie électronique à balayage a d'abord été utilisée pour donner les premières informations sur la texture et la technique expérimentale de caractérisation a été utilisée et confrontée afin d'évaluer les dimensions caractéristiques du réseau poreux des aérogels bio-hybrides (adsorption et désorption d'azote par BET). De cette technique, typiquement employée pour analyser les matériaux poreux, on a conclu à la porosité de toutes les formulations développées.

### **III.4. Propriétés thermiques**

L'intérêt d'utiliser des éléments cellulosiques de différentes tailles dans les aérogels bio-hybrides est de combiner la résistance mécanique des nanozéolithes avec la capacité des éléments cellulosiques de petite taille à former des structures plus ou moins fines. Il est ainsi possible d'obtenir des structures mésoscopiques garantes d'une conductivité thermique faible.



**III.4.1. Comparaison des conductivités thermiques des zéolithes**

À la température de 19°C et pour une densité proche de 300 kg.m<sup>-3</sup>, les zéolithes non activées présentent une conductivité thermique égale à 29,76 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, proche de celle de l'air (25 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) [37], tandis que celle des zéolithes activées et nanozéolithes est d'environ 31,64 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette augmentation de conductivité est due à la présence de cuivre (conducteur) dans les zéolithes activées et nanozéolithes.

**Tableau IV.4** : Conductivité thermique des nanozéolithes, zéolithes activées et non activées avec une densité moyenne ~ 300 kg.m<sup>-3</sup>,

Échantillon	Référence	$\lambda_{\text{moy}}$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Température (°C)
Nanozéolithes	A14872	31,6 ± 1,3	19
Zéolithes activées	A13169	31,7 ± 0,8	
Zéolithes non activées	A13138	29,8 ± 0,7	

**III.4.2. Caractérisation thermique des aérogels bio-hybrides**

**III.4.2.1. Influence de nanozéolithes sur les propriétés des différentes celluloses**

Les propriétés thermiques des matériaux de type aérogels à base de différentes celluloses/nanozéolithes ont été étudiées moyennant des mesures de la conductivité appliquée sur les aérogels bio-hybrides en fonction des différents pourcentages de nanozéolithes à densité connue (d = 40 kg.m<sup>-3</sup>). Les différents résultats sont présentés dans le Tableau IV.5 pour les aérogels bio-hybrides de différentes celluloses.

**Tableau IV.5 :** Evolution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en fonction du taux des nanozéolithes pour les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses/nanozéolithes avec une densité  $\sim 40 \text{ kg.m}^{-3}$ ,

Aérogel (%NAz)	PBPD $\lambda_{\text{moy}} (\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	NFC-5min $\lambda_{\text{moy}} (\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	NFC-2h $\lambda_{\text{moy}} (\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	NCC $\lambda_{\text{moy}} (\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
0%	$28,4 \pm 1,0$	$26,7 \pm 0,7$	$28,3 \pm 0,5$	$30,6 \pm 0,6$
1%	$29,2 \pm 0,5$	$24,5 \pm 0,4$	$25,8 \pm 0,7$	$29,9 \pm 0,6$
2%	$29,2 \pm 0,5$	$25,3 \pm 0,5$	$23,7 \pm 1,8$	$29,5 \pm 0,5$
4%	$33,4 \pm 1,3$	$24,5 \pm 0,8$	$21,8 \pm 0,7$	$28,4 \pm 0,5$
5%	$31,4 \pm 0,5$	$25,4 \pm 0,4$	$21,0 \pm 1,3$	$27,9 \pm 0,9$
10%	$31,1 \pm 0,5$	$24,8 \pm 0,4$	$18,7 \pm 0,4$	$27,6 \pm 0,8$

Pour une teneur en nanozéolithes inférieure à 4% en poids, nous avons observé une augmentation de la valeur de la conductivité thermique des matériaux à base de cellulose PBPD. Cependant, pour les aérogels ayant des teneurs en nanozéolithes de 5% en poids ou plus, le comportement de la conductivité est sensiblement différent. Nous avons observé une diminution de la conductivité lorsque la teneur en nanozéolithes augmente.

Ainsi, l'augmentation de la conductivité avec la teneur en nanozéolithes, pour les aérogel à base de PBPD, implique que les nanozéolithes sont un peu plus conductrices par rapport à la cellulose (PBPD). Cette différence est importante lorsque le processus dominant de la conduction est convectif (en présence de macroporosité la conductivité thermique par convection est la plus dominante). La diminution de la conductivité avec l'augmentation de nanozéolithes au-delà de 5% signifie que les nanozéolithes forment entre elles des agrégats. Cette diminution peut-être due au regroupement de nanozéolithes sous forme d'agrégats qui construit des réseaux nanoporeux, réduisant ainsi la porosité dans le matériau et conduisant à un léger confinement du gaz. Donc, la conductivité thermique mesurée est la somme de la conductivité thermique par convection et la conductivité thermique du gaz confiné par les agrégats.

En comparaison avec les aérogels à base de PBPD, l'addition des nanozéolithes sur les nanofibrilles de cellulose obtenue après 5 min d'oxydation par le TEMPO (NFC-5min) et les

nanocristaux de cellulose (NCC) conduit à une diminution légère de la conductivité thermique avec l'augmentation du taux de charge des nanozéolithes. Cette diminution est due à la structuration et l'auto-enchevêtrement des fibres cellulosiques qui permet tout de même un léger confinement de l'air. Par conséquent, la conduction dominante est la conduction gazeuse, laquelle contrôle directement la conductivité globale. Néanmoins, les systèmes binaires à base de NFC-5min possèdent une conductivité thermique proche de celle de l'air ( $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), donc ce type d'aérogel est classé comme le meilleur isolant thermique dans ce deuxième groupe d'aérogels.

Lors de l'introduction de nanozéolithes dans les nanofibrilles NFC-2h, nous constatons que la conductivité diminue au fur et à mesure de l'ajout en proportion de nanozéolithes dans l'aérogel pour toutes les formulations. Cela peut être mis en corrélation avec la diminution de la porosité apportée par les nanozéolithes. L'espace entre les fibres est réduit grâce à la taille plus modérée des NFC-2h aussi bien que la faible cristallinité des NFC, donc à un enchevêtrement plus serré (un fort confinement de l'air libre). Ceci se traduit par une baisse significative de la conductivité thermique par conduction gazeuse (Effet Knüdsen).

La conductivité thermique est égale à  $18,74 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , inférieure à celle de l'air ( $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) pour la formulation binaire NFC2h/NAz-10%, ce qui en fait le meilleur super-isolant thermique dans cette partie de l'étude.

La Figure IV.15 présente les résultats de conductivité thermique de toutes les formulations à base de celluloses ayant différentes tailles de chaînes, en fonction de la concentration en nanozéolithes.

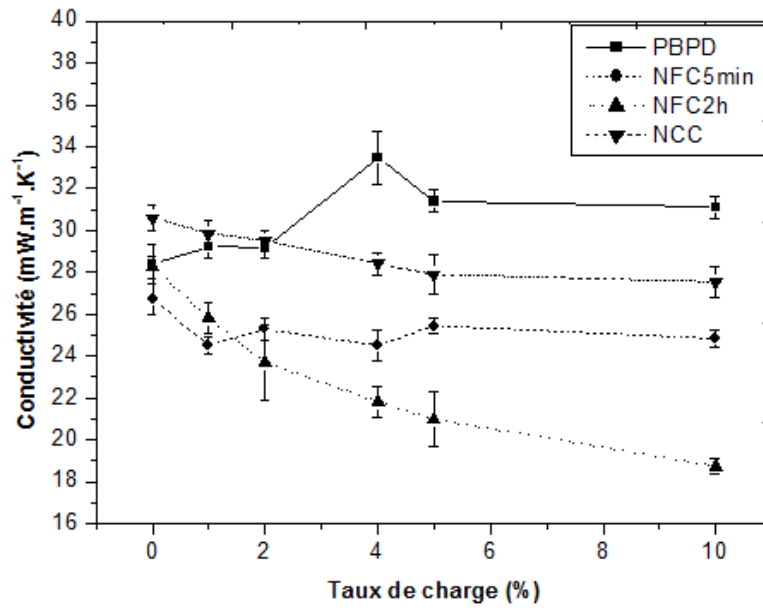


Figure IV.15 : Conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses en fonction du taux de charge en nanozéolithes.

#### III.4.2.2. Influence de la densité

Les mesures de la conductivité selon la densité des aérogels bio-hybrides avec différentes celluloses (PBPD, NFCs et NCC) chargés avec les nanozéolithes sont réalisées et présentées dans la Figure IV.16.

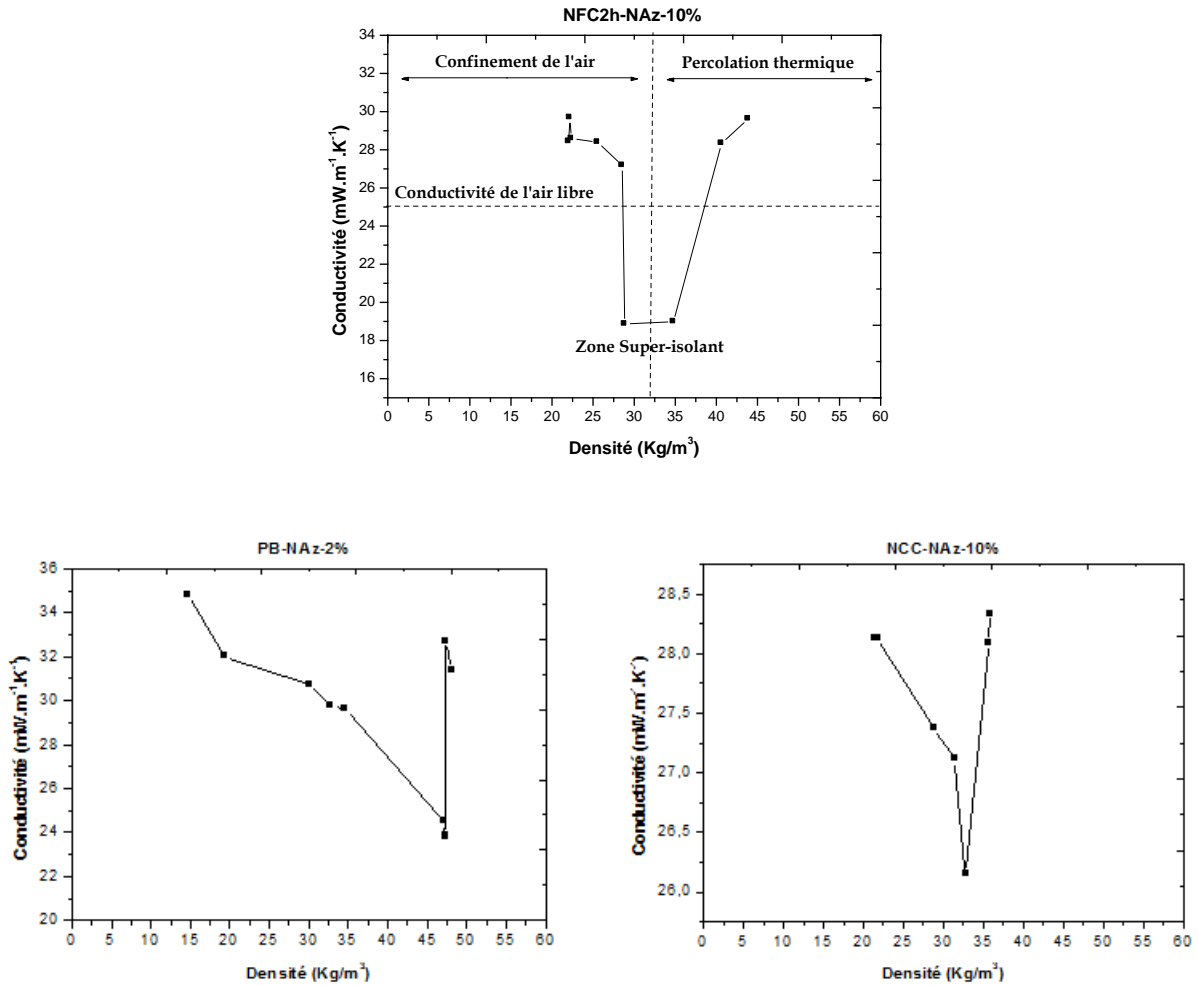


Figure IV.16 : Conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées avec nanozéolithes en fonction de la densité en kg.m<sup>-3</sup>

D'après les résultats observés sur la Figure IV.16, on constate la présence de phénomène de «creux » dans l'aérogels bio-hybrides, la conductivité diminuant avec l'augmentation de la densité et la réduction des pores par compression.

En effet, la compaction des aérogels bio-hybrides, a pour effet de réduire la dimension des macropores en dessous du seuil du libre parcours moléculaire moyen et de diminuer ainsi la conductivité thermique du gaz par effet de confinement. Cette réduction de conductivité s'accompagne d'un accroissement du nombre de contacts particule-particule créant ainsi une augmentation de conduction solide par effet de percolation. La capacité d'isolation du milieu compacté résulte donc de la compétition entre ces deux effets (réduction de la conductivité du gaz par confinement moléculaire, accroissement de la conduction solide par effet de percolation) plus ou moins prononcés selon les propriétés des

aérogels et de leurs interfaces. La difficulté réside dans la description physique représentative de la structure et la connaissance précise des caractéristiques structurales.

Pour une densité comprise entre 25 et 50 kg.m<sup>-3</sup>, on atteint la valeur minimale de la conductivité thermique résultant de la présence de la mésoporosité dans les trois systèmes. Si l'on dépasse cette densité, on remarque la croissance de la conductivité. Cette évolution de la conductivité signifie la création des contacts entre les particules de plus en plus nombreux qui explique l'augmentation relativement brutale de la conductivité. Ce qui met en évidence un phénomène de percolation thermique dans les aérogels bio-hybrides (compression presque totale des pores) lorsque la distance inter-particules est inférieure à 6 nm [38,39].

La formulation NFC2h/NAz-10% possède une conductivité thermique beaucoup plus faible (18,70 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) par rapport aux autres systèmes. Le réseau nanostructuré des NFC-2h montre les meilleures propriétés d'isolation.

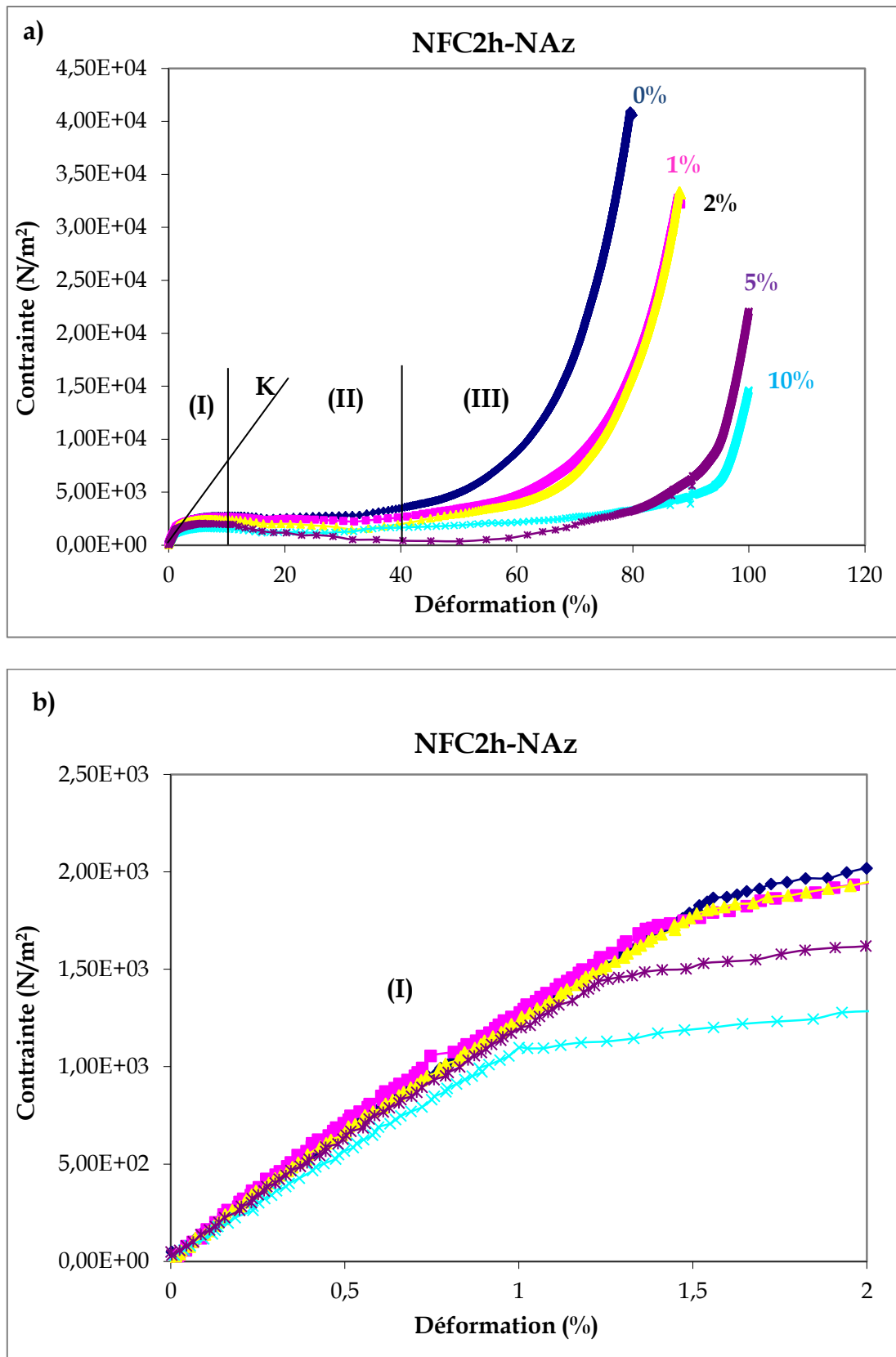
### **III.5. Propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides**

L'aérogel bio-hybride est un nouveau type de matériau de cellulose ultra-léger. Il ne s'agit pas d'une mousse de polymère conventionnelle, mais d'un matériau poreux particulier avec une très haute porosité dont les grandeurs caractéristiques sont à l'échelle du méso/nanométrique.

En raison de sa faible densité et de sa structure cellulaire, l'aérogel bio-hybride offre un potentiel d'isolation thermique dans le bâtiment. Son utilisation efficace nécessite une compréhension détaillée des relations structure-propriétés et particulièrement de son comportement mécanique.

Le but de cette partie de l'étude est de déterminer les propriétés mécaniques de l'aérogel bio-hybride de différentes celluloses et d'étudier l'influence de la charge minérale sur ses caractéristiques mécaniques. A partir des courbes de compression-déformation, des caractéristiques mécaniques comme le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil ont été mesurées.

La Figure IV.17 montre une courbe contrainte-déformation en compression typique obtenue pour les aérogels bio-hybrides (ex. NFC2h/NAz).



**Figure IV.17 :** Courbes typiques d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour le système NFC2h/NAz, (a) pour les trois régions et (b) pour la première région (comportement en compression à 23°C).

Pour chaque courbe individuelle (pour toutes les formulations), trois différentes régions peuvent être identifiées (Figure IV.17-a). La première région à faible contrainte (< 2 %) (I) est caractérisée par un comportement élastique quasi linéaire. La région se termine lorsque le matériau commence à céder et atteint sa limite d'élasticité en compression. La deuxième région (II) de la courbe de compression se caractérise par un plateau relativement horizontal. La région du plateau correspond à la formation de groupes locaux qui se multiplient ou se propagent sur l'ensemble de l'échantillon, jusqu'à l'effondrement des parois cellulaires. Cette région du plateau permet aux matériaux d'absorber beaucoup d'énergie,  $W$ , sans éprouver une grande augmentation de la contrainte. La troisième région (III) se caractérise par une forte augmentation de la courbe charge-déplacement qui correspond à une densification du matériau. Les parois des cellules sont en contact les unes avec les autres, provoquant une montée brutale de la contrainte.

Dans la suite de notre travail on va s'intéresser à la première région (I) pour déterminer le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil (Figure IV.17-b).

Le module de compression a été calculé à partir de la partie élastique linéaire de la courbe contrainte-déformation :

$$K = \left( \frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}$$

Les propriétés mécaniques en compression (à grande déformation) des aérogels à base de différentes celluloses (PBPD, NCC et NFCs) chargées par les nanozéolithes ont été étudiées moyennant des essais mécaniques en compression appliqués sur les aérogels en fonction du taux de nanozéolithes à température ambiante ( $T = 23^\circ\text{C}$ ). Les différents résultats sont présentés dans les Tableaux IV.6 et IV.7 pour les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes.



**Tableau IV.6 :** Propriétés mécaniques obtenues à partir des essais de compression des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes : module de compression (K).

Aérogel (% NAz)	PBPD K (kPa)	NFC-5min K (kPa)	NFC-2h K (kPa)	NCC K (kPa)
0%	13,5 ± 3,9	124,6 ± 11,5	115,0 ± 1,2	111,3 ± 9,8
1%	60,2 ± 13,9	120,5 ± 9,9	122,8 ± 5,5	124,7 ± 21,8
2%	80,1 ± 4,7	106,8 ± 4,6	110,5 ± 5,3	154,9 ± 21,5
4%	116,3 ± 16,4	---	110,2 ± 3,3	155,0 ± 20,6
5%	64,2 ± 4,6	106,3 ± 9,3	109,8 ± 2,6	148,6 ± 18,8
10%	35,9 ± 5,5	101,3 ± 10,1	104,1 ± 2,9	146,9 ± 18,7

**Tableau IV.7 :** Propriétés mécaniques obtenues à partir des essais de compression des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes : contrainte ( $\sigma_s$ ) et déformation ( $\epsilon_s$ ) au seuil.

Aérogel (% NAz)	PBPD/NAz		NFC-5min/NAz		NFC-2h/NAz		NCC/NAz	
	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)
0%	863±45	1,33±0,15	1299±180	1,12±0,22	1825±23	1,53±0,02	1096±20	1,62±0,06
1%	756±27	1,34±0,08	1406±120	1,19±0,19	1635±73	1,28±0,14	4142±23	4,64±0,03
2%	---	---	3310±134	2,97±0,19	1784±20	1,51±0,03	5585±41	4,57±0,04
4%	1104±29	0,98±0,03	---	---	1757±104	1,56±0,12	---	---
5%	893±67	1,39±0,13	2201±11	1,94±0,02	1418±19	1,22±0,01	5178±41	4,55±0,05
10%	334±91	0,60±0,11	642±13	0,58±0,01	1065±46	0,97±0,04	4232±54	4,09±0,07

\* N.B. : Les notations de la contrainte, de la déformation sont utilisées d'une manière abusive. En effet dans les essais de compression on note la contrainte de compression P et on s'intéresse à la variation de volume  $\Delta V$  qui est égale à la déformation si on suppose que la surface de l'échantillon est constante durant l'essai.

Les caractéristiques mécaniques déterminées à partir de ces expériences sont reportées dans les Tableaux IV.6 et IV.7. L'addition des nanozéolithes conduit à une

augmentation significative du module pour les deux systèmes à base de cellulose (PBPD/NAz) et les nanocristaux de cellulose (NCC/NAz) lorsque le pourcentage de NAz est inférieur à 4% en poids, cette évolution est due à la rigidité apportée par les nanozéolithes aux systèmes, alors que pour une teneur en NAz de 5% en poids ou plus, nous avons observé une diminution claire du module, grâce à la présence des agrégats. Nous pouvons dire nettement que l'incorporation de charge minérale dans le matériau fait monter plus ou moins leur module suivant la charge. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les nanozéolithes ( $\leq 4\%$ ) aux aérogels.

Globalement, les effets de l'introduction des nanozéolithes dans les aérogels à base des NFCs (NFC-2h et NFC-5min) sur la rigidité ne sont pas significatives si on prend en considération les incertitudes de mesure. Néanmoins, pour les aérogels à base de nanofibrilles de cellulose (NFC-5min), nous constatons que le module de compression diminue faiblement et continuellement lors de l'addition des nanozéolithes, alors dans le cas de NFC-2h on remarque une augmentation, après addition de 1% de nanozéolithes, suivie par une diminution du module. Nous pensons donc que les nanozéolithes à faible concentration portent un effet de renfort au matériau. Les NFC-5min non chargés présentent la valeur du module la plus élevée. Cependant, aucune évolution ne met en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les nanozéolithes au matériau.

La contrainte et la déformation au seuil augmentent avec l'augmentation du taux de nanozéolithes pour l'aérogel à base de NCC et NFC-5min, lorsque le pourcentage de NAz est inférieur à 2% en poids, et au-delà de cette valeur, on observe une diminution de ces propriétés. Pour les autres systèmes, la cellulose PBPD et les NFC2h, on remarque une légère diminution voire une valeur constante de leur contrainte et de leur déformation au seuil.

A titre comparatif, nous avons remarqué qu'un taux de 4% de nanozéolithes dans les nanocristaux de cellulose (NCC) a un effet de renfort ( $K_{moy} = 155$  kPa) beaucoup plus important que sur les nanofibrilles de cellulose ( $K_{moy} = 110$  kPa) et des fibres PBPD ( $K_{moy} = 116$  kPa) dans les aérogels étudiés.

Cette évolution est due à la présence de nanozéolithes qui améliore mieux l'organisation d'un réseau percolant rigide entre les nanocristaux de cellulose, permet à ceux-ci de renforcer de manière plus efficace l'aérogel bio-hybride. Par contre, la possibilité d'enchevêtrements entre les nanofibrilles contrairement aux nanocristaux de cellulose conduit à l'obtention d'un module moins important. La faible rigidité des NFC, due à la présence de la cellulose amorphe, en comparaison avec les whiskers peut également

expliquer cette différence. Dans le cas des fibres PBPD l'amélioration de la rigidité peut probablement être due à l'insertion des nanozéolithes dans la structure des fibres entraînant une augmentation de leur rigidité.

La Figure IV.18 montre l'évolution de la contrainte, de la déformation au seuil et du module de compression (K) dans les aérogels à base de différentes celluloses chargées par les nanozéolithes.

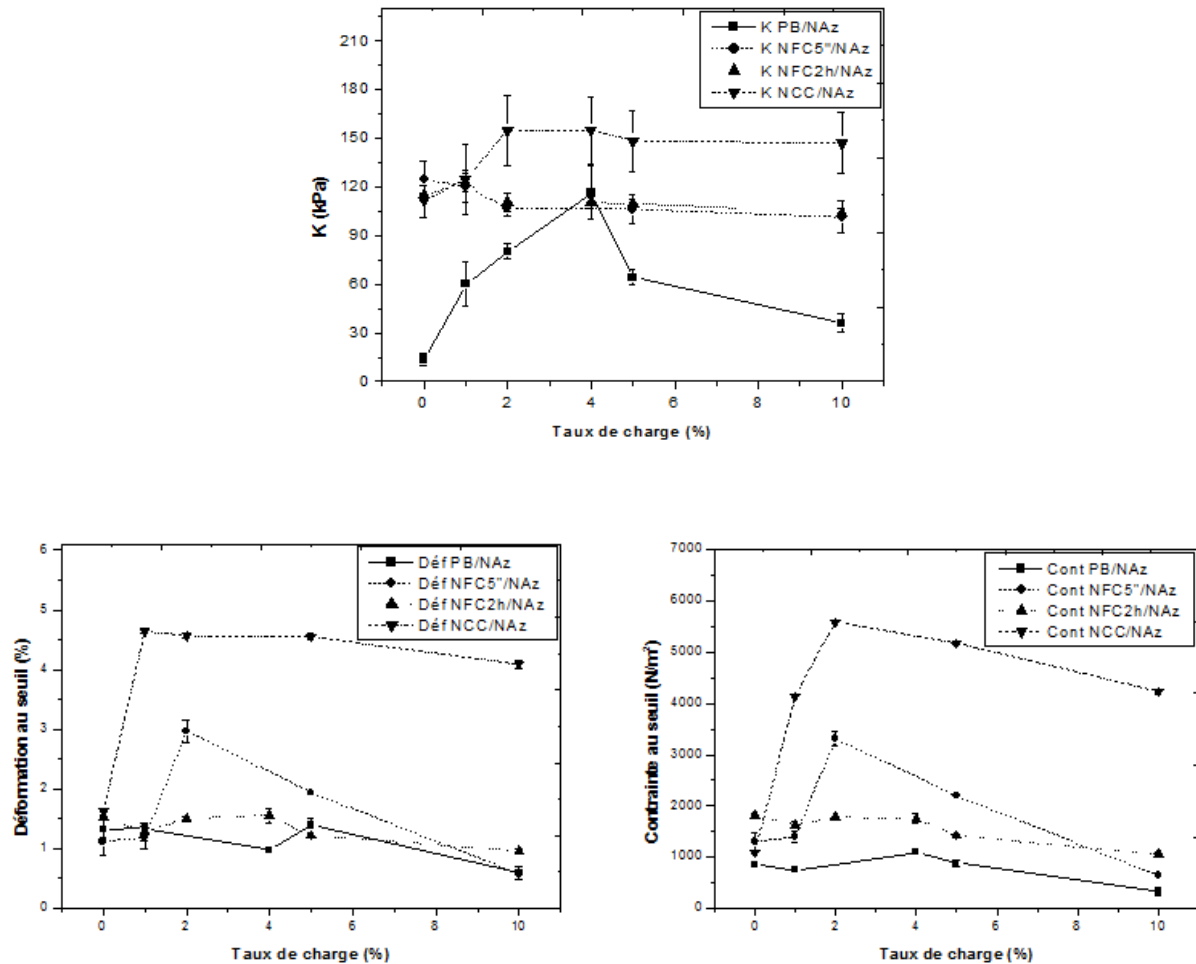


Figure IV.18 : Evolution du module de compression (K), de la déformation ( $\epsilon_s$ ) et de la contrainte ( $\sigma_s$ ) au seuil en fonction du taux de charge pour les différentes celluloses.

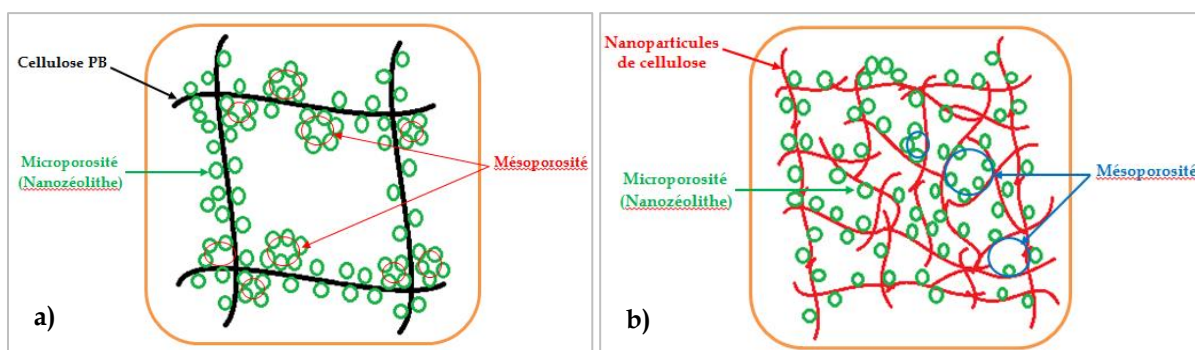
### III.6. Discussion

Il est bien connu que la combinaison à l'échelle nanométrique de composés organiques avec des solides inorganiques conduit à une classe de matériaux nanostructurés que l'on nomme les hybrides. Habituellement la partie organique provient de composés synthétiques, mais leur substitution par des substances provenant d'espèces bio-sourcés est à l'origine de matériaux dits bio-hybrides. Ceci représente un progrès très important dans

divers domaines, comme pour les matériaux fonctionnels où l'incorporation d'entités bio-sourcées telles que les polysaccharides (cellulose et ses dérivés) peut conférer aux solides inorganiques des propriétés qui surpassent largement les systèmes utilisant exclusivement des composés synthétiques.

Nous avons utilisé la méthode mécanique pour insérer des nanoparticules minérales (nanozéolithes) dans un polymère (différentes celluloses) pour préparer notre matériau de type aérogel bio-hybride (partie III.5 dans le chapitre II). Cette méthode consiste à mélanger directement les nanoparticules minérales avec les différentes celluloses. Même si ce procédé a des avantages, il peut cependant présenter un certain nombre de désavantages. Ce mélange permet d'améliorer la dispersion des nanoparticules dans les différentes celluloses et donc d'obtenir un matériau homogène. Par contre, la dispersion des charges dans les différentes celluloses est d'autant plus difficile que les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer les unes aux autres surtout pour les pourcentages au-delà de 10%. De plus, si la matrice polymère et les nanoparticules n'interagissent pas fortement entre elles, il y a des risques de séparation du matériau au cours du temps. Cette séparation de phase et donc l'hétérogénéité du matériau entraîne une diminution des propriétés mécaniques et optiques du matériau hybride [40]. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, Aleksic et al. [41] ont, par exemple, modifié l'interaction entre le PMMA poly (méthacrylate de méthyle) et les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> en recouvrant ces dernières d'un agent de couplage à base de silane.

A l'issue des résultats et discussions précédentes, la structure typique des aérogels bio-hybrides que nous pourrions proposer est représentée sur la Figure IV.19, dans laquelle les particules de nanozéolithes de taille nanométrique sont faiblement liées entre elles pour former le mésoporeux.



**Figure IV.19** : Schéma théorique d'un aérogel bio-hybride à base de : (a) cellulose et nanozéolithes, (b) nanoparticules de cellulose et nanozéolithes.

Sur la base des comportements d'adsorption de gaz (l'air), les matériaux poreux sont classés en trois groupes de taille de pores ; microporeux (taille des pores <2 nm), mésoporeux (2-50 nm) et macroporeux (> 50 nm) [42]. Des matériaux poreux inorganiques à base de zéolithes [43] sont des matériaux microporeux, comprenant des micropores typiques car moléculairement intégrés dans les cadres d'aluminosilicate ou silicate cristallins.

En particulier, la conductivité thermique est la plus faible parmi tous les bio-aérogels étudiés précédemment. La conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride peut être diminuée jusqu'à  $18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à la pression ambiante, ce qui est inférieure à celle de l'air ( $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Donc ce développement est dû au transfert de chaleur à travers les différents systèmes.

Le transfert de chaleur à travers l'aérogel bio-hybride est très limité en raison des petits pores plus courts que le libre parcours moyen de l'air (environ 70 nm), ce qui limite fortement la conduction de la chaleur par le transfert gazeux de petits pores. Notez que la convection de l'air est très limitée en raison de la petite taille des pores et la conduction est alors la seule manière pour le transfert de chaleur gazeux. En outre, la faible fraction de la phase solide venant de la porosité élevée diminue aussi bien le transfert de chaleur par la phase solide. L'aérogel bio-hybride est donc un candidat prometteur pour les isolants thermiques.

Les conductivités thermiques mesurées à température ambiante pour les divers aérogels bio-hybrides en fonction de la densité, représentées sur la Figure IV.16, permettent, pour chaque système, d'identifier un minimum de la conductivité thermique en fonction de la densité. Ce minimum est le résultat de la compétition entre deux phénomènes : la conductivité solide qui augmente de façon monotone avec la densité et la conductivité du gaz qui diminue lorsque la densité augmente (taille de pores diminue). A une certaine densité, la diminution de la conductivité thermique due à la conduction gazeuse est compensée par l'augmentation de la conductivité solide. C'est à ce moment que le minimum est atteint. Grâce à la Figure IV.16, on observe également que la densité, pour laquelle un minimum de la conductivité thermique est atteint, augmente significativement avec l'augmentation de la taille des chaînes. La conductivité thermique la plus faible ( $\sim 18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) a été obtenue pour un aérogel bio-hybride de formulation NFC2h/NAz-10%.

Les valeurs obtenues ( $29$  à  $31 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) de la conductivité thermique pour les aérogels bio-hybrides à base de PBPD/NAz sont très proche de celle obtenue par Nguyen et al. [44] pour les aérogels de cellulose produit à partir de déchets de papier. Mais les aérogels

bio-hybrides à base de NFCs/NAz ont une conductivité thermique beaucoup plus faible que PBD/NAz et dans le même ordre de grandeur de celles obtenues par les aérogels de polymères connus pour leur faible conductivité thermique et ayant des applications industrielles en tant que matériaux isolants [45]. La conductivité thermique des aérogels bio-hybrides synthétisés est comparable ou même inférieure que les autres aérogels déclarés ailleurs [46,47] et des isolants thermiques classiques, tels que les laines minérales et les mousses polymères. Cela va certainement ouvrir la voie à de nouvelles applications des aérogels bio-hybrides NFCs/NAz comme matériaux isolants. La plupart des matériaux de type aérogels utilisés dans les applications d'isolation présentent une conductivité thermique plus élevée que  $20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [48,49].

D'après la littérature, la structure complexe des aérogels hybrides (organiques/inorganiques) est composée par des phases inorganiques liées par covalence à des chaînes organiques formant un copolymère [50,51,52], mais l'accrochement des nanozéolithes sur la surface des différentes celluloses est obtenue par formation des liaisons hydrogènes. Quand le polymère organique est relié par des agrégats de nanozéolithes, la dureté de l'aérogel, le module et la contrainte tombent sensiblement. Ces aérogels bio-hybrides sont viscoélastiques. Les propriétés mécaniques de ces aérogels sont une combinaison de la rigidité du matériau inorganique de nanozéolithes et l'élasticité des chaînes polymères organiques de différentes celluloses, donnant un solide viscoélastique.

Les courbes contrainte-déformation pour les aérogels bio-hybrides affichent le même comportement que la courbe obtenue pour l'aérogel à base de pectine dans la littérature [53]. Les courbes de compression ont le même profil, ce qui est caractéristique des matériaux poreux avec trois régions distinctes : la région d'élasticité à faible déformation, puis la région du plateau qui correspond à la rupture des parois des pores, suivie de celle des densifications du matériau où la contrainte augmente.

Nous pouvons observer la différence entre les différentes celluloses et l'influence de la charge minérale (nanozéolithes) sur l'aérogel bio-hybride. Quand le taux de charge minérale (nanozéolithes) augmente entraînant donc l'augmentation suivi par une diminution du module de compression de l'aérogel bio-hybride, le plateau de contrainte se prolonge et ainsi la déformation à laquelle a commencé la densification augmente tandis que la contrainte diminue dans le cas de système binaire NFC2h/NAz.

L'introduction de nanozéolithes dans les quatre systèmes modifie les comportements mécaniques des aérogels bio-hybrides. Nous observons que le module de compression

augmente fortement jusqu'à 4% de nanozéolithes pour les deux systèmes, à base de cellulose PBPD et à base de nanocristaux de cellulose NCC, et baisse au-dessus de cette valeur. Au contraire, pour les NFCs l'ajout de nanozéolithes même à 10% ne change pas le module. Cette indépendance du module de compression des NFCs avec la concentration de nanozéolithes peut facilement être liée à la morphologie observée par MEB et aux forces de répulsion entre les charges à la surface de NFCs (Figure IV.20). Les nanozéolithes sont intégrées dans des films de NFCs et ne jouent pas un rôle de renfort significatif sur la structure du réseau cellulosique.

Dans le cas de cellulose PBPD, les particules de nanozéolithes sont situées à la surface des fibres. Les particules de nanozéolithes de pourcentage inférieur à 4% renforcent les interactions cellulose-cellulose (absence d'agrégats). A plus de 4%, les fibres de cellulose PBPD sont entièrement couvertes par les particules de nanozéolithes (présence d'agrégats). Cette quantité de particules réduit la force des points de raccordement par répulsion entre les deux couches de NAz et donc de la structure entière d'aérogel. La déformation au seuil diminue légèrement avec la concentration des nanozéolithes pour les aérogels bio-hybrides à base de NFC-2h et PBPD. Cela peut s'expliquer par les défauts introduits dans le réseau par une hétérogénéité potentielle du mélange cellulose-nanozéolithe. Cette légère perte d'élasticité de l'aérogel bio-hybride n'est pas prohibitive pour l'utilisation commerciale de l'aérogel comme super-isolant.

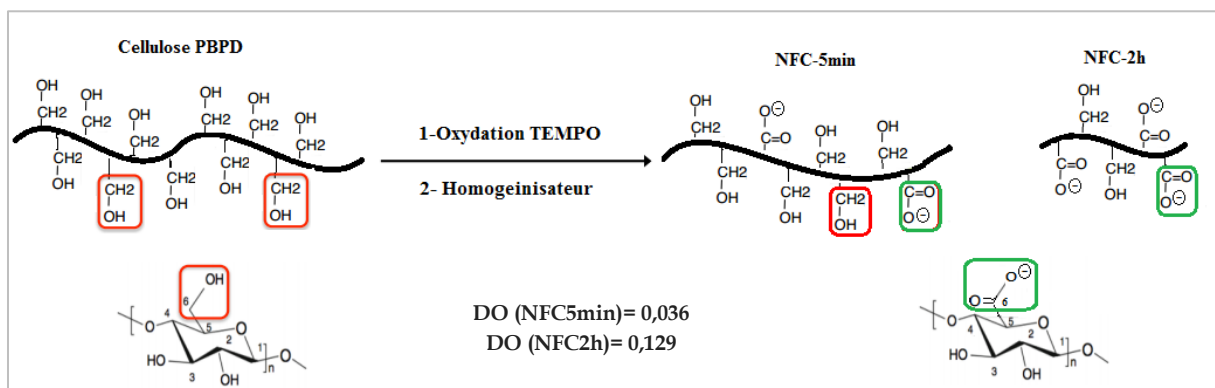


Figure IV.20 : Schéma théorique représentant la taille des chaînes et les charges à la surface.

Lors de l'augmentation du temps d'oxydation, la longueur des NFC et la rigidité des aérogels correspondant diminuent. Cette dernière passe de 125 kPa à 115 kPa. Avant la préparation des aérogels et lorsque les NFC sont dispersées dans l'eau, leur charge de surface élevée immobilise les molécules d'eau et forme un gel. Dans l'aérogel, et en raison des forces de répulsion entre les charges, les NFC par la suite seront positionnées à une

certaine distance les unes des autres de sorte qu'elles équilibrent la force de répulsion entre elles réduisant ainsi la cohésion du film et donc sa rigidité. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [10].

Cependant, dans le cas des aérogels bio-hybrides à base de nanocristaux de cellulose le renforcement mécanique significatif à des taux de charge de nanozéolithes inférieurs à 4%, est plus élevé en comparaison avec les NFCs. Les modules de compression des aérogels bio-hybrides contenant 1, 2, 4, 5 et 10% de nanozéolithes sont de l'ordre de 125 ; 154 ; 155 ; 149 et 147 kPa, respectivement (Tableau IV.6). Ce renforcement est en relation avec la nature des interactions développées entre les NCC. En effet, la faible force répulsive entre les NCC en résulte la formation d'un réseau rigide et continu de nanoparticules cellulosiques liées par liaison hydrogène [54] et les nanozéolithes favorisent mieux l'organisation de ce réseau et leur effet renforçant est plus ressenti.

Les aérogels bio-hybrides présentent un comportement viscoélastique à la compression et des propriétés mécaniques intéressantes. Nos aérogels sont similaires aux aérogels à base de polymère PMSQ-CNF (Polymethylsilsesquioxane-cellulose nanofiber) [45] et des aérogels à base de dérivé de cellulose NFC-HAp (Nanofibrillated cellulose-hydroxyapatite) décrite par Silva et al. [30]. Les résultats obtenus de propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides sont proches de celles obtenus par Kanamori et al. pour les aérogels de polymère PMSQ pure présentés antérieurement [55,56]. Par contre, les valeurs obtenues du module pour ces aérogels bio-hybrides sont plus importantes que celle obtenue par Nguyen et al. [44] pour les aérogels de cellulose produit à partir de déchets de papier, avec des valeurs autour de 11 kPa.

Pour conclure, les aérogels bio-hybrides synthétisés montrent une structure poreuse, une conductivité thermique faible et des propriétés mécaniques intéressantes, ce qui fait d'eux des matériaux très prometteurs pour des applications industrielles dans le domaine de l'isolation thermique.

## IV. CONCLUSION

Cette étude décrit les premiers résultats sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des aérogels bio-hybrides obtenus à partir des différentes celluloses chargées par des nanoparticules minérales.

Les particules minérales ont été caractérisées de par la taille des particules par MEB, le potentiel zêta, le pH, la cristallinité par DRX et les signaux caractéristiques de certains



types de liaisons par IRTF. Toutes ces propriétés nous permettront de mieux comprendre le processus de formation et les propriétés des matériaux conçus.

Les analyses effectuées par DRX, IRTF, MEB et BET ont permis de caractériser la cristallinité, les différents types de liaisons, la dispersion des particules minérales à la surface des fibres ou dans les parois formées de nanofibres et aussi sur la formation de méso et/ou nanoporosités, celles-ci favorisant le confinement de l'air dans de nouveaux matériaux.

Les aérogels bio-hybrides synthétisés rentrent dans la catégorie des super-isolants thermiques. Leur conductivité thermique peut descendre à des valeurs très faibles ( $\sim 18 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) inférieures à la valeur de l'air libre à pression atmosphérique et à température ambiante, c'est-à-dire environ  $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Parmi les propriétés physiques de l'aérogel bio-hybride, des propriétés mécaniques ont un impact important sur leurs applications pratiques. Les caractéristiques mécaniques des aérogels bio-hybrides sont plus faibles que celles des mousses polymères commerciales. Pour l'isolation thermique, il est souhaitable que les matériaux possèdent la meilleure tenue mécanique possible. La légère perte d'élasticité des aérogels bio-hybrides n'est pas prohibitive pour l'utilisation commerciale des aérogels comme super-isolants.

Les propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides dépendent fortement de la structure et en particulier de la taille des fibres ou nanofibres. Il a été montré qu'il est possible de faire varier les propriétés mécaniques de l'aérogel bio-hybride en ajustant leur formulation par différentes formes de cellulose, et donc il existe des moyens pour améliorer la réponse aux contraintes mécaniques.

Il est possible d'optimiser les propriétés physiques de ces matériaux en favorisant simplement l'incorporation d'autres nanoparticules minérales (ex. silice, autres charges minérales...) et l'élaboration des systèmes ternaires à base de différentes celluloses avec des charges minérales. Nous verrons dans le chapitre suivant l'effet d'introduction d'un autre type de charge minérale sur ces propriétés.

En conclusion, nous avons réussi à développer un nouveau matériau bio-hybride d'une bonne tenue thermique en tirant profit de l'organisation structurale des chaînes de cellulose et de la charge minérale. Ce n'est que le début d'une ligne de recherche extrêmement attractive et avec un bel avenir, qui choisit de profiter de la versatilité des fonctions de la cellulose, de l'apport de la structure et de la texture des substances minérales.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

---

- [1] : A. Rigacci. (2008). Matériaux de type aérogels pour l'énergétique. *PhD thesis*, Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [2] : C. A. García-González, M. Alnaief, & I. Smirnova. (2011). *Carbohydrate Polymers*, 86 (4), 1425-1438.
- [3] : T. Mehling, I. Smirnova, U. Guenther, & R. H. H. Neubert. (2009). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (50-51), 2472-2479.
- [4] : G. M. Pajonk. (2006). Aerogel synthesis in Catalyst preparation: Science and Engineering. Ed. Regalbuto, *CRC Press Taylor & Francis Group*, 31-45.
- [5] : R. Gavillon, & T. Budtova. (2008). *Biomacromolecules*, 9(1), 269-77.
- [6] : R. Sescousse, R. Gavillon, & T. Budtova. (2011). *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1766-1774.
- [7] : G. Stefan, D. Tristan, F. Dagmar, J.M. Gerhard. (2012). *J. Colloid Interface Sci*, 365, 33-40.
- [8] : H. Yi, W. Kun, D. Dehua, L. Dan, R.H. Matthew, J.H. Anita, et al. (2010). *Micropor Mesopor Mater*, 127, 167-75.
- [9] : T. Ratna, S. Philipp, Q. Paul. (2010). *Particuology*, 8, 279-85.
- [10] : K. Benhamou, A. Dufresne, A. Magnin, G. Mortha, H. Kaddami. (2014). *Carbohydrate Polymers*, 99, 74-83.
- [11] : R. G. Milkey. (1960). *Am. Mineral*, 45, 990-1007.
- [12] : E. M. Flanigen, H. Khatami, et H. A. Szymanski. (1971). *Adv. Chem. Ser*, 201-229.
- [13] : R. Szostak et T. Thomas. (1986). *J. Catal*, 101, 549-552.
- [14] : N. Ninan, S. Thomas, Y. Grohens. (2014). *Materials Letters*, 118, 12-16.
- [15] : R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. (1990). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125, 67-75.
- [16] : J. Sugiyama, R. Vuong and H. Chanzy. *Macromolecules*, (1991), 24, 4168-4175.
- [17] : L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin and C.M. Conrad. (1959). *J. Textile Res.*, 29, 786-794.
- [18] : K.P.T. Sudheesh, S. Sowmya, L. Vinoth-Kumar, H. Tamura, S.V. Nair, R. Jayakumar. (2011). *Carbohydr Polym*, 85, 584-91.
- [19] : J.C. Hyun, G.P Tae. (2007). *Adv Drug Deliv Rev*, 59, 249-62.
- [20] : H. Qingpu, W.G. Dirk, F. Jan. (2003). *Biomaterials*, 24, 1937-47.
- [21] : C. Wenchuan, Z. Hongzhi, T. Minghui, D.W. Michael, B. Chongyun, H.K.X. Hockin. (2012). *Tissue Eng Part A*, 18(7-8), 816-27.
- [22] : Y. Huisuk, K. Seungeon, H. Yongtaek, H. Sujin, S. Jungwook. (2007). *Chem Mater*, 19(26), 6363-6.
- [23] : P. Fei, T.S. Montgomery, R.O. James, W. Mei. (2011). *J. Phys Chem C*, 115(32), 15743-51.
- [24] : J. Liu. (2006). *Pharm Dev Technol*, 11, 3-28.
- [25] : Q. Lei, Z. Haifei. (2011). *J. Chem Technol Biotechnol*, 86, 172-84.
- [26] : S.J. Gregg and K.S.W. Sing. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press*, New York.
- [27] : S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309.
- [28] : M.M. Dubinin. (1960). *Chem. Rev.*, 60, 235.
- [29] : I. Fechete, E. Dumitriu, P. Caultet, V. Hulea, C. Guimon, H. Kessler. *Scientific Study & Research*, Vol. VII (1), 2006, ISSN 1582-540X.
- [30] : T. C. F. Silva, Y. Habibi, J. L. Colodette, T. Elder, L. A. Lucia. (2012). *Cellulose*, 19, 1945-1956.
- [31] : C. Aulin, J. Netrval, L. Wagberg, T. Lindstrom. (2010). *Soft Matter*, 6(14), 3298-3305.

- [32] : M. Paakko, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindstrom, L.A. Berglund, O. Ikkala. (2008). *Soft Matter*, 4(12), 2492-2499.
- [33] : H. Sehaqui, Q. Zhou, L. A. Berglund. (2011). *Composites Science and Technology*, 71, 1593-1599.
- [34] : L. Wu, Y. Huang, Z. Wang, L. Liu, H. Xu. (2010). *Applied Surface Science*, 256, 5973-5977.
- [35] : A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula. (2003). *New. J. Chem.*, 27, 73.
- [36] : J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer. (1968). *J. Catal.*, 10, 377.
- [37] : A.C. Pierre. (2002). *Chem Rev*, 102(11), 4243-65.
- [38] : A. Rigacci. (1994). *Ecole des mines de Paris*.
- [39] : A. Rigacci, P. Achard, F. Ehrburger-Dolle and R. Pirard. (1998). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 260-265.
- [40] : A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell. (2006). *Science*, 314, 1107-1110.
- [41] : D. Stojanovic, A. Orlovic, S. Markovic, V. Radmilovic, P.S. Uskokovic, R. Aleksic. (2009). *J. Mater. Sci.*, 44, 6223-6232.
- [42] : K. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska. (1985). *Pure Appl. Chem.*, 57, 603619.
- [43] : M. E. Davis and R. F. Lobo. (1992). *Chem. Mater.*, 4, 756768.
- [44] : S. T. Nguyen, J. Feng, S. K. Ng, J. P. W. Wong, V. B. C. Tan, H. M. Duong. (2014). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.015>.
- [45] : G. Hayase, K. Kanamori, K. Abe, H. Yano, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi. (2014). *ACS Applied Materials & Interfaces*, DOI: 10.1021/am501822y.
- [46] : J. Cai, S. Liu, J. Feng, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, L. Zhang. (2012). *Chem. Int. Ed*, 51, 2076-2079.
- [47] : M. A. B. Meador, E. F. Fabrizio, F. Ilhan, A. Dass, G. Zhang, P. Vassilaras, J. C. Johnston, N. Leventis. (2005). *Mater*, 17, 1085-1098.
- [48] : W. Lawrence, W. Hrubesh and Richard., Pekalaa. (1994). *Journal of Materials Research*, 9, 731-738.
- [49] : X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala. (1995). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188, 226-234.
- [50] : C. Sanchez and B. Lebeau. (2001). *MRS Bulletin*, 377-387.
- [51] : O. Foussaier, M. Menetrier, J. J. Videau and Duguet. (2000). *Mater. Lett.*, 42, 305-310.
- [52] : V. Morales-Flórez, J. A. Toledo-Fernández, M. Piñero, N. de la Rosa-Fox and L. Esquivias. (2006). *Proc. XI Int. Conf. Physics Non-Crystalline Solids*, Rodas, Greece, 337.
- [53] : R. Gavillon. (2007). Préparation et caractérisation de matériaux cellulose ultra poreux. *PhD thesis*, Ecole des Mines de Paris.
- [54] : A. Bendahou, Y. Habibi, H. Kaddami. (2009). *J. Biobased Mat. Bioenergy*, 3(1), 81-90.
- [55] : K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada. (2007). *Adv. Mater*, 19, 1589-1593.
- [56] : G. Hayase, K. Kugimiya, M. Ogawa, Y. Kodera, K. Kanamori, K. Nakanishi. (2014). *J. Mater. Chem. A*, DOI: 10.1039/C3TA15094A.

## **CHAPITRE V.**

### **OPTIMISATION DE L'EFFET D'ECHELLE ET DE CHARGE SUR L'AEROGEL BIOHYBRIDE**

## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>187</b>
<b>II. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC UNE CHARGE MINERALE DE TYPE SBA-15 (2D-HEXAGONAL) .....</b>	<b>188</b>
II.1. Propriétés morphologiques et structurales .....	190
II.1.1. <i>Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i> .....	190
II.2. Propriétés thermiques .....	195
II.2.1. <i>Conductivité thermique de SBA-15 (2D-hexagonal)</i> .....	195
II.2.2. <i>Influence de SBA-15 (2D-hexagonal) sur les différentes celluloses</i> .....	195
II.2.3. <i>Conductivité thermique des aérogels à base de mélanges de NFC2h/NAz et comparaison avec les aérogels NFC2h/SBA-15 (2D-hexagonal)</i> .....	197
II.3. Propriétés mécaniques .....	199
II.3.1. <i>Effet du taux de la charge minérale</i> .....	199
II.3.2. <i>Comparaison des propriétés mécaniques des aérogels à base de NAz /ou SBA-15 (2D-hexagonal)</i> .....	203
<b>III. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC DIFFERENTES CHARGES MINERALES .</b>	<b>204</b>
III.1. Propriétés morphologiques des aérogels bio-hybrides .....	204
III.2. Propriétés thermiques .....	206
III.2.1. <i>Caractérisation thermique de différentes charges minérales</i> .....	206
III.2.2. <i>Influence de différentes charges minérales</i> .....	207
III.3. Propriétés mécaniques .....	208
III.4. Influence de l'humidité sur la conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride dans une atmosphère libre.....	209
<b>IV. NOUVEAU AEROGELS BIOHYBRIDES AVEC UN SYSTEME TERNAIRE</b>	<b>214</b>
IV.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	215
IV.1.1. <i>Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i> .....	215
IV.2. Caractérisation thermique.....	219
IV.3. Caractérisation mécanique .....	222
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>225</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....</b>	<b>227</b>

### I. INTRODUCTION

L'efficacité énergétique et la maîtrise de la demande représentent aujourd'hui des enjeux fondamentaux du développement durable de notre société. Dans ce domaine, le développement de nouveaux matériaux (notamment les nanomatériaux) permet d'envisager de nombreuses avancées technologiques. En effet, les nanomatériaux offrent la possibilité de s'organiser à l'échelle nanométrique. Ils permettent ainsi une meilleure maîtrise des propriétés surfaciques et volumiques des matériaux développés.

Parallèlement, la maîtrise de l'agrégation des particules nanométriques en volume permet d'aboutir à des matériaux de porosité très élevée tout en contrôlant la distribution des tailles de pores. Dans le cadre applicatif de l'isolation thermique, des pores de tailles nanométriques permettent de limiter les transferts thermiques via la phase gaz (contenue dans la porosité) et d'aboutir ainsi à des conductivités thermiques très faibles. Typiquement, les matériaux nanostructurés de type aérogels (aérogels de silice, de polyuréthane, de cellulose, ...) offrent des propriétés de super-isolation thermique (conductivité thermique inférieure à celle de l'air libre) potentiellement très intéressantes pour la réduction des déperditions thermiques des enveloppes, notamment de celles des bâtiments. Ils peuvent ainsi permettre de contribuer considérablement à la réduction de la consommation énergétique de ce secteur très énergivore [1,2].

Dans le domaine de l'isolation thermique des bâtiments, les silices nanostructurés sont les matériaux les plus étudiés. En effet, les silices pyrogéniques et les aérogels de silice présentent des conductivités thermiques de l'ordre de  $18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans les conditions normales de pression et de température [3,4]. Les silices pyrogéniques mises en œuvre sous forme de « pains » (compactés et/ou liantés) sont actuellement étudiées comme âme de panneaux sous vide (VIP pour Vacuum Insulation Panel) [3]. Parallèlement, les aérogels de silice sous forme divisée (lit de poudres ou de grains) ou monolithique sont pressentis pour être utilisés comme super-isolants thermiques dans les parois des bâtiments [5]. En plus de leur faible conductivité thermique, les aérogels de silice peuvent être transparents dans le domaine visible et présentent la possibilité d'être élaborés sous forme de blocs monolithiques de grandes dimensions. Ils peuvent donc être intégrés dans les parois transparentes, notamment au sein du double vitrage [6,7]. Ils représentent de part l'ensemble de ces propriétés une voie de recherche très prometteuse pour améliorer l'efficacité thermique des meilleurs doubles et triples vitrages existant à l'heure actuelle [8,9].

Cependant, malgré ces propriétés très intéressantes, l'industrialisation des aérogels de silice destinés aux applications de type vitrage super-isolant n'est pas encore en passe d'être réalisée à court terme car leur procédé d'élaboration comporte encore plusieurs contraintes et reste encore à optimiser.

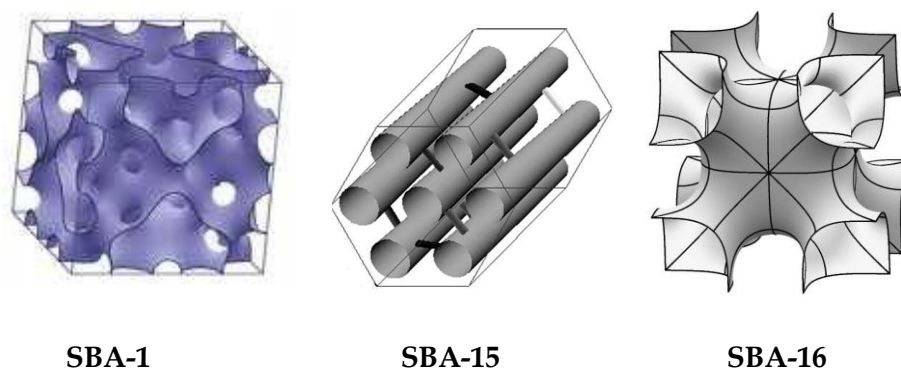
Le premier objectif de ce chapitre a donc été de mettre en œuvre des aérogels bio-hybrides à base de différents types de silice (silices mésoporeuses organisées (SMO), et silice pyrogénée) avec différentes celluloses. Nous présenterons les résultats de leur caractérisation autour de trois axes : tout d'abord l'étude de leurs propriétés morphologiques et structurales, puis leurs propriétés thermiques et enfin la caractérisation de leurs propriétés mécaniques à grandes déformations (essais de compression). Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour les aérogels bio-hybrides à base de nanozéolithes.

Le deuxième objectif de ce chapitre est de concevoir et d'étudier un système tertiaire nanostructurés et nanoporeux à base de cellulose avec trois types de tailles différentes et une charge minérale poreuse. Ces nouveaux matériaux de type aérogels bio-hybrides seront caractérisés en termes de propriétés morphologiques, structurales, mécaniques et thermiques.

## II. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC UNE CHARGE MINERALE DE TYPE SBA-15 (2D-HEXAGONAL)

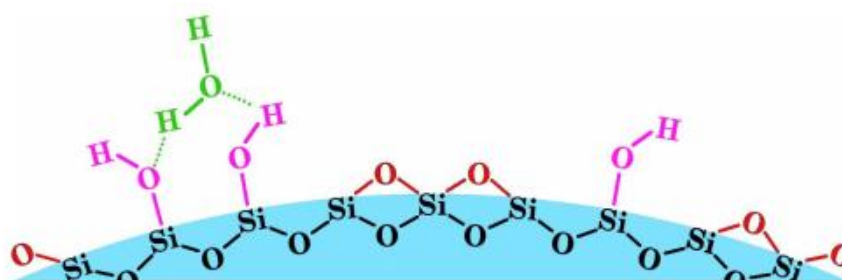
Pour la préparation des nouveaux aérogels bio-hybrides, nous avons utilisé différents types de silice comme charge minérale. Nous nous sommes intéressés à la famille de silice pyrogénée non poreuse (Aérosil) et à la silice de type SBA-n et tout particulièrement à la silice mésoporeuse organisée (SMO) de type SBA-15 découverte en 1998 par l'équipe de G.D. Stucky [10]. Cette famille présente des pores plus larges (de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes) et des parois plus épaisses qui lui confèrent une stabilité hydrothermique plus importante que la famille des M41S (silicates et aluminosilicates mésoporeux), généralement utilisés dans des domaines divers et variés. La SMO de type SBA-15 est utilisée principalement pour la catalyse [11], la séparation [12], l'immobilisation d'enzymes [13], la libération de médicament [14], l'adsorption [15], ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie [16,17].

Quelques structures mésoporeuses sont représentées sur la Figure V.1.



**Figure V.1** : Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n [18,19].

La SMO est constituée d'une charpente en silice amorphe délimitant des canaux et/ou des cavités bien ordonnées et de tailles régulières. Le caractère amorphe des parois traduit la présence de groupements silanols qui rendent la surface hydrophile. Ces groupements peuvent être judicieusement utilisés pour greffer des fonctions organiques ou organométalliques et ainsi modifier les propriétés de surface et/ou massiques du matériau. Cependant, la présence de silanols réduit la stabilité hydrothermique de ces matériaux. Enfin, le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface gouverne également ses propriétés d'adsorption. C'est pourquoi, suivant l'application visée, il est nécessaire de pouvoir moduler la teneur en silanols ainsi que leur nature. En effet, les silanols de surface Si-OH présentent un caractère hydrophile grâce à la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, tandis que les ponts siloxanes Si-O-Si ont un caractère hydrophobe.



**Figure V.2** : Groupements se trouvant typiquement en surface des nanoparticules de silice [20].

La structure typique des aérogels bio-hybrides à base de silice de type SBA15 (2D-hexagonal) est représentée sur la Figure V.3, dans laquelle les particules de silice SBA15 de taille micrométrique présentent de taille de pores entre 2 et 50 nm, mésoporeux.



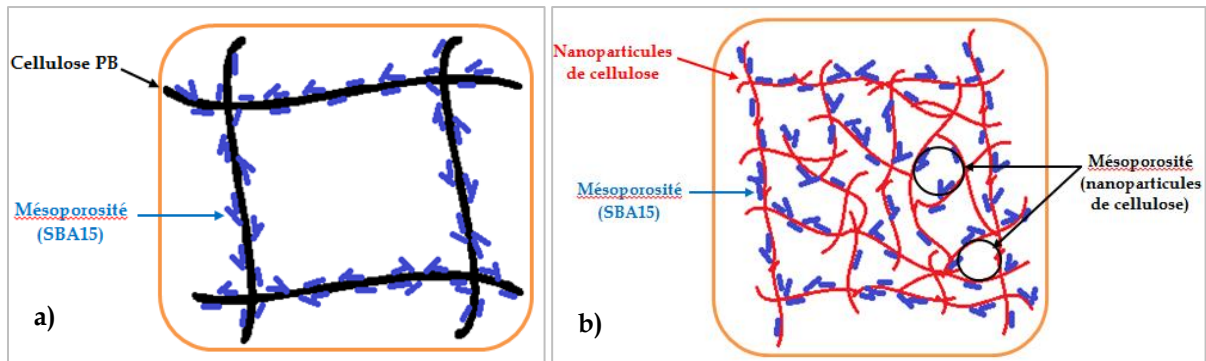


Figure V.3 : Schéma théorique d'un aérogel bio-hybride à base de : (a) cellulose et SBA15 (2D-hexagonal), (b) nanoparticules de cellulose et SBA15 (2D-hexagonal).

## II.1. Propriétés morphologiques et structurales

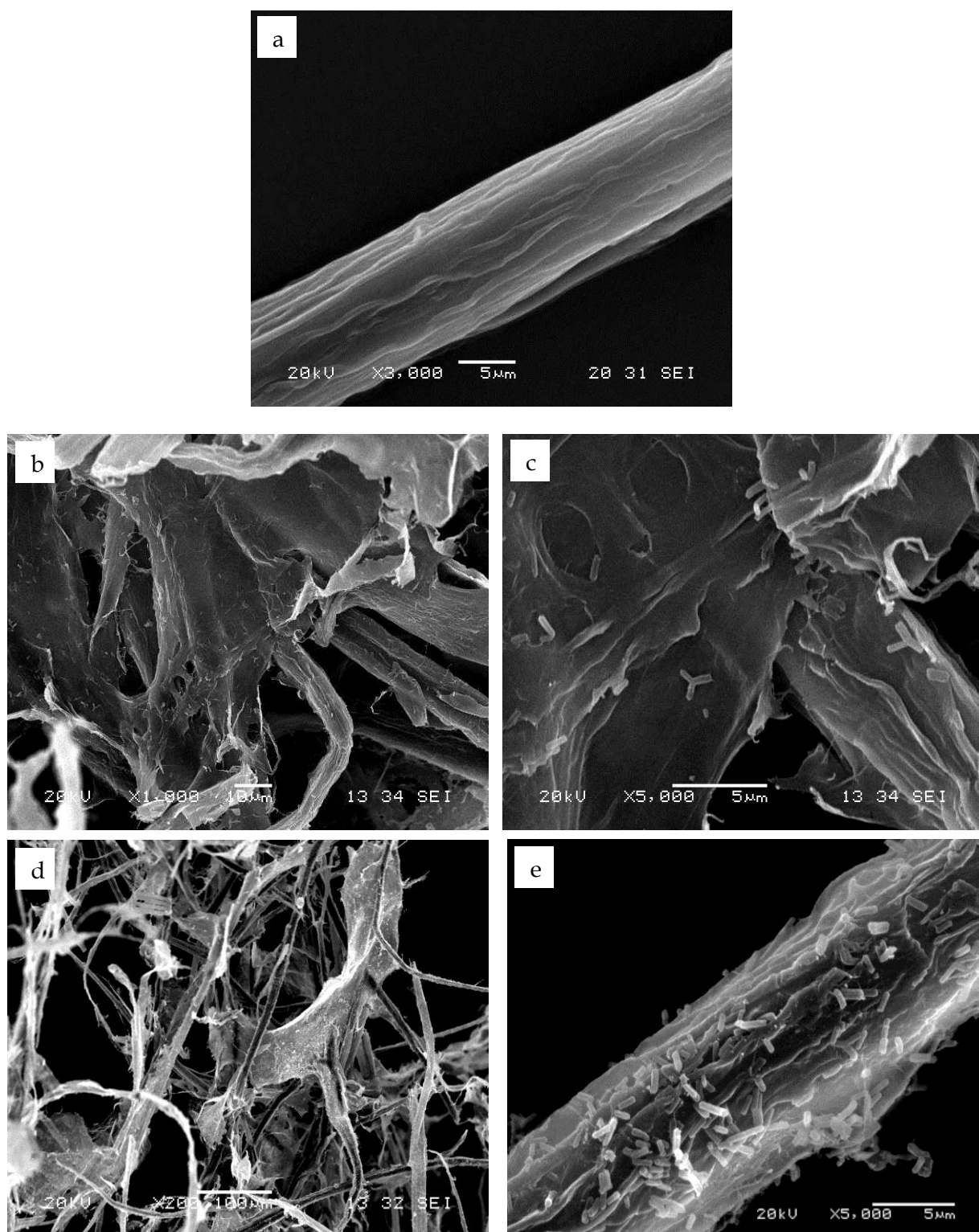
La dispersion de charges dans les différentes celluloses a fait l'objet de nombreuses études [21]. Une meilleure dispersion du renfort permettrait en effet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des matériaux.

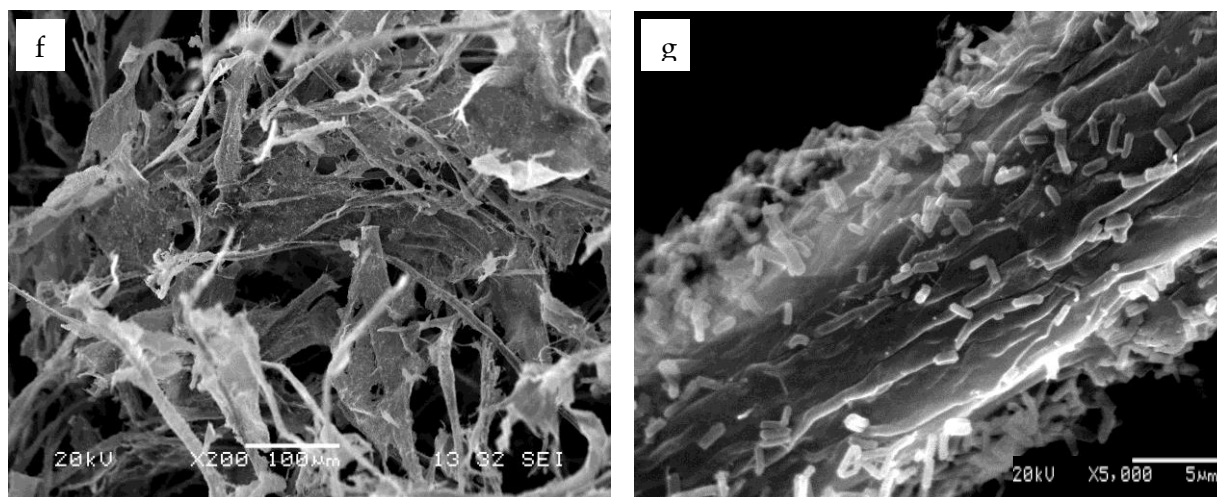
La qualité de la dispersion et de la distribution des charges minérales dans les différentes celluloses (PBPD et NFC2h) a été évaluée grâce à l'observation par MEB au cœur des aérogels bio-hybrides.

### II.1.1. Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour avoir la meilleure représentation de la structure générale, les observations au MEB sont donc systématiquement faites sur une tranche intérieure des aérogels.

La Figure V.4 présente les micrographies MEB réalisées sur le cœur de l'aérogel à base de cellulose seule et sur le cœur de l'aérogel bio-hybride à base de cellulose et silice de type SBA-15 (2D-hexagonal), respectivement. Deux échelles d'observations différentes ont été employées afin de montrer l'effet de la concentration en SBA-15 sur sa dispersion (2D-hexagonal) à la surface des fibres de cellulose PBPD. Dans ce cas, on observe des particules sous la forme de bâtonnets individuels de diamètre moyen d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

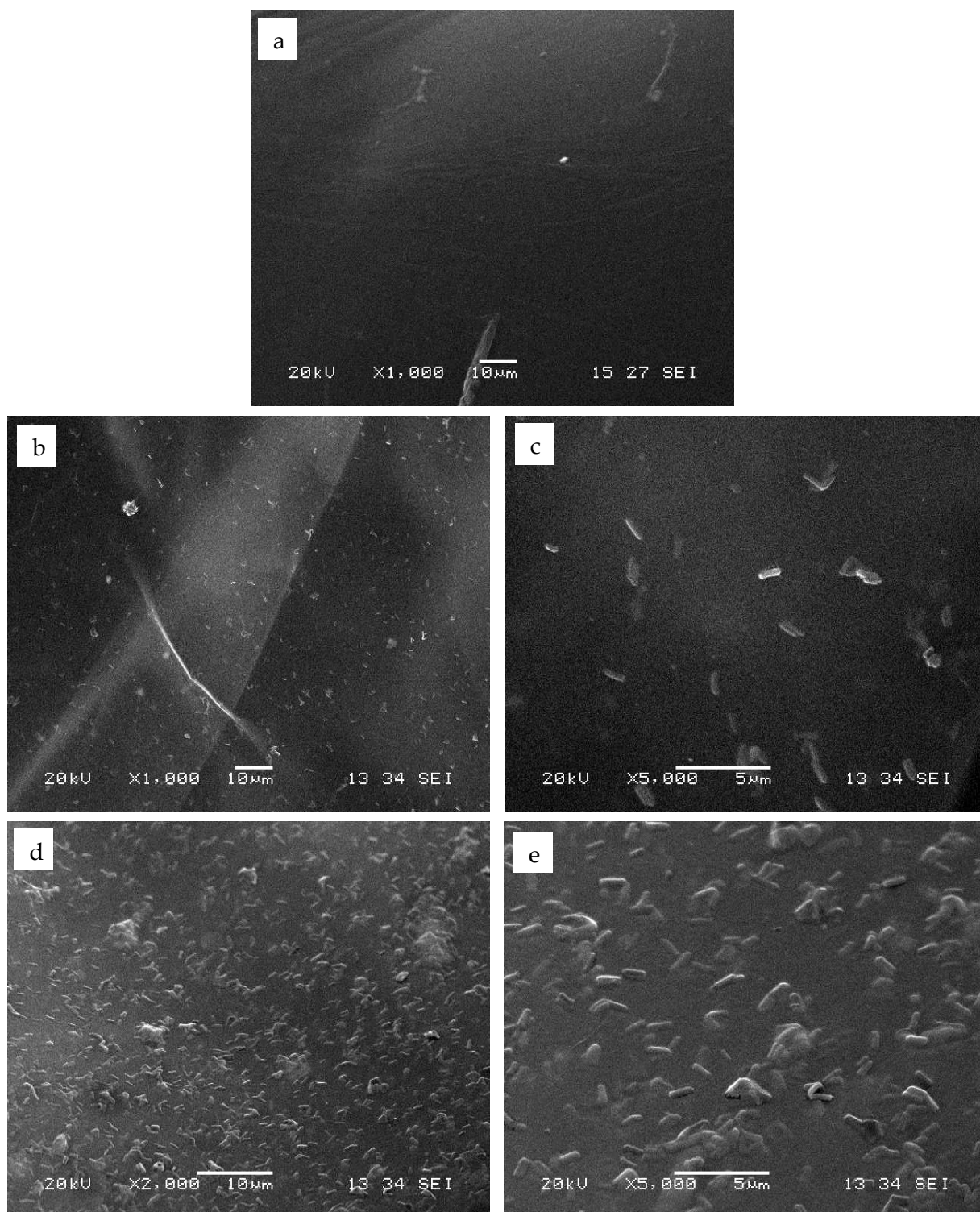


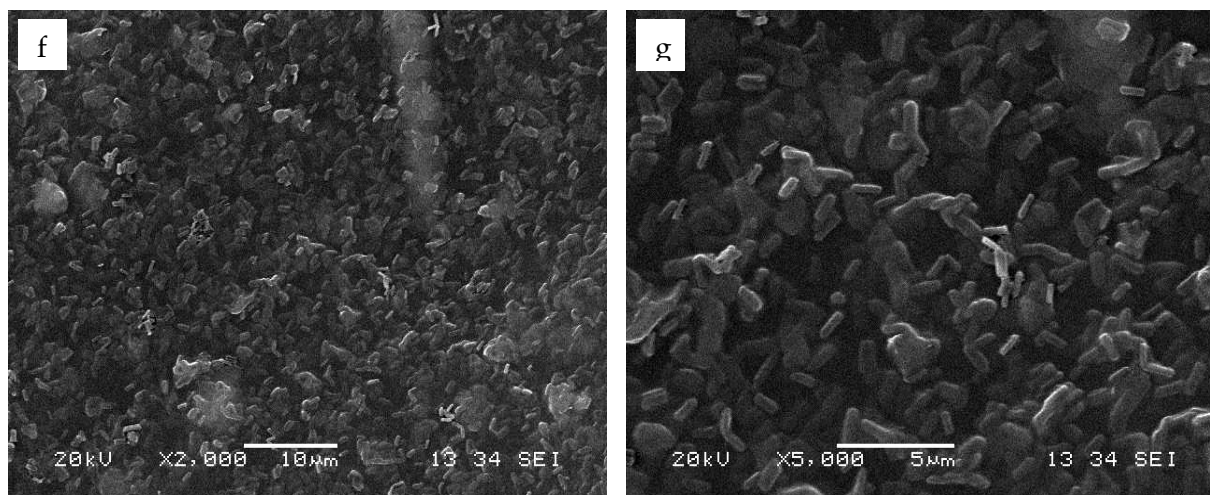


**Figure V.4 :** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a) non chargés ; (b) et (c) chargés avec 1% de SBA-15 ; (d) et (e) chargés avec 5% de SBA-15 ; (f) et (g) chargés avec 10% de SBA-15, avec deux échelles différentes.

Les micrographies MEB pour l'aérogel bio-hybride à base de SBA-15 (2D-hexagonal) et de cellulose PBPD, présentées sur les Figures V.4-b et V.4-d, montrent clairement une bonne dispersion de SBA-15 (2D-hexagonal) dans la cellulose PBPD avec la présence de quelques agrégats. Comme le montre la micrographie V.4-c, les SBA-15 (2D-hexagonal) sont généralement isolés les uns des autres. Mais au-delà de 5% en poids de SBA-15 (2D-hexagonal) (Figure V.4-f), nous avons remarqué la présence des agrégats.

Dans le but d'analyser la morphologie et la dispersion de SBA-15 (2D-hexagonal) à la surface des nanofibrilles de cellulose NFC2h, une caractérisation par MEB a été réalisée sur nos échantillons. La Figure V.5 montre le cœur de l'aérogel à base des nanofibrilles de cellulose NFC2h non chargés (Fig. V.5-a) et des aérogels chargés avec 1%, 5% et 10% en poids de SBA15 (2D-hexagonal), respectivement (Fig.V.5 b-g). Deux échelles d'observation différentes ont été employées afin de montrer la dispersion de SBA15 (2D-hexagonal) dans l'aérogel à base de nanofibrilles de cellulose NFC2h.





**Figure V.5 :** Micrographie MEB des matériaux à base de NFC-2h : (a) non chargés ; (b) et (c) chargés avec 1% de SBA-15 ; (d) et (e) chargés avec 5% de SBA-15 ; (f) et (g) chargés avec 10% de SBA-15, avec deux échelles différentes.

A partir des micrographies MEB, nous avons constaté que les SBA15 (2D-hexagonal) se dispersent bien sur la surface et dans le masse des films des nanofibrilles de cellulose NFC-2h chargés avec 1% et 5% en poids avec la présence de quelques agrégats, mais pour une concentration de 10% en poids de SBA15 (2D-hexagonal), nous avons remarqué la présence des gros agrégats. Fait intéressant, il semble que l'adhésion des particules de SBA15 (2D-hexagonal) est plus élevée sur les NFC-2h que sur la cellulose PBPD à la même concentration. Cela peut provenir du potentiel zêta. Le potentiel de la cellulose PBPD ( $-28,25 \pm 2,09$  à pH=6,6) est plus proche du potentiel de SBA15 (2D-hexagonal) ( $-1,34 \pm 0,69$  mV pour un pH de 6,3) que pour NFC-2h ( $-63,92 \pm 4,34$  à pH=6,1). Cela signifie que la différence de charge de surface est plus élevée dans le système NFC-2h/SBA15 que dans le système PBPD/SBA15, permettant une interaction plus facile entre les particules et une meilleure adsorption des SBA15 (2D-hexagonal) sur les NFC-2h comparé à la PBPD. Les particules semblent même bien intégrés dans le cœur des films de NFC-2h.

Une fois cette étude de dispersion faite nous pouvons tirer plusieurs conclusions. Premièrement, la technique de mélange de charge dans les différentes celluloses que ce soit à l'échelle nano (NFC-2h) ou micro (cellulose PBPD) permet d'obtenir une meilleure dispersion de SBA-15 (2D-hexagonal) pour les concentrations inférieures à 5% en poids dans les différentes celluloses.

Cette charge surtout pour les concentrations inférieures à 5% en poids est donc bien adaptée pour la préparation d'aérogels bio-hydrures. En effet, la dispersion de charge dans

les différentes celluloses étant homogène. Ainsi, nous pouvons conclure que les mesures thermiques et mécaniques de nos aérogels seront homogènes sur tout le matériau.

## II.2. Propriétés thermiques

### II.2.1. Conductivité thermique de SBA-15 (2D-hexagonal)

À une température égale à 22°C et pour une densité proche de 176 kg.m<sup>-3</sup>, la conductivité thermique de silice de type SBA-15 (2D-hexagonal) est égale à 32,51 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, proche de celle des zéolithes (31,68 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), et des nanozéolithes (31,64 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Cette légère différence de la conductivité est due à la morphologie et à la taille des pores de particules (la silice de type SBA-15 présente des pores plus larges de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes) [22].

**Tableau V.1** : Conductivité thermique de SBA-15 (2D-hexagonal) avec une densité moyenne ~ 176 kg.m<sup>-3</sup>,

Échantillon	Référence	Morphologie	Température (°C)	$\lambda_{\text{moy}}$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> de type SBA-15	C 500	Morphologie A Particules non agrégées	22	32,5 ± 0,1

### II.2.2. Influence de SBA-15 (2D-hexagonal) sur les différentes celluloses

Les propriétés thermiques des matériaux de type aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses mélangées avec SBA-15 (2D-hexagonal) ont été étudiées. Des mesures de conductivité thermique ont été menées sur ces aérogels bio-hybrides dont la densité est connue ( $d = 40$  kg.m<sup>-3</sup>) en fonction des différents pourcentages de SBA-15 (2D-hexagonal). Les différents résultats sont présentés dans le Tableau V.2 pour les aérogels bio-hybrides de différentes celluloses.

**Tableau V.2 :** Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de SBA-15 (2D-hexagonal) pour les aérogels bio-hybrides de densité  $\sim 40 \text{ kg.m}^{-3}$  à base de différentes celluloses et de SBA-15 (2D-hexagonal),

<b>Aérogel (%SBA-15)</b>	<b>PBPD-SBA15 <math>\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}</math></b>	<b>NFC2h-SBA15 <math>\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}</math></b>
<b>0%</b>	28,4 $\pm$ 1,0	28,3 $\pm$ 0,5
<b>1%</b>	35,9 $\pm$ 1,5	30,5 $\pm$ 1,0
<b>2%</b>	35,8 $\pm$ 0,8	30,0 $\pm$ 0,5
<b>5%</b>	35,0 $\pm$ 0,9	29,0 $\pm$ 0,1
<b>10%</b>	33,0 $\pm$ 1,1	28,2 $\pm$ 0,8
<b>20%</b>	31,6 $\pm$ 1,0	28,2 $\pm$ 0,1

A l'échelle micro c'est-à-dire l'aérogel bio-hybride à base de cellulose PBPD, pour une teneur en SBA-15 (2D-hexagonal) à 1% en poids, nous avons observé une augmentation de la valeur de la conductivité thermique de matériau. Cependant, pour les aérogels ayant des teneurs en SBA-15 de 2% en poids ou plus, le comportement de la conductivité est sensiblement différent. Nous avons observé une diminution de la conductivité lorsque la teneur de SBA-15 (2D-hexagonal) augmente.

Même remarque à l'échelle nanométrique (NFC2h/SBA-15 (2D-hexagonal)), une augmentation suivie par une diminution au fur et à mesure de l'ajout en proportion de SBA-15 (2D-hexagonal) dans l'aérogel bio-hybride est observée. Mais nous constatons que leur conductivités thermiques sont inférieures à celle des systèmes binaires à l'échelle micro (PBPD/SBA-15 (2D-hexagonal)).

La diminution de la conductivité thermique dans le système à base de cellulose PBPD, c'est à cause de la présence de SBA-15 (2D-hexagonal) qui possède des pores interne dans leur structure (présence de mésoporosité). Donc, la conductivité thermique mesurée est la somme de la conductivité thermique par convection (présence de macroporosité créée par les fibres de cellulose PBPD) et la conductivité thermique du gaz (confinement de l'air dans les particules de SBA-15).



Cependant la diminution de la conductivité dans le système à base de NFC-2h, est due à la fois de la porosité interne de SBA-15 (2D-hexagonal) (mésoporosité) et à l'enchevêtrement plus serré et la taille plus faible de NFC-2h et ces dernières créer des pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air (70 nm) qui permet de diminuer significativement la contribution de la phase gazeuse, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés thermiques intéressantes.

La formulation NFC2h/SBA15-20% possède une conductivité thermique beaucoup plus faible ( $28,17 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) par rapport à l'autre système. Donc le réseau nanostructuré à base de NFC-2h montre les meilleures propriétés d'isolation thermique.

La Figure V.6 présente les résultats de conductivité thermique de toutes les formulations à base de différentes celluloses avec deux différentes tailles des chaînes, en fonction de SBA-15 (2D-hexagonal).

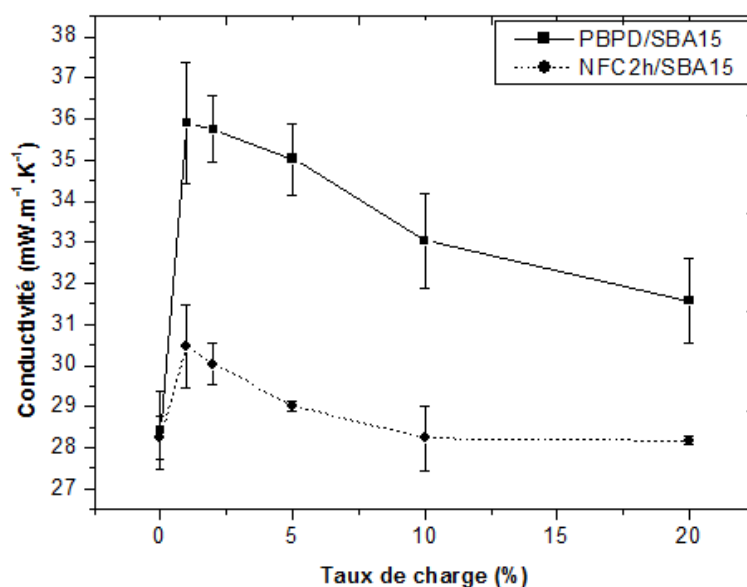


Figure V.6 : Conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses en fonction du taux de charge de SBA-15 (2D-hexagonal).

### II.2.3. Conductivité thermique des aérogels à base de mélanges de NFC2h/NAz et comparaison avec les aérogels NFC2h/SBA-15 (2D-hexagonal)

Les résultats des mesures de la conductivité thermique selon les charges minérales des aérogels bio-hybrides avec les nanofibrilles de celluloses (NFC2h) chargés avec les nanozéolithes et SBA-15 (2D-hexagonal) sont reportés dans le Tableau. V.3.



**Tableau V.3 :** Evolution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en fonction du taux de charge pour NFC-2h chargés par les NAz et SBA-15 (2D-hexagonal) avec une densité connue  $\sim 40 \text{ kg.m}^{-3}$ .

<b>Aérogel (%)</b>	<b>NFC2h-NAz <math>\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}</math></b>	<b>NFC2h-SBA15 <math>\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}</math></b>
<b>0%</b>	28,3 ± 0,5	28,3 ± 0,5
<b>1%</b>	25,8 ± 0,7	30,5 ± 1,0
<b>2%</b>	23,7 ± 1,8	30,0 ± 0,5
<b>5%</b>	21,0 ± 1,3	29,0 ± 0,1
<b>10%</b>	18,7 ± 0,4	28,2 ± 0,8
<b>20%</b>	18,7 ± 0,4	28,2 ± 0,1

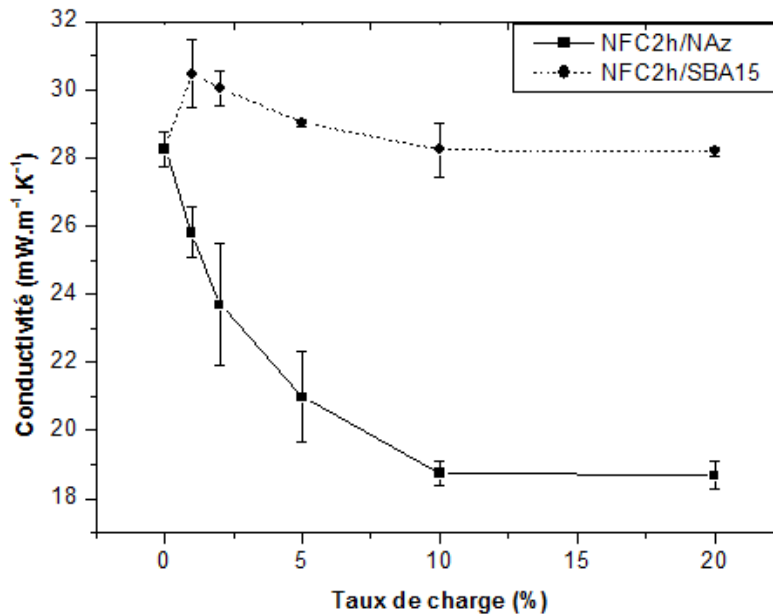
Dans le but de comparer les conductivités thermiques des aérogels à base des nanozéolithes avec les conductivités thermiques des aérogels à base de SBA-15 (2D-hexagonal) à l'échelle nanométrique (Figure V.7), nous avons déterminé la charge minérale qui donne la meilleure propriété d'isolation.

A l'échelle nanométrique (système à base de NFC-2h), la conductivité thermique de la formulation binaire NFC2h-NAz-20% est égale à 18,67 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, donc inférieure à celle de l'air (25 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), ce qui en fait le meilleur super-isolant thermique que les NFC2h-SBA15-20%.

Donc les nanozéolithes ont un effet d'isolation beaucoup plus important que les particules de SBA-15 (2D-hexagonal) à l'échelle nanométrique (NFC2h). Cet effet est dû à la taille des pores des charges minérales. Les zéolithes sont des matériaux microporeux avec des taille de pores <2 nm [23], mais la silice de type de SBA-15 (2D-hexagonal) présente des taille de pores plus larges que zéolithes (de 2 à 30 nm).

Par conséquent, la conduction dominante pour les deux systèmes (NFC2h/NAz et NFC2h/SBA15) est la conduction gazeuse (un fort confinement de l'air libre entre les films de NFC-2h et la méso ou microporosité des charges minérales), laquelle contrôle directement la conductivité globale.

La Figure V.7 représente les résultats de la conductivité thermique de toutes les formulations à base de nanofibrilles de cellulose NFC2h, en fonction de deux types de charge minérale, nanozéolithes et SBA-15 (2D-hexagonal).



**Figure V.7 :** Conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de nanofibrilles de cellulose en fonction du taux de charge des nanozéolithes et SBA-15 (2D-hexagonal).

### II.3. Propriétés mécaniques

#### II.3.1. Effet du taux de la charge minérale

Le but de cette étude est de déterminer les propriétés mécaniques de l'aérogel bio-hybride réalisé à partir de différentes celluloses et d'étudier l'influence de la charge minérale sur ses caractéristiques mécaniques.

A partir des courbes de compression-déformation, des caractéristiques mécaniques comme le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil ont été déduites.

La Figure V.8 montre une courbe contrainte-déformation de compression typique obtenue pour les aérogels bio-hybrides (ex. NFC2h/SBA15).

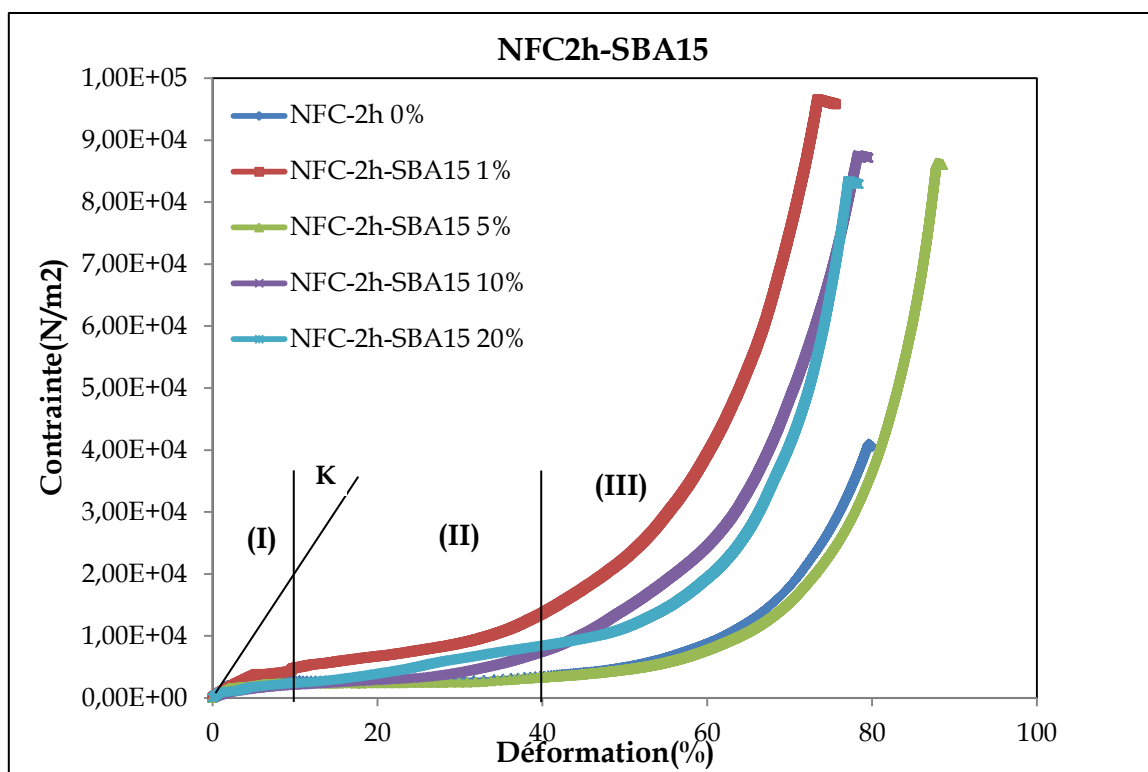


Figure V.8 : Courbes typiques d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour le système NFC2h/SBA15 (comportement en compression à 23°C).

Le comportement mécanique en compression des aérogels bio-hybrides NFC2h/SBA15 est similaire à celui de NFC2h/NAz.

Des essais de compression aux grandes déformations ont été réalisés afin d'évaluer les caractéristiques mécaniques telles que le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil. Le comportement de contrainte-déformation d'aérogel bio-hybride est caractéristique du comportement des matériaux poreux solides cellulaires avec trois régions distinctes, qui sont l'élasticité de la région à faible déformation (I), la région de plateau (II) et la densification du matériau (III). Les différents résultats des caractéristiques mécaniques sont reportés dans le Tableau V.4 pour les aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par SBA-15 (2D-hexagonal).

**Tableau V.4** : Evolution du module de compression (K) en fonction du taux de charge de SBA-15 (2D-hexagonal) pour la cellulose PBPD et les nanofibrilles de cellulose NFC2h.

Aérogel (% SBA15)	PBPD/SBA15			NFC2h/SBA15		
	K (kPa)	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)	K (kPa)	$\sigma^*_s$ (Pa)	$\epsilon^*_s$ (%)
0%	13,5 ± 3,9	863 ± 45	1,33 ± 0,15	115 ± 1,2	1825 ± 23	1,53 ± 0,02
1%	94,9 ± 10,5	1270 ± 32	1,43 ± 0,04	75 ± 18,5	3766 ± 14	5,25 ± 0,02
5%	133,3 ± 5,8	3825 ± 31	4,27 ± 0,05	23,5 ± 2,8	1482 ± 25	1,97 ± 0,05
10%	136,4 ± 34,2	3957 ± 27	3,63 ± 0,03	32 ± 6,2	856 ± 33	1,90 ± 0,09
20%	82,2 ± 20,7	1827 ± 28	2,41 ± 0,05	32,3 ± 8,8	859 ± 11	0,87 ± 0,02

\* N.B. : Les notations de la contrainte et de la déformation sont utilisées d'une manière abusive. En effet dans les essais de compression on note la contrainte de compression P et on s'intéresse à la variation de volume  $\Delta V$  qui est égale à la déformation si on suppose que la surface de l'échantillon est constante durant l'essai.

A l'échelle micrométrique (PBPD), les particules de SBA-15 (2D-hexagonal) procurent un renforcement mécanique dans la cellulose jusqu'à 10% en masse (le module de compression passe de 13502 Pa à 136425 Pa). Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par SBA-15 (2D-hexagonal) à la cellulose. Une bonne tenue mécanique est également atteinte pour la formulation PBPD/SBA15-10%.

Par contre à l'échelle nanométrique (NFC2h), aucun effet de renforcement mécanique de SBA-15 (2D-hexagonal) sur les NFC2h. Ici, on voit que la matrice NFC-2h pure a de meilleures propriétés en compression que la matrice PBPD pure. On observe par ailleurs que la matrice NFC-2h est déstabilisée par SBA-15 (2D-hexagonal). Donc la silice de type SBA-15 (2D-hexagonal) ne porte pas un effet de renfort au matrice NFC-2h.

La Figure V.9 montre l'évolution de la contrainte, la déformation au seuil et le module de compression (K) dans les aérogels à base de différentes celluloses chargées par SBA-15 (2D-hexagonal).

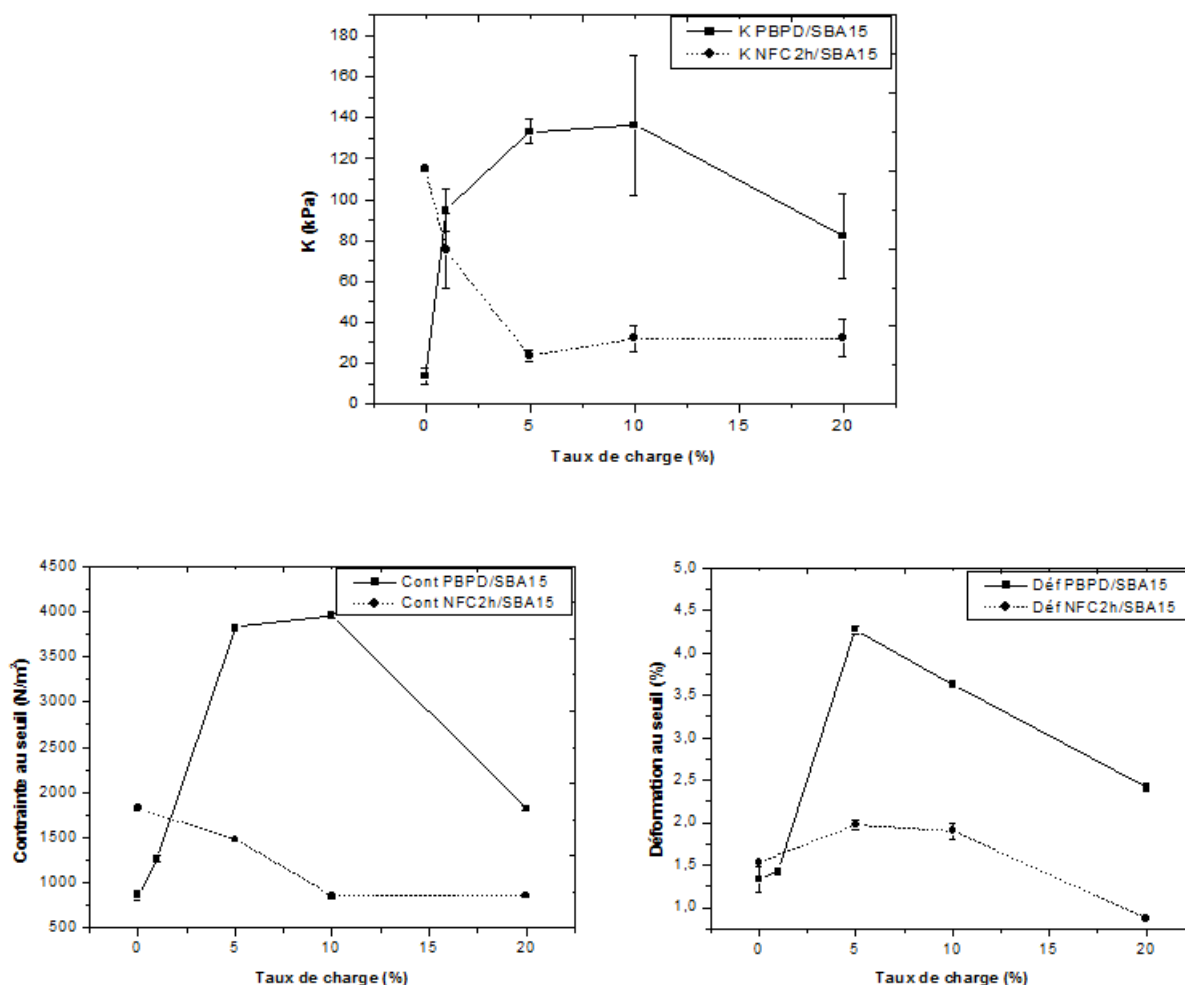


Figure V.9 : Evolution du module de compression (K), de la déformation ( $\epsilon$ ) et de la contrainte ( $\sigma$ ) au seuil en fonction du taux de charge SBA-15 (2D-hexagonal) pour les différentes celluloses (PBPd et NFC2h).

Des résultats imprévus sont observés pour les NFC-2h, la déformation au seuil augmente légèrement alors que la contrainte au seuil et le module diminuent lorsque le pourcentage de charge minérale SBA-15 (2D-hexagonal) augmente. En ce qui concerne la PBPd, le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil augmentent significativement avec l'augmentation du taux de la charge minérale.

D'après la littérature [24,25,26], quand le polymère organique est relié par des agrégats de charges minérales, la dureté de l'aérogel, le module et la contrainte tombent sensiblement. Donc les agrégations des particules de SBA-15 (2D-hexagonal) à cause de leur taille de l'ordre micrométrique influencent négativement et fortement sur les propriétés mécaniques surtout pour le système binaire à base de NFC-2h.

### II.3.2. Propriétés mécaniques des aérogels à base des différentes celluloses et de NAz et comparaison avec les aérogels différentes celluloses et SBA-15 (2D-hexagonal)

Dans le but de comparer l'effet de la nature de la charge minérale sur les propriétés mécaniques, la Figure V.10 présente toutes les valeurs de la mesure du module de compression (K) des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses (PBDP et NFC2h).

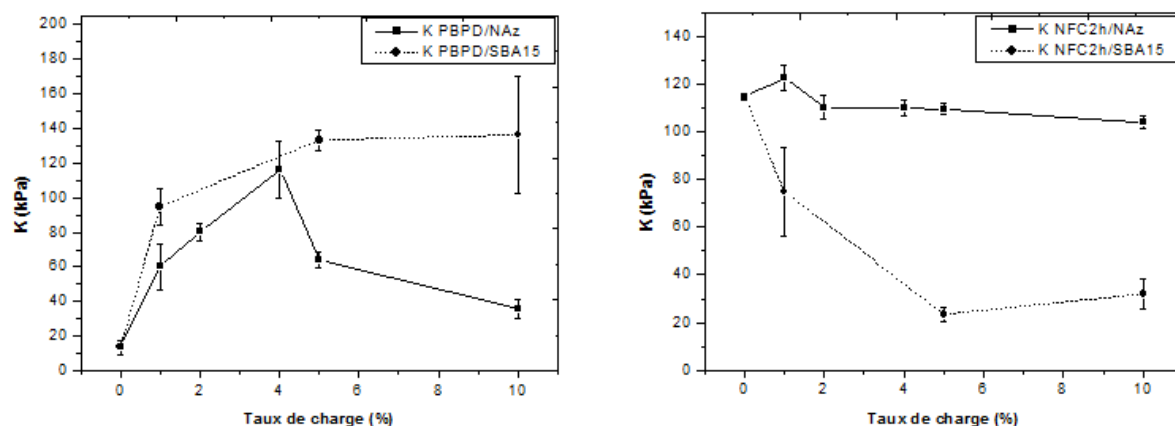


Figure V.10 : Evolution du module de compression (K) en fonction du taux de charge de NAz/ou SBA-15 pour les différentes celluloses.

La Figure V.10 montre l'évolution du module de compression (K), en fonction de différentes charges minérales dans les aérogels bio-hybrides. Pour la PBDP : l'addition de la charge minérale que ce soit nanozéolithes ou SBA15 (2D-hexagonal), conduit à une augmentation significative du module de compression. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les nanozéolithes et SBA15 (2D-hexagonal) à la cellulose PBDP.

A titre comparatif, nous avons remarqué que les SBA15 (2D-hexagonal) ont un effet de renfort beaucoup plus grand que les nanozéolithes dans le cas des aérogels à base de cellulose PBDP, surtout au-delà de 4% en poids de la charge minérale. A partir de cette charge, bien que supérieur à la valeur sans charge, le module de compression diminue fortement pour les aérogels PBDP/nanozéolithes.

Cependant, des évolutions très peu significative (voire négligeables) du module de compression ont été observées avec l'augmentation de la charge minérale de type de nanozéolithes à l'échelle nanométrique (NFC2h). Par contre le module diminue fortement lors de l'ajout de SBA15 (2D-hexagonal) dans le matériau, cette évolution est due au regroupement de SBA15 (2D-hexagonal) sous forme d'agrégats dans les aérogels bio-hybrides. En plus, le module n'a pas chuté dans le cas de système à base de charge minérale

de type de nanozéolithes car les agrégats sont entre des particules de taille nanométrique, par contre dans le cas de SBA15 (2D-hexagonal) c'est entre les particules de taille micrométrique, impliquant la présence de plus gros agrégats de particules de SBA15 (2D-hexagonal) en comparaison les nanozéolithes.

On peut conclure dans cette partie de ce chapitre qu'en ce qui concerne les propriétés thermique, le réseau nanostructuré NFC-2h montre les meilleures propriétés d'isolation et que les particules de nanozéolithes ont un effet d'isolation beaucoup plus important que les particules de SBA-15 (2D-hexagonal). Pour les propriétés mécaniques, les charges minérales de type des nanozéolithes et SBA-15 (2D-hexagonal) ne portent pas un effet de renfort aux nanofibrilles de cellulose NFC-2h. Afin d'obtenir le meilleur compromis entre de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, il est possible de tester d'autres charges minérales. C'est le but de la partie suivante.

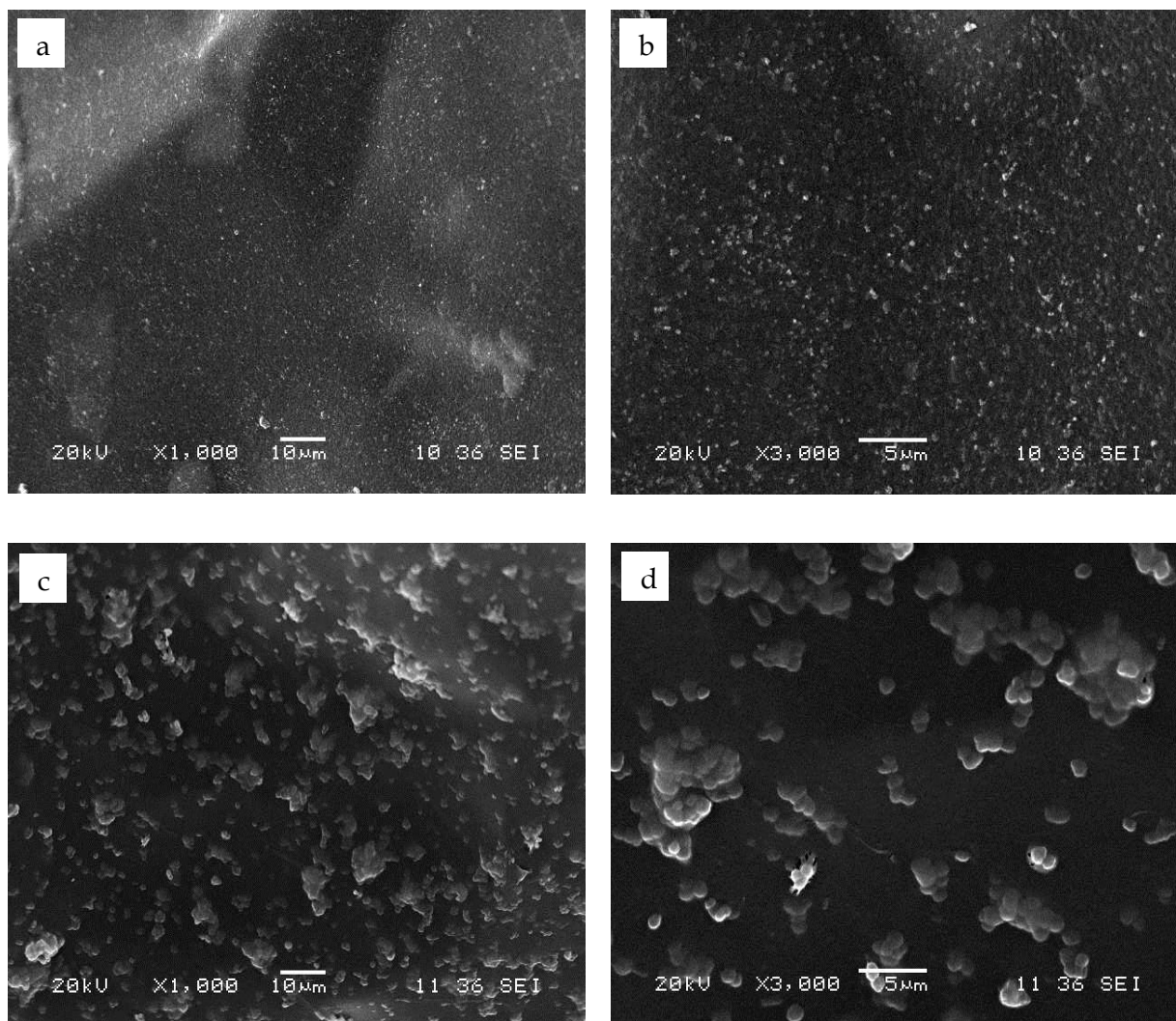
### III. AEROGEL BIOHYBRIDE AVEC DIFFERENTES CHARGES MINERALES

L'objectif de cette partie du chapitre V a donc été de mettre en œuvre des aérogels bio-hybrides, avec différentes charges minérales (silice pyrogénée et SBA15 (sphérique)) déjà connues pour leur bonnes propriétés thermiques [27,22] et nanofibrilles de cellulose NFC-2h extraits du rachis de palmier dattier qui a montré les meilleures caractéristiques thermiques et mécaniques (cf. partie précédente).

Les différentes charges minérales, silice pyrogénée et SBA15 (sphérique), vont être utilisées comme charge de renfort mécanique dans les aérogels à base de nanofibrilles de cellulose (NFC2h). Ces nouveaux matériaux bio-hybrides seront caractérisés en terme de propriétés morphologiques, structurales, thermiques et mécaniques et une comparaison de ces résultats avec les anciens obtenus pour les aérogels bio-hybrides à base de nanozéolithes et SBA15 (2D-hexagonal) sera faite.

#### III.1. Propriétés morphologiques des aérogels bio-hybrides

Afin de caractériser la nature et l'organisation des charges au sein d'aérogel bio-hybride, nous avons réalisé une caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) des aérogels bio-hybrides chargés par deux types différents de charge minérale (silice pyrogénée et SBA15 sphérique). Les observations au MEB sont donc systématiquement faites sur une tranche intérieure, sans modification de la structure de l'aérogel.



**Figure V.11 :** Micrographie MEB des matériaux à base de NFC-2h : (a) et (b) chargés par 10% de silice pyrogénée ; (c) et (d) chargés par 10% de SBA15 (sphérique), avec deux échelles différentes.

L'observation par microscopie MEB du cœur de l'aérogel bio-hybride à base de nanofibrilles de cellulose NFC-2h chargées par silice pyrogénée (Figure V.11-a et 11-b) montre clairement une répartition régulière de la charge à la surface des films de NFC2h et aucune agrégation importante des particules n'est visible.

Il est important de préciser que la silice pyrogénée de type « Aérosil », connu par son effet épaississant fort, présente une distribution de taille des particules primaires de 5 à 50 nm. Les particules ne présentent pas de porosité de cœur et ont une surface spécifique qui peut varier de 50 à 600  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  selon les conditions de préparation de la silice pyrogénée [28] et la surface spécifique de la silice pyrogénée utilisée dans cette étude est de 380  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

D'autre part, l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage d'une tranche intérieure de l'aérogel bio-hybride à base de NFC-2h chargés par les particules de



SBA15 (sphérique), montre une dispersion et distribution quasi-moyenne de la charge minérale à la surface des films de NFC-2h (Figure V.11-c et 11-d) avec la présence des agrégats relativement important. Nous avons constaté que la silice de type SBA15 qui forme des particules sphériques dispersées sur la surface des films de NFC-2h avait un diamètre entre 0,8  $\mu\text{m}$  à 1,2  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des aérogels NFC2h/silice pyrogénée nous avons pu distinguer des nanoparticules isolées d'une taille de 7 nm. Ceci confirme la bonne dispersion des particules minérales dans les aérogels NFC2h/silice pyrogénée.

### III.2. Propriétés thermiques

#### III.2.1. Caractérisation thermique de différentes charges minérales

Dans le but d'étudier les propriétés thermiques de différentes charges minérales, nous avons mesuré la conductivité thermique de chaque charge. Le Tableau V.5 regroupe les différents résultats de la conductivité thermique des différents types de charges minérales.

**Tableau V.5** : Evolution de la conductivité thermique des différents types de charges avec leurs densités,

Charge minérale	$\lambda_{\text{moy}}$ (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Densité (kg.m <sup>-3</sup> )
Silice pyrogénée (Aérosil)	24,2 ± 1,6	44
Nanozéolithe (NAz)	31,6 ± 1,3	440
SBA15 (2D-hexagonal)	32,5 ± 0,1	176
SBA15 (Sphérique)	32,6 ± 0,9	151

La conductivité thermique de la charge minérale de type silice pyrogénée est égale à 24,19 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ce qui est inférieure à celle de l'air (25 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) avec une densité faible. La silice pyrogénée possède des particules sans porosité de cœur, donc absence d'intraporosité, mais grâce à l'interporosité entre ces particules nanométrique, on atteint une valeur de conductivité thermique faible.

Par contre, les valeurs presque élevées de la conductivité thermique de la silice de type SBA15 que ce soit 2D-hexagonal ou sphérique sont dues à la taille des pores des particules (de 2 à 30 nm).

**III.2.2. Influence de différentes charges minérales**

Les valeurs de la mesure de la conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de NFC-2h chargés par 10% de différentes charges minérales avec un facteur de forme différent, sont présentées dans le Tableau V.6.

**Tableau V.6 :** Evolution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en fonction du taux de charge pour NFC-2h chargés par différents types de charges, une densité proche de  $\sim 30 \text{ kg.m}^{-3}$

Aérogel	$\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
NFC2h-NAz-10%	$18,7 \pm 0,4$
NFC2h-Aérosil-10%	$26,6 \pm 1,5$
NFC2h-SBA15-10% (2D-hexagonale)	$28,2 \pm 0,8$
NFC2h-SBA15-10% (sphérique)	$28,6 \pm 1,5$

Sur le Tableau V.6 nous observons l'évolution du paramètre de la conductivité thermique en fonction de différents types de charges minérales incorporées dans les aérogels à base de NFC-2h. L'aérogel bio-hybride à base de la silice pyrogénée possède une conductivité thermique proche de celle de l'air ( $25 \text{ mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ), cela peut être mis en corrélation avec la diminution de la porosité apportée à la fois par les NFC-2h et par les particules nanométrique de la silice pyrogénée (interporosité). Les NFC-2h sont connues par leur taille plus modérée qui crée des pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air et donc à un enchevêtrement plus serré (un fort confinement de l'air libre). Par conséquent, la conduction dominante est la conduction gazeuse (Effet Knüdsen), laquelle contrôle directement la conductivité globale. Donc ce type d'aérogels sont classés comme isolant thermique.

A titre comparative, nous avons remarqué que la conductivité thermique des aérogels bio-hybrides à base de nanozéolithes et silice pyrogénée est plus faible que les aérogels à base de silice de type SBA15 (2D-hexagonale et sphérique), cette différence est due à la taille des pores des charges minérales, comme nous l'avons précisé précédemment.

Mais reste l'aérogel bio-hybride à base de nanozéolithes qui contient une conductivité thermique beaucoup plus faible ( $18,74 \text{ mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  inférieure à celle de l'air), par rapport aux autres systèmes, c'est le meilleur super-isolant thermique existant. Donc, on peut dire que les systèmes bio-hybrides qui possèdent une charge minérale avec une porosité interne ont un

pouvoir d'isolation thermique beaucoup plus important que les systèmes bio-hybrides qui contiennent une charge minérale avec une porosité externe.

Pour conclure, plus du fort confinement de l'air libre dans les pores de NFC-2h par effet Knüdsen, les charges minérales apportent la porosité externe ou interne à l'aérogel bio-hybride, mais nous avons remarqué que la nature et la taille des pores influencent fortement sur la conductivité thermique du matériau.

### III.3. Propriétés mécaniques

Le Tableau V.7 regroupe les différents résultats des mesures du module de compression (K) des aérogels bio-hybrides renforcés par 10% de différents types de charges minérales.

**Tableau V.7** : Evolution du module de compression (K) en fonction de différents types de charges pour l'aérogel bio-hybride à base de NFC-2h.

Aérogel	K (kPa)
NFC2h/SBA15 (2D-hex)-10%	32,0 ± 6,2
NFC2h/SBA15 (sphérique)-10%	39,5 ± 8,1
NFC2h/NAz-10%	104,1 ± 2,9
NFC2h/Aérosil-10%	116,6 ± 25,3

Les NFC-2h non chargés présentent la valeur du module  $\sim 115$  kPa et similaire à celle des aérogels bio-hybrides renforcés par 10% des charges minérales de type silice pyrogénée (Aérosil) et nanozéolithes. Nous pensons donc que les nanozéolithes et la silice pyrogénée ne portent pas un effet de renfort aux aérogels bio-hybrides étudiés mais néanmoins conserve à peu près la même rigidité de l'aérogel.

Par ailleurs, les aérogels bio-hybrides à base de charges minérales de type SBA15 sphérique et 2D-hexagonal possèdent des valeurs de modules faibles  $\sim 39$  et  $32$  kPa, ces résultats sont dus à la fois à la taille des particules, au caractère hydrophobe/hydrophile de la surface et à l'agrégation comme nous avons vu dans les images de MEB.

Dans la littérature, l'agrégation des charges minérales est parmi les paramètres qui influencent d'une manière significative et négative sur les propriétés mécaniques de matériaux composites et donc responsable de la diminution du module. Ainsi, on a une relation très forte entre la taille de particules et l'évolution du module. La silice de type

SBA15 sphérique et 2D-hexagonal (taille de particule  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) favorise la formation des gros agrégats de l'ordre micrométrique qui engendre une faiblesse du module, par contre les nanozéolithes (taille de particule  $\sim 150$  à  $350 \text{ nm}$ ) et la silice pyrogénée (taille de particule  $\sim 7 \text{ nm}$ ) forment des agrégats mais de taille relativement plus faible (nanométrique) qui n'affectent pas le module des aérogels.

Pour conclure, nous avons réussi à développer des aérogels bio-hybrides avec deux types de charges minérales différentes, avec une bonne résistance mécanique (NFC2h-NAz-10% et NFC2h-Aérosil-10%) et des propriétés thermiques satisfaisantes et convaincantes, permettant de classer un des aérogels comme un super-isolant (inférieur à  $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et l'autre comme un isolant thermique (proche de  $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) en tirant profit de l'organisation structurelle des chaînes de nanofibrilles de cellulose et de la porosité interne et externe des charges minérales et en ouvrant des perspectives intéressantes pour leur application dans le domaine de l'isolation.

### **III.4. Influence de l'humidité sur la conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride dans une atmosphère libre**

Dans le but de savoir quelle quantité d'eau peut s'absorber dans un aérogel bio-hybride à base de la cellulose PBPD, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure les pertes de masse de l'échantillon. L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et permet aussi de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique pour un échantillon brut ou en silanols pour la silice mésoporeux de type SBA15. Afin de mettre l'accent sur l'impact de l'humidité sur notre matériau d'étude, nous avons mis notre aérogels bio-hybrides dans une salle qui possède un taux d'humidité relatif d'environ 50% à une température moyenne de  $23^\circ\text{C}$ .

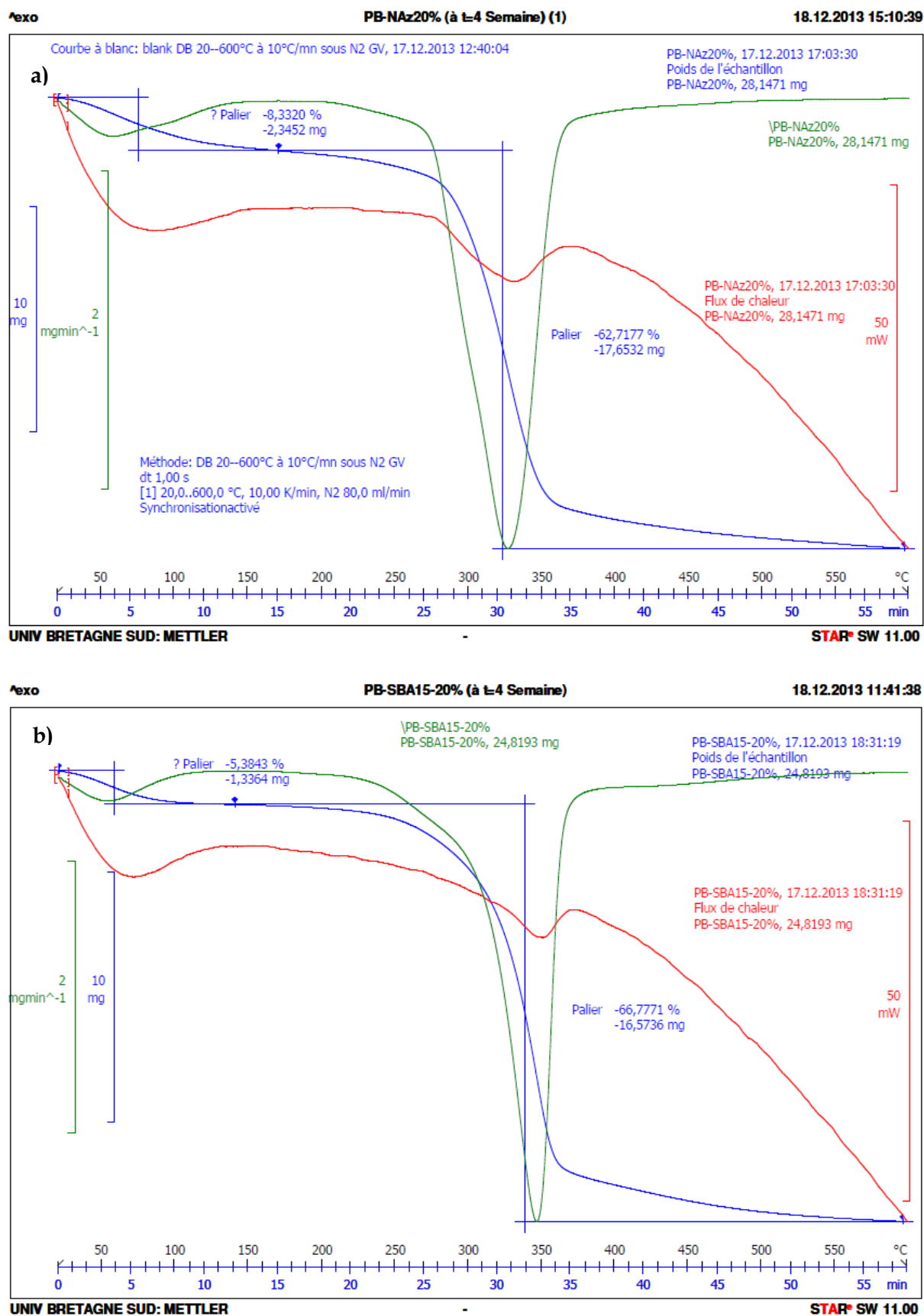
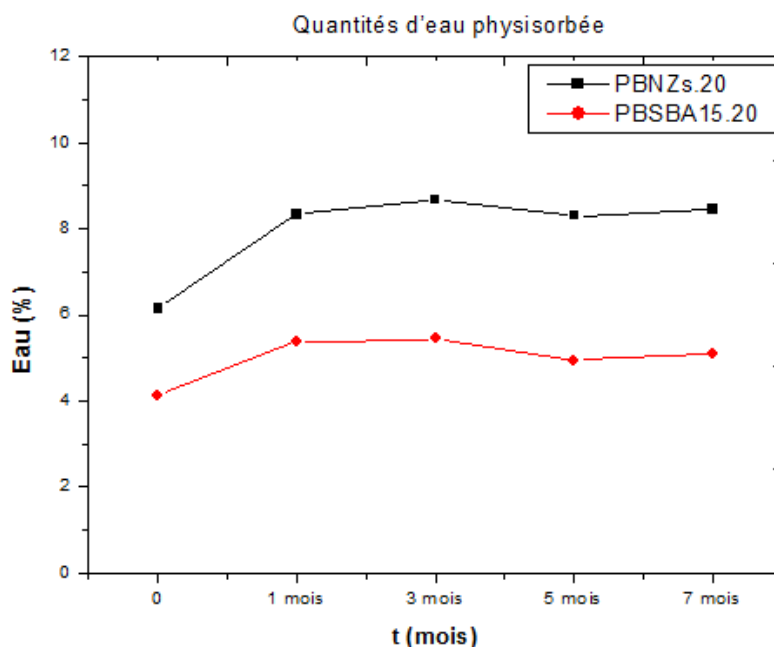


Figure V.12 : Courbes d'analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) de l'aérogel bio-hybride à base de cellulose et (a) nanozéolithes, (b) SBA15 (2D-hexagonal).

Nos échantillons présentent généralement deux pertes de masse comme représentées sur la Figure V.12-a et V.12-b, pour un aérogel à base de cellulose PBPD chargée avec des nanozéolithes et de silice de type SBA15 (2D-hexagonal), respectivement. Cette analyse permet de déterminer les quantités d'eau physisorbée ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) et de cellulose PBPD ( $T > 180^{\circ}\text{C}$ ) présentes dans les aérogels bio-hybrides à base de nanozéolithes qui sont de l'ordre de 6% et de 62%, respectivement et de l'ordre de 4% et de 65% pour l'aérogel à base de SBA15 (2D-hexagonal).

Ces deux pertes de masse correspondent sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) à un pic endothermique ( $\Delta T < 0$ ) pour la perte d'eau physisorbée et pour la décomposition de la matière organique (cellulose) sous atmosphère inerte (sous  $\text{N}_2$ ).



**Figure V.13** : Évolution de quantité d'eau physisorbée en fonction du temps.

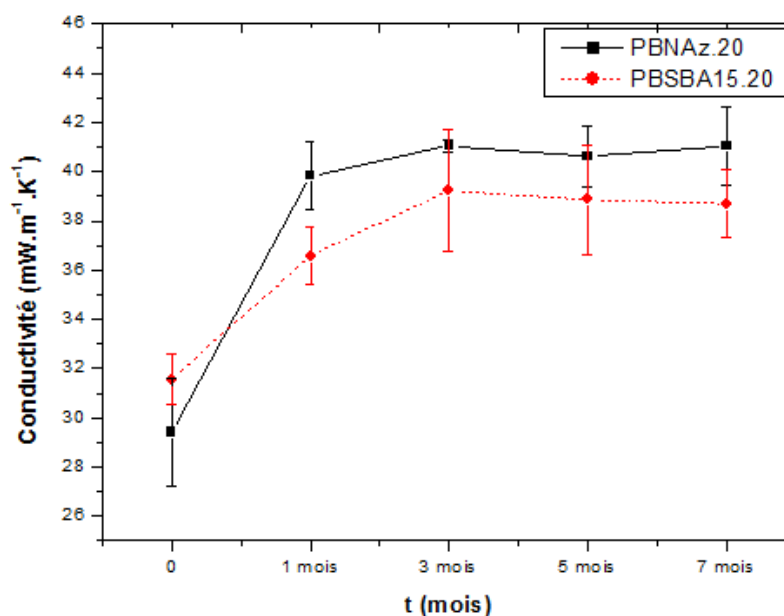
D'après les résultats obtenus par ATG, nous avons pu construire la courbe d'évolution de la quantité d'eau absorbée au cours du temps (Figure V.13). Nous avons ainsi constaté que les nanozéolithes absorbent plus d'eau que la silice de type SBA15 (2D-hexagonal) dans les aérogels bio-hybrides étudiés surtout pendant le premier mois. En effet, au cours du premier mois, l'aérogel à base de nanozéolithes présente un accroissement brutal du pourcentage d'eau adsorbée pour atteindre un taux de 2% d'eau adsorbée (Figure V.13). L'eau continue à s'adsorber sur la surface du matériau jusqu'à 3 mois, où on constate que le système est saturé après adsorption d'un taux d'eau d'environ 3% de son poids.

Donc la saturation en eau du système binaire bio-hybride dans une atmosphère libre varie de 8 à 12 semaines. En changeant la nature de la charge minérale, la quantité d'eau absorbée change également.

L'augmentation brutale de la quantité d'eau adsorbée montre le fort caractère hydrophile de la charge minérale. En effet, les particules de SBA15 (2D-hexagonal) forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau (silanols de surface Si-OH), ce qui confère un caractère hydrophile qui est contre balancé par le caractère hydrophobe des ponts siloxanes (Si-O-Si). Par ailleurs, les particules de nanozéolithes (alumino-silicates bien connus) ont un caractère hydrophile important presque proche de celle de la silice de type SBA15 (2D-hexagonal).

D'après les résultats de la Figure V.13, les nanozéolithes, à fort caractère hydrophile, favorisent l'adsorption des molécules d'eau sur sa charpente. Dans les aérogels bio-hybrides, ces molécules d'eau adsorbées avec les charges minérales (NAz et SBA15) peuvent contribuer à modifier la géométrie (porosité inter), ainsi que la composition des charges (présence d'eau).

Dans cette partie, nous avons souhaité connaître le comportement des matériaux isolants face à l'humidité. La conductivité thermique a été mesurée et les résultats figurent dans le graphique de la Figure V.14.



**Figure V.14** : Evolution de la conductivité thermique en fonction du temps dans une atmosphère libre de 50% H.R et 23°C.

Après un mois, le matériau présente un taux de 2% d'eau, ce qui a un impact sur le comportement thermique : on passe d'un matériau ayant une conductivité thermique de  $29,42 \pm 2,17 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'aérogel bio-hybride à base de PBPD/NAz-20% à un matériau ayant une conductivité thermique de  $39,82 \pm 1,38 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Des résultats similaires sont constatés pour l'aérogel bio-hybride à base de PBPD/SBA15-20% : on passe d'une conductivité thermique de  $31,57 \pm 1,04 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à une conductivité thermique de  $36,58 \pm 1,15 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Après plus d'un mois, les aérogels bio-hybrides présentent une conductivité thermique assez stable (absence d'adsorption d'humidité). Donc, la performance des matériaux isolants est sûrement dégradée par l'humidité, en effet la conductivité thermique des matériaux isolants augmente avec l'augmentation de l'humidité dans le matériau.

L'influence de l'humidité sur les transferts thermiques diffère selon l'état de l'eau présente dans la matrice du matériau : état gazeux (vapeur d'eau) ou état condensé (eau adsorbée sur la surface du matériau).

De nombreuses équipes [29,30,31,32] ont étudié de près l'impact du taux d'humidité sur la conductivité thermique des matériaux isolants, et en particulier les matériaux qui ont un caractère hydrophile comme la silice précipitée et la silice pyrogénée. Ces chercheurs ont mesuré la conductivité thermique à l'aide de la méthode de la plaque chaude gardée et en fonction de la quantité d'eau présente dans le matériau [29,30]. D'après ces résultats, il apparaît que la conductivité thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité d'eau présente dans la matrice du matériau silicique. Cet accroissement de la conductivité thermique est proportionnel à la quantité massique de l'eau selon la formule suivante :

$$\frac{\partial \lambda_{\text{tot}}}{\partial u} = B$$

ou : B est un coefficient de proportionnalité

Le coefficient B représente de manière globale le degré d'influence du contenu de l'eau (vapeur d'eau + eau condensée) sur la conductivité thermique, et plus ce facteur de proportionnalité est grand plus l'impact de la quantité d'eau présente dans le matériau est important sur la conductivité thermique, reflétant alors le fort caractère hydrophile du matériau. Quénard et al. [33] ont calculé et trouvé que ce facteur de proportionnalité dans un échantillon de silice pyrogénée valait  $1,4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%$ , pour une masse volumique de  $162 \text{ kg.m}^{-3}$  et à 296 K sous pression atmosphérique.



La linéarité entre la conductivité thermique et la quantité massique en eau est toujours conservée même sous un vide poussé. Heinemann et al. [34] ont confirmé cette linéarité entre la conductivité thermique et la quantité massique en eau dans le matériau. Ils ont calculé le coefficient de proportionnalité pour un échantillon de silice pyrogénée d'une masse volumique de  $170 \text{ kg.m}^{-3}$  et à température de 293 K. Cette fois-ci le coefficient est beaucoup plus faible que sous pression atmosphérique, et vaut  $0,3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%$ .

Dans notre cas, nous avons mesuré la conductivité thermique à l'aide de la méthode du ruban chaud et en fonction de la quantité d'eau présente dans le matériau. D'après les résultats, nous avons remarqué que la conductivité thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité d'eau présente dans les charges minérales que ce soit avec les nanozéolithes ou avec les SBA15. Le coefficient de proportionnalité pour l'aérogel bio-hybride à base de PBPD/SBA15-20% est autour de  $7,4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%$ , pour une masse volumique de  $35,5 \text{ kg.m}^{-3}$  et l'aérogel bio-hybride à base de PBPD/NAz-20% a une valeur de coefficient beaucoup plus faible  $\sim 4,8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%$ , d'une masse volumique de  $51,6 \text{ kg.m}^{-3}$ , et à 296 K sous pression atmosphérique pour les deux systèmes.

Cette variation importante de la conductivité thermique reflète la dégradation de la performance d'isolation thermique que peut subir un matériau en contact avec l'humidité (une atmosphère libre de 50% H.R et  $23^\circ\text{C}$ ).

## IV. NOUVEAU AEROGELS BIOHYBRIDES AVEC UN SYSTEME TERNAIRE

Nous avons montré dans les chapitres précédents (Chapitre III et IV) que le bio-aérogel et l'aérogel bio-hybride présentent une structure mésoporeuse avec des pores de quelques dizaines de nanomètres mais également des pores plus grands, d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres surtout pour les bio-aérogels à base de fibres de cellulose. Les macropores présents dans la structure de bio-aérogels ont une taille bien supérieure au libre parcours moyen des molécules d'air. Ils sont responsables de l'augmentation de la conductivité thermique de la phase gazeuse (qui représente la majeure partie de la contribution thermique) et donc de la valeur de la conductivité thermique totale (autour de  $28 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). D'une part, nous avons réduit cette valeur par l'ajout de nanoparticules de cellulose ( $\sim 22 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et d'autre part, par l'ajout de la charge minérale poreuse de type de nanozéolithes, avec une conductivité thermique aux alentours de  $18 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Le but de cette partie de ce chapitre a été de réduire la présence de gros macropores dans la structure d'aérogel. La cellulose sous la forme de PBPD est utilisée comme fibres longues. Les nanoparticules de cellulose, fibres de taille intermédiaire, forment des films qui prennent appui sur le squelette de la PBPD. Les nanozéolithes, microporeuses, terminent l'édifice en se fixant sur les films de nanoparticules. Ce nouveau système ternaire, va faire diminuer à la fois, la conductivité solide par la faible fraction de la phase solide venant de la porosité élevée et le transfert convectif du passage de l'air dans la structure poreuse, en raison des petits pores plus courts que le libre parcours moyen de l'air, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés super-isolantes.

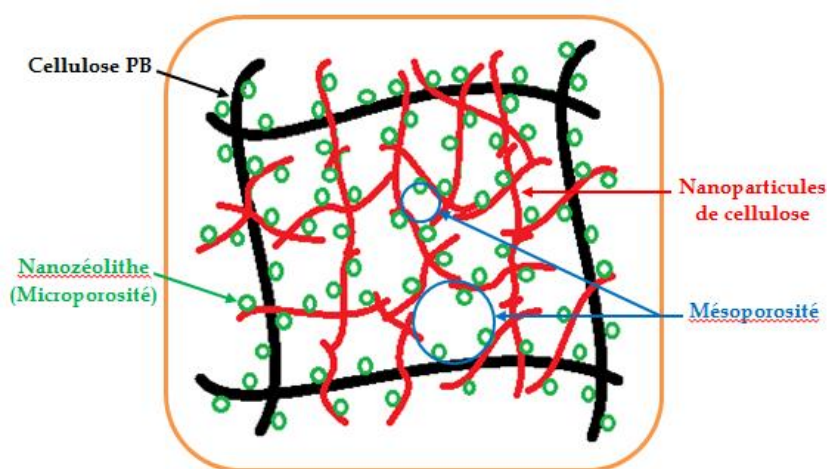


Figure V.15 : Schéma théorique d'un aérogel bio-hybride ternaire à base de trois composants de tailles différentes.

Afin d'étudier les apports de chaque type de cellulose dans les propriétés d'un aérogel, plusieurs formulations sont élaborées : PBPD/NFC-2h/5%NAz, PBPD/NFC-5min/5%NAz et PBPD/NCC/5%NAz.

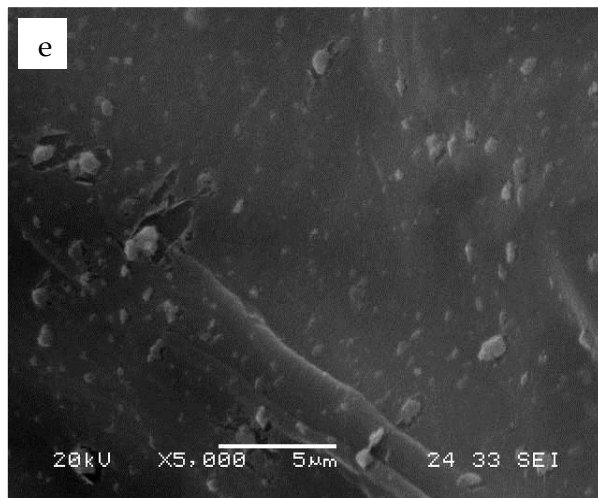
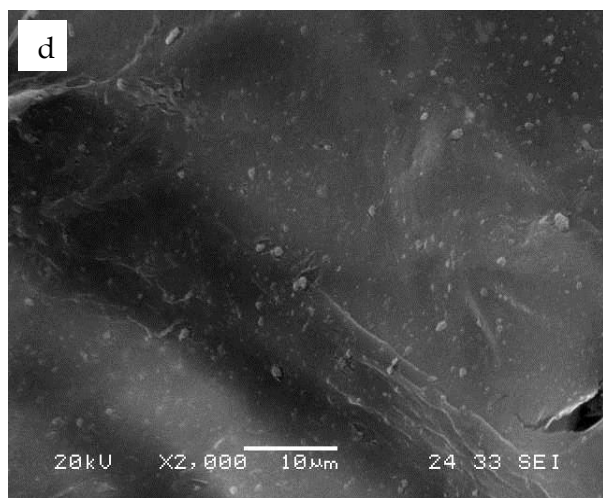
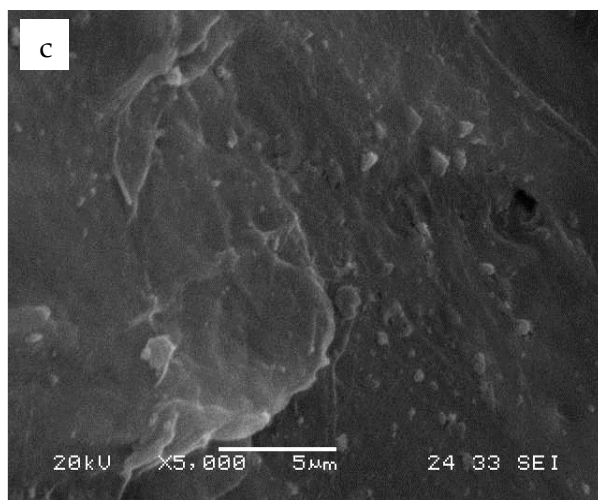
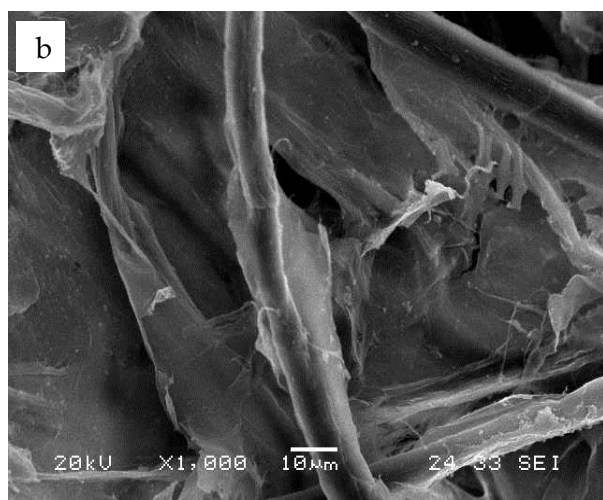
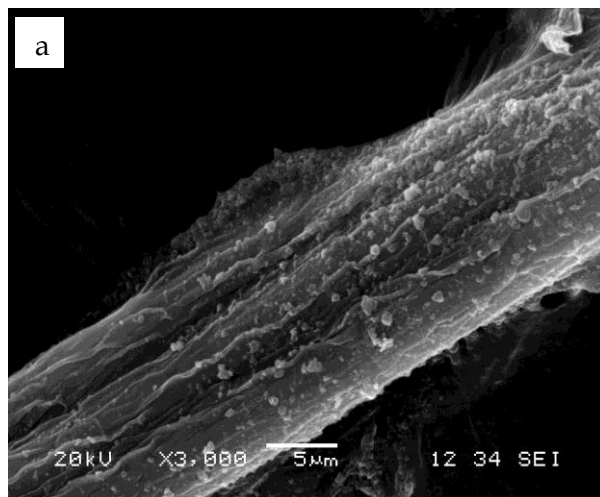
Ces nouveaux aérogels seront étudiés en détail en fonction des différentes proportions de nanoparticules de cellulose : leur texture par microscopie MEB et leurs propriétés thermiques ainsi que leurs propriétés mécaniques.

### IV.1. Propriétés morphologiques et structurales

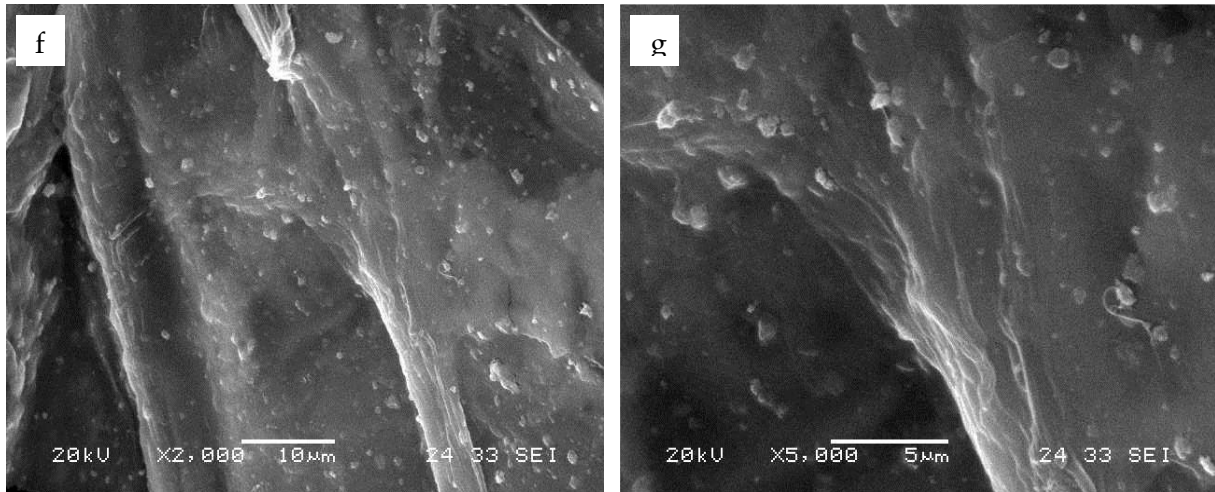
#### IV.1.1. Analyse par microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons voulu savoir ce qui se passerait lors de la préparation d'un mélange ternaire de toutes les solutions : PBPD/NFCs/NAz et PBPD/NCC/NAz. Les Figures V.16, V.17 et V.18 représentent les micrographies MEB de la section transversale au cœur des aérogels à base de cellulose mélangée à 5% en poids de nanozéolithes et renforcée par des

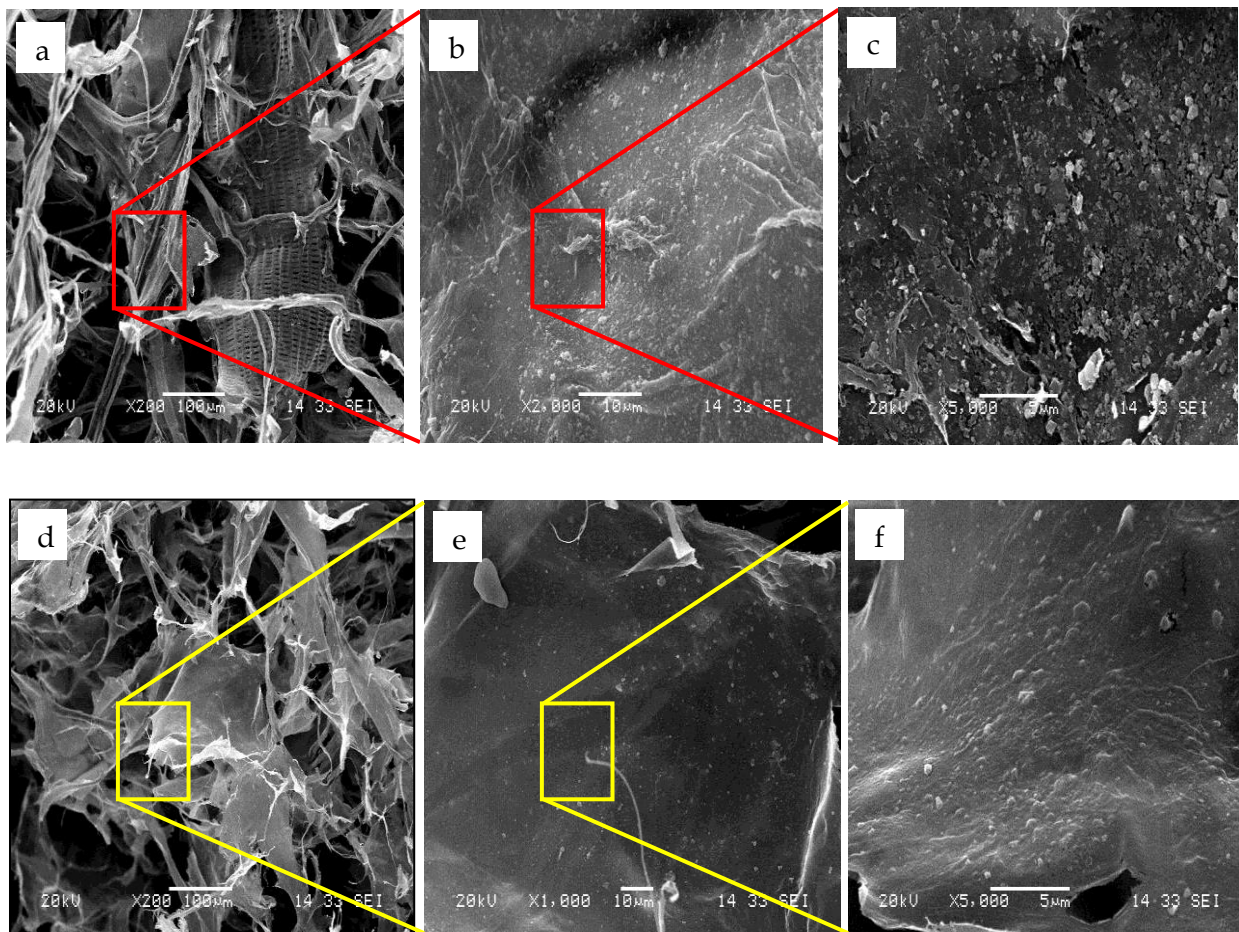
NCC ou NFCs, 2% et 10% en poids, respectivement. Deux à trois échelles d'observation ont été utilisées pour montrer la porosité et l'effet de la concentration en nanozéolithes sur leur dispersion dans l'aérogel étudié.



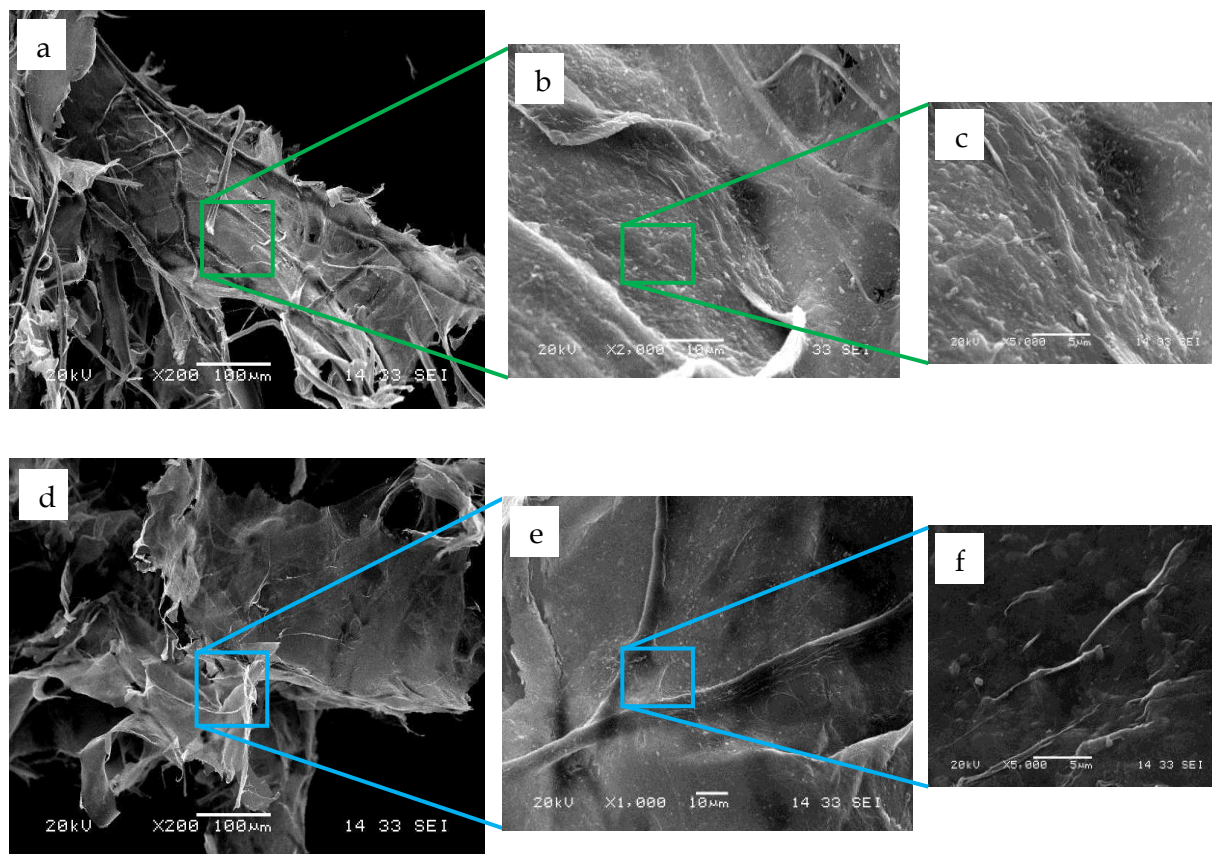




**Figure V.16 :** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a) chargés par 5%NAz ; (b) et (c) chargés par 2% de NCC et 5%NAz ; (d) et (e) chargés par 10% de NCC et 5%NAz ; (f) et (g) chargés par 20% de NCC et 5%NAz, avec deux échelles différentes.



**Figure V.17 :** Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPD : (a), (b) et (c) chargés par 2% de NFC5min et 5%NAz ; (d), (e) et (f) chargés par 10% de NFC5min et 5%NAz, avec trois échelles différentes.



**Figure V.18** : Micrographie MEB des matériaux à base de cellulose PBPd : (a), (b) et (c) chargés par 2% de NFC2h et 5%NAz ; (d), (e) et (f) chargés par 10% de NFC2h et 5%NAz, avec trois échelles différentes.

Les Figures V.16, V.17 et V.18 mettent en évidence le fait que la préparation du mélange des trois solutions avec trois dimensions de tailles différentes ne change pas l'organisation du système. Les fibres de cellulose sont entourées par des films de 2%NFCs (ou 2%NCC) qui sont couverts de façon homogène par les nanozéolithes. La présence des fibres de cellulose dans les films de NFCs (ou NCC) ne semble pas influencer l'adsorption des nanozéolithes. Il semble également que les nanozéolithes s'adsorbent préférentiellement sur les NFCs (ou NCC) et moins sur les fibres de cellulose PBPd. Cela pourrait être dû à la différence de leurs potentiels zêta respectifs. Des résultats similaires ont été obtenus avec une concentration de nanoparticules de cellulose NFCs (ou NCC) de 10% en poids. Toutefois, la surface de film observée semble être plus petite. Il influencera certainement la taille moyenne des pores et les propriétés des films formés, qui seront discutées dans la prochaine partie.

Donc lors de la préparation des mélanges ternaires, chaque système semble garder son organisation spécifique : fibres de cellulose individuelles PBPd entourées par des films de NFCs ou de NCC, qui sont couvertes par une couche de nanozéolithes. Après l'obtention



de cette information structurale, nous cherchons à comprendre comment ces morphologies peuvent influencer sur les propriétés thermiques et mécaniques.

#### IV.2. Caractérisation thermique

Le Tableau V.8 présente l'évolution de la conductivité thermique d'un aérogel à base de fibres micrométriques PBPD, 5% de nanozéolithes et diverses fractions des nanoparticules de cellulose. Ici encore, la conductivité thermique diminue lorsque la fraction de nanoparticules de cellulose augmente. Fait intéressant, la fraction optimale de nanoparticules de cellulose qui donne la plus faible conductivité thermique a changé. Cependant, la classification des trois nanoparticules de cellulose apporte les NFC-5min à la première position et NFC-2h à la troisième position. Ici à nouveau en modifiant les interactions au sein de l'aérogel, un changement important dans les propriétés thermiques est intervenu résultant certainement d'un changement de la structure de l'aérogel.

**Tableau V.8 :** Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de nanoparticules de cellulose pour les aérogels à base de PBPD-5% nanozéolithes avec une densité  $\sim 32 \text{ kg.m}^{-3}$ ,

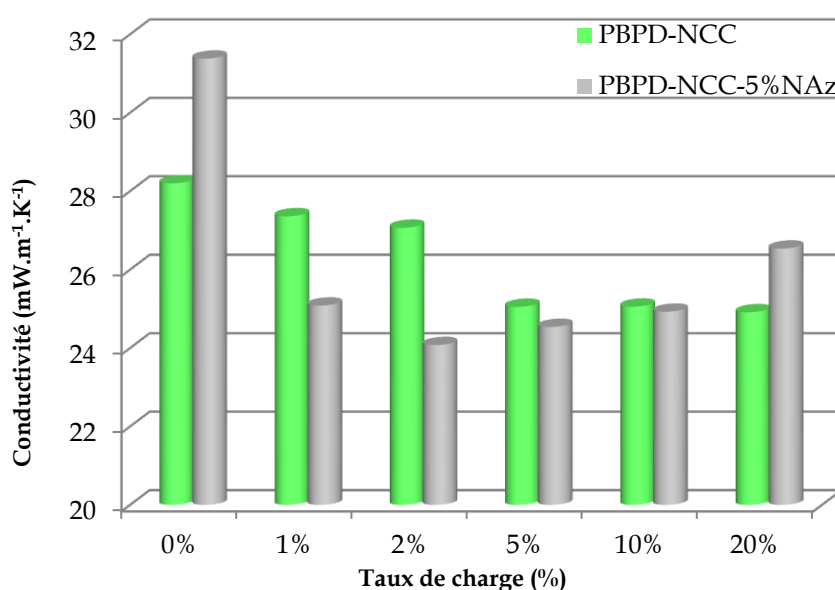
Aérogel Taux de Nanocellulose (5%NAz)	PBPD-NCC-NAz cristallinité (90%) $\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	PBPD-NFC5"-NAz cristallinité (62%) $\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	PBPD-NFC2h-NAz cristallinité (56%) $\lambda_{\text{moy}} \text{ (mW.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
0%	31,4 ± 0,9	31,4 ± 0,9	31,4 ± 0,9
1%	25,1 ± 0,1	25,7 ± 0,8	28,4 ± 0,6
2%	24,1 ± 0,7	24,8 ± 0,6	28,2 ± 0,8
5%	24,5 ± 0,4	24,6 ± 0,9	28,9 ± 0,5
10%	24,9 ± 0,8	23,7 ± 1,9	27,8 ± 0,4
20%	26,5 ± 0,9	23,9 ± 0,7	26,9 ± 0,5

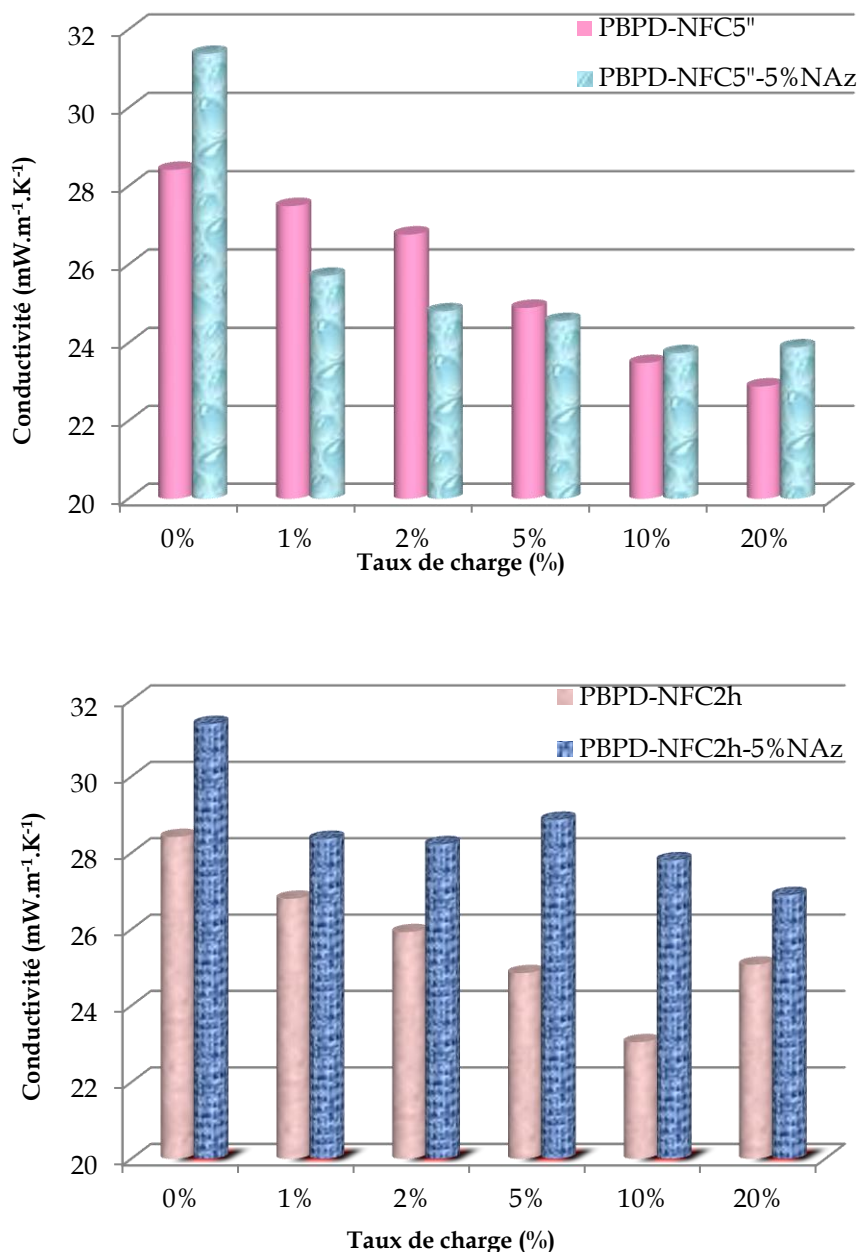
Un excès de nanocristaux de cellulose NCC conduit à une augmentation de la conductivité thermique (formulation 90/5/5). La réduction des pores acquise jusque-là est perdue par le remplissage de ces derniers avec l'excès de fibres courtes de NCC. La plus part des petits pores plus courts que le libre parcours moyen de l'air est perdue par l'excès des fibres court se forme des agrégats qui ferme les pores, ce qui détruit fortement la conduction

de la chaleur par le transfert gazeux (absence de l'effet de Knudsen). En outre, la forte fraction de la phase solide venant de la porosité faible augmente aussi bien le transfert de chaleur par la phase solide. Ce contact entre les nanocristaux de cellulose NCC favorise la conduction solide, et par conséquent il y a apparition d'un comportement conducteur au lieu d'isolant. Ceci se traduit par une montée significative de la conductivité thermique totale du matériau.

Pour les systèmes ternaires à base de PBPD-NFCs-5%NAz, nous constatons que la conductivité thermique diminue proportionnellement en fonction de l'ajout de diverses fractions de NFCs dans l'aérogels bio-hybrides. Cela peut être mis en corrélation avec la diminution de la porosité apportée par des fibres de taille plus modérée des NFCs et la présence de pores de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air qui permet de diminuer significativement la contribution de la phase gazeuse, par effet Knudsen, et d'atteindre des propriétés thermiques intéressantes. Par conséquent, pour les systèmes à base de NFC-5min la conduction dominante est la conduction gazeuse, laquelle contrôle directement la conductivité globale. Mais pour les systèmes à base de NFC-2h, la conductivité thermique mesurée est la somme de la conductivité thermique solide (contact entre les NFC-2h et NAz) et la conductivité thermique du gaz (confinement de l'air).

Dans le but de comparer les propriétés thermiques de deux systèmes différents binaire et ternaire, nous avons mesuré leur conductivité thermique. L'évolution de la conductivité thermique de l'aérogel à base de fibres de cellulose micrométriques avec différentes fractions de nanoparticules de cellulose et avec ou sans 5% en poids de nanozéolithes a été étudiée dans la Figure V.19.





**Figure V.19 :** Evolution de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en fonction du taux de charge pour la cellulose PBDP renforcée par les nanoparticules de cellulose et chargée avec (ou sans) 5% de nanozéolithes.

D'après la Figure V.19, on remarque que la conductivité thermique diminue de manière significative tout en augmentant la fraction des nanoparticules de cellulose pour les deux systèmes : binaire et ternaire. Pour le système binaire, on atteint des valeurs autour de 23 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les NFCs et 25,05 mW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les NCC. Mais pour le système ternaire, la classification des trois composantes de nanoparticules de cellulose est différente, grâce notamment à la présence de la charge minérale (nanozéolithe). Là encore, la taille et la



charge des nanoparticules semblent être déterminantes pour la morphologie et les propriétés thermiques de l'aérogel.

La classification de ces deux aérogels non chargés et chargés par 5% de nanozéolithes en terme de meilleure conductivité thermique apporte NFC-2h non chargés par nanozéolithes dans la première position ( $\lambda = 23,05 \pm 0,84 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et les NFC-2h chargés par 5% de nanozéolithes à la troisième position ( $\lambda = 27,81 \pm 0,42 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), on peut dire donc que la réduction des pores acquise jusque-là est perdue par le remplissage de ces derniers avec l'excès de 5% de nanozéolithes, par conséquent, la conduction dominante est la conduction solide.

Donc la structuration des nanoparticules de cellulose sous forme d'aérogel, grâce à l'auto-enchevêtrement de ces dernières, permet tout de même un fort confinement de l'air dans les pores qui ont une taille inférieure au libre parcours moyen des molécules d'air (effet Knudsen). Ainsi, le réseau nanostructuré de NFCs montre les meilleures propriétés d'isolation.

Ces différents résultats indiquent comment les interactions entre les différents composants sont déterminantes pour les propriétés thermiques des aérogels.

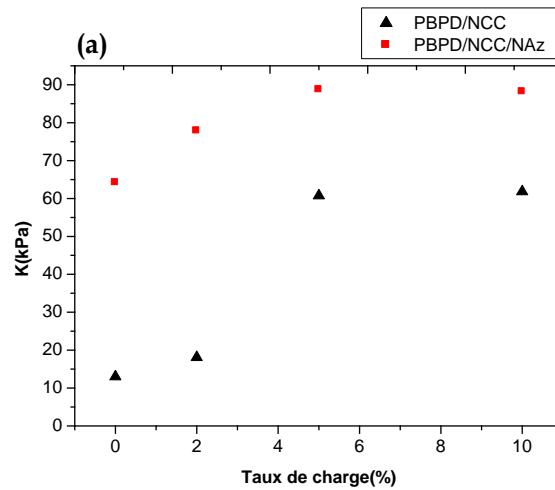
### IV.3. Caractérisation mécanique

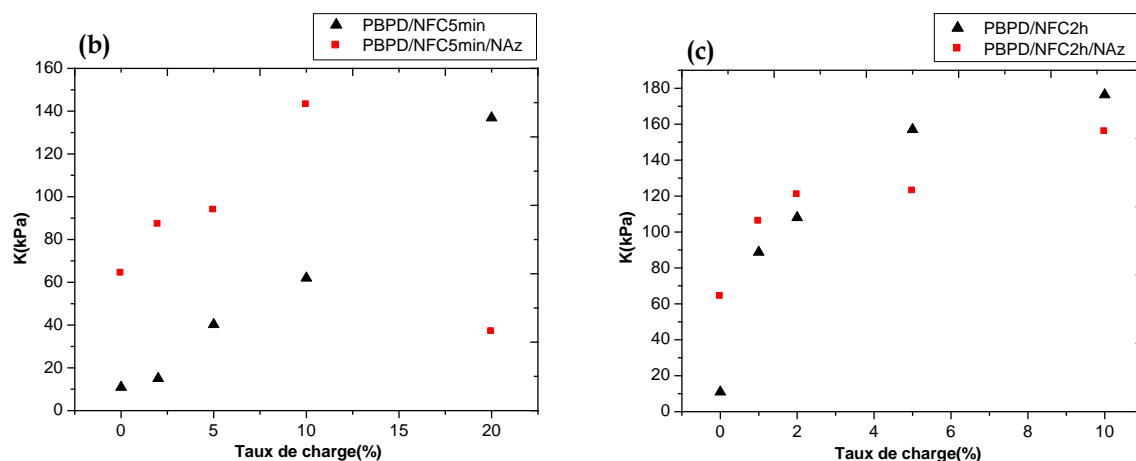
Le Tableau V.9 montre l'évolution du module de compression pour les différents aérogels étudiés. D'après les résultats du Tableau V.9, on peut voir que globalement les modules de compression des aérogels à base de cellulose PBPD chargée par 5% en nanozéolithes et renforcée par divers proportions de nanoparticules de cellulose sont plus élevés comparés à celui de l'aérogel à base de fibres de cellulose micrométriques chargés seulement par 5% de nanozéolithes. L'introduction de nanoparticules de cellulose comme renfort (matière de remplissage) conduit à une augmentation significative du module de l'aérogel. Par ailleurs, nous avons constaté que les NFCs ont un effet de renfort beaucoup plus important que NCC dans l'aérogel à base de cellulose et 5% en nanozéolithes. Nous avons aussi remarqué qu'au-delà de 5% de NCC et 10% de NFCs, une diminution significative du module de compression avec l'augmentation du taux de nanocharge. Cette diminution du module est due à la présence des agrégats entre les différents composants.

**Tableau V.9 :** Evolution du module de compression (K) en fonction du taux de charge de nanoparticules de cellulose pour l'aérogel à base de cellulose chargée par 5% de nanozéolithes.

Aérogel (5%NAz)	PBPD-NCC-NAz K (kPa)	PBPD-NFC5"-NAz K (kPa)	PBPD-NFC2h-NAz K (kPa)
0%	64,2 ± 4,6	64,2 ± 4,6	64,2 ± 4,6
2%	77,8 ± 5,8	87,1 ± 15,3	120,8 ± 34,6
5%	88,7 ± 7,2	93,8 ± 25,4	122,9 ± 15,5
10%	88,2 ± 2,8	143,0 ± 74,3	155,8 ± 44,0
20%	21,6 ± 5,2	36,9 ± 12,6	139,1 ± 24,5

Dans le but de comparer les propriétés mécaniques de deux systèmes, binaires et ternaires, nous avons mesuré leur module de compression à la première région élastique linéaire.





**Figure V.20 :** Evolution du module de compression (K) en fonction du taux de charge pour la cellulose PBPD renforcée par les nanoparticules de cellulose ((a) NCC, (b) NFC5min et (c) NFC2h) et chargée (ou non chargée) par 5% de nanozéolithes.

La Figure V.20 montre l'évolution du module en fonction du taux de charge de nanoparticules de cellulose pour l'aérogel à base de cellulose chargée ou non chargée par 5% de nanozéolithes. D'après ces résultats, nous avons constaté que le module de compression des aérogels à base de fibres de cellulose micrométrique augmente de manière significative avec la fraction de nanoparticules de cellulose introduites comme des nanocharges. La meilleure amélioration est obtenue lorsque NFC-2h ont été utilisées comme nanocharges (Figure V.20-c). La même tendance a été observée sur l'aérogel à base de fibres micrométriques et 5% en poids de nanozéolithes et diverses fractions % en poids de nanoparticules de cellulose (Tableau V.9). Ce renforcement était prévisible. En fait, le renfort de papier a été observé lorsque des nanoparticules de cellulose ont été incorporées [35]. Ces renforts observés peuvent s'expliquer par des liaisons entre les fibres de cellulose micrométriques qui construisent les nanoparticules (Figures V.16, V.17 et V.18) et qui augmentent la rigidité des aérogels.

A titre comparatif, nous avons remarqué que les NFCs-5%NAz et NCC-5%NAz ont un effet de renfort beaucoup plus grand que celui apporté par les NFCs et NCC seules dans les aérogels à base de PBPD étudiés. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les nanoparticules de cellulose en présence des nanozéolithes.

Toutefois, en comparant l'effet de renforcement des nanoparticules, il est clair que les NFC-2h apporte un renfort supérieur. Ici encore, le renforcement de ces aérogels semble plus régi par la force des interactions entre les différentes composantes.

## V. CONCLUSION

Les aérogels bio-hybrides ont été préparés à l'aide de mélanges de fibres de cellulose micrométrique, nanoparticules de cellulose et charges minérales. Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation de ces nouveaux matériaux bio-hybrides.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses chargées par différents types de silice. Nous avons montré que les nanoparticules minérales semblaient être distribuées uniformément dans les différentes celluloses. Des résultats similaires ont été obtenus pour les aérogels bio-hybrides avec un système ternaire.

Il a été démontré que ces matériaux bio-hybrides présentent une conductivité thermique et des propriétés mécaniques très intéressantes surtout pour les aérogels à base de charges minérales de type nanozéolithes et silice pyrogénée. Une réduction significative de la conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride est obtenue avec les deux systèmes, binaires et ternaires. Une valeur de la conductivité thermique aussi basse que  $20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a été obtenue mais seulement pour les systèmes binaires et une valeur autour de  $23 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour les systèmes ternaires. La synergie sur les propriétés de la conductivité thermique a été illustrée en ajoutant différents types de charges minérales. Ces propriétés semblent dépendre fortement des interactions entre les différents constituants et les fractions relatives de ces composés présents dans le mélange.

D'après les résultats de la conductivité thermique des deux systèmes, binaires et ternaires, on peut classer ces aérogels comme le meilleur isolant thermique existant (proche de la valeur de l'air libre  $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Connue pour sa forte influence sur les performances de la conductivité thermique, l'adsorption d'eau est un paramètre qui a également été étudié. En atmosphère libre les matériaux ont montré une reprise en eau dépendant de celui de l'humidité relative de l'environnement. Parallèlement à la reprise en eau la conductivité des matériaux augmente. L'humidité favorise directement la conduction solide, par conséquent la performance d'isolation thermique est considérablement amoindrie.

A partir des courbes de compression, nous avons déterminé les principales caractéristiques mécaniques comme le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil pour les nouveaux aérogels bio-hybrides. Ces aérogels bio-hybrides ce sont des matériaux viscoélastiques qui ont un comportement élastique sur une plage

relativement large. Cela permet à l'aérogel de reprendre sa forme lorsqu'on appuie dessus à la main. Par contre lors qu'on sort du domaine d'élasticité, le matériau se déforme de manière irréversible, aucune recouvrance du matériau n'a été observée après compression. Les différentes celluloses et les charges minérales influencent sûrement sur les propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides.

En outre, plus la taille des chaînes de cellulose diminue, plus la porosité du matériau diminue et grâce à l'auto-enchevêtrement de ces particules nanométriques on atteint un fort confinement de l'air dans les pores (Effet de Knüdsen). Les propriétés mécaniques du matériau poreux sont fortement reliées à sa densité. L'addition de charges minérales à deux concentrations moyennes, 5 et 10%, améliore les propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides.

Pour conclure, nous avons réussi à développer deux nouveaux matériaux bio-hybrides moins coûteux, le premier avec un système binaire en présence d'autres types de charge minérale (silice) et le deuxième avec un système ternaire. Ces deux systèmes ont une bonne tenue mécanique et de bonnes propriétés thermiques en tirant profit de l'organisation structurelle des chaînes de cellulose et des charges minérales qui possèdent une porosité interne ou externe.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : K.I. Jensen. (1992). *J. Non Cryst. Sol*, 145, 237.
- [2] : T.Woignier, G.W. Scherer, A. Alaoui. (1994). *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 3, 122.
- [3] : C.J. Brinker, G.W Scherer. (1990). *Sol-Gel Science (Academic press Inc., London)*.
- [4] : S. Hæreid, J.M. Anderson, M. A. Einarsrud, D.W. Hua, D.M. Smith. (1995). *J. Non-Cryst. Solids*, 185, 221.
- [5] : S. Hæreid, M. A. Einarsrud, G.W Scherer. (1994). *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 3, 199.
- [6] : M. A. Einarsrud, M.B. Kirkedelen, E. Nilsen, K. Mortensen, J. Samseth. (1998). *J. Non-Cryst. Solids*, 231, 10.
- [7] : M. A. Einarsrud, E. Nilsen. (1998). *J. Non-Cryst. Solids*, 226, 122.
- [8] : M. A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle. (2001). *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 1.
- [9] : G. Reichenauer. (2004). *J. Non-Cryst. Solids*, 350, 189.
- [10] : D. Zhao, J. Fenf, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky. (1998). *Science*, 279, 549.
- [11] : J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong, Angew. (1999). *Chem. Int. Ed.*, 38, 56.
- [12] : A. Stein. (2000). *Adv. Mater.*, 15, 763.
- [13] : E. Serra, E. Diez, I. Diaz, R.M. Blanco. (2010). *Micro. Meso. Mater*, 132, 487.
- [14] : R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A. Martens. (2007). *Chem. Commun*, 13, 1375.
- [15] : E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant. (2005). *Langmuir*, 21, 2447.
- [16] : H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang. (2009). *J. Colloid Interface Sci.*, 337, 420.
- [17] : X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T.T. Ong, Y. Chen, S.C. Ng, Y.J. Yang. (2009). *Chromatogr*, 1216, 7767.
- [18] : <http://www.chemistry.manchester.ac.uk/groups/cnm/images/banner.jpg>.
- [19] : O.C. Gobin. (2006). *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption properties. Laval University*.
- [20] : S. Lallich. (2009). Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice. *PhD thesis*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [21] : Z. Yuan, Q. Fan, X. Dai, C. Zhao, A. Lv, J. Zhang, G. Xu, M. Qin. (2014). *Carbohydrate Polymers*, 102, 431-437.
- [22] : T. Benamor. (2011). Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. *PhD thesis*, Ecole doctorale Jean Henri Lambert (ED 494), Université de Haute Alsace.
- [23] : M. E. Davis and R. F. Lobo. (1992). *Chem. Mater.*, 4, 756-768.
- [24] : C. Sanchez and B. Lebeau. (2001). *MRS Bulletin*, 377-387.
- [25] : O. Foussaier, M. Menetrier, J. J. Videau and Duguet. (2000). *Mater. Lett.*, 42, 305-310.
- [26] : V. Morales-Flórez, J. A. Toledo-Fernández, M. Piñero, N. de la Rosa-Fox and L. Esquivias. (2006). *Proc. XI Int. Conf. Physics Non-Crystalline Solids*, Rodas, Greece, 337.
- [27] : A. Rigacci. (2008). Matériaux de type aérogels pour l'énergétique. *PhD thesis*, Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [28] : W. Otto. Flörke, et al. (2008). "Silica" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim : Wiley-VCH.
- [29] : D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson. (2002). *Magn. Reson. Chem*, 40, 1, 70-76.
- [30] : D. Salmon. (2001). *Meas. Sci. Technol*, 12, 12, 89.

- [31] : H. Simmler, S. Brunner, U. Heinemann, H. Schwab, and K. Kumaran. (2005). Vacuum Insulation Panels. Study on VIP-components and panels for service life prediction of VIP in building applications (Subtask A). *Rapport technique*.
- [32] : H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H. P. Ebert, and J. Fricke. (2005). *J. Therm. Envel. Build. Sci*, 28, 4, 319-326.
- [33] : D. Quenard and H. Sallee. (2005). Micro-nano Porous Materials for High Performance thermal insulation. BILBAO.
- [34] : U. Heinemann. (2008). *Int. J. Thermophys*, 29, 2, 735-749.
- [35] : N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras. (2012). *Carbohydrate Polymers*, 90, 735-764.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.**



De nos jours, les super-isolants utilisés actuellement sont à base de silice nanostructurée (Aérogel, Silice pyrogénée, etc). Ces isolants présentent une conductivité thermique très faible de 10 à 20  $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à pression atmosphérique. En revanche, leurs productions sont très coûteuses et leur comportement mécanique fragile handicapant pour certaines applications. Ils présentent également de sérieux problèmes de santé et environnementaux. D'où, l'idée de chercher d'autres matériaux alternatifs pour remplacer ces super-isolants.

Ce travail de thèse avait comme objectifs principaux de concevoir de nouveaux matériaux super-isolants à base de différentes celluloses avec ou/sans charge minérale et de comprendre les relations liant leurs structures, leurs propriétés et les modes de préparation. Les conductivités thermiques visées pour les matériaux synthétisés dans ce travail sont des valeurs extrêmement faibles autour de 18  $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour des masses volumiques très faibles de 30 jusqu'à 40  $\text{kg.m}^{-3}$ . Les conductivités thermiques de ces matériaux ont été évaluées par la méthode du « ruban chaud » en régime non stationnaire, un dispositif de mesure a été conçu et développé spécifiquement dans le cadre de ce travail.

Pour répondre à ces objectifs, le travail de cette thèse a été divisé comme suit :

- ✚ Dans un premier temps des matériaux super-isolants de type bio-aérogel ont été synthétisés avec différentes celluloses et avec quatre types de structure différentes, de même que l'influence des différentes celluloses sur les propriétés thermiques et mécaniques a été étudiée.
- ✚ L'influence de la charge minérale de type des nanozéolithes dans l'aérogel bio-hybride sur la conductivité thermique et les propriétés mécaniques a fait l'objet d'une deuxième étude.
- ✚ Et enfin, les aérogels bio-hybrides à base de charge minérale de type de silice (silice pyrogénée et SBA15 (2D-hexagonal et sphérique)) et les aérogels bio-hybrides avec un système ternaire ont été mises en forme, leurs conductivités thermiques et propriétés mécaniques ont fait l'objet d'une dernière étude dans ce travail de thèse.

Les objectifs principaux de ce travail étaient la caractérisation physico-chimique de la zéolithe, la préparation de nanoparticules de cellulose issues du rachis du palmier dattier et leurs utilisation comme charge de renfort dans les nouveaux matériaux de type bio-aérogels et aérogels bio-hybrides.

Le premier objectif de la thèse a été atteint grâce à la mise en place d'un protocole expérimental permettant la préparation des nanofibrilles de cellulose oxydées par TEMPO NFCs et des nanocristaux de cellulose NCC de bonne qualité et de façon reproductible. Nous avons réussi à produire de façon reproductible des suspensions aqueuses stables et bien dispersées de nanocristaux issues du rachis du palmier dattier. Nous nous sommes intéressés aussi à la préparation de nanofibrilles de cellulose sélectivement oxydées en surface par TEMPO (NFC-2h et NFC-5min) issues du rachis du palmier dattier. Les nanorenforts de cellulose obtenus (nanocristaux et nanofibrilles de cellulose) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage MEB-FEG, par microscopie électronique en transmission (MET) et à force atomique (AFM).

Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) et à force atomique (AFM) montrent que les nanocristaux de cellulose sont présents sous forme de bâtonnets rigides avec un grand taux de cristallinité (> 90 %). La taille moyenne des whiskers de cellulose issus du rachis a été déterminée à partir des analyses MET et AFM. La longueur moyenne est égale à 270 nm avec une largeur moyenne égale à 7 nm. Le facteur de forme moyen est de 39.

L'effet du traitement de cisaillement sur les nanofibrilles de cellulose est bien montré par l'observation en microscopie électronique à balayage MEB-FEG et aussi par microscopie à force atomique AFM. Les nanofibrilles sont enchevêtrées entre elles mais certaines sont individualisées. Les NFC extrait après 5 min d'oxydation par TEMPO présentent des fibrilles de plus de 2  $\mu\text{m}$  de longueur et d'environ 40 nm de largeur et les fibrilles obtenues avec des temps d'oxydation plus élevés ont une plus faible largeur, c'est-à-dire inférieure à 20 nm et quelques centaines de nanomètres de longueur d'environ 300 nm.

Donc, les principales différences des nanofibrilles par rapport aux nanocristaux ou whiskers de cellulose résident tout d'abord dans leur morphologie. Les whiskers sont des bâtonnets rigides de cellulose tandis que les nanofibrilles sont des filaments souples. Par ailleurs, tandis que les nanocristaux sont constitués de cellulose pure, les nanofibrilles possèdent un faible pourcentage d'hémicellulose résiduelles en surface. En fin, tandis que les nanocristaux présentent un taux de cristallinité qui dépasse 90%, les NFCs ont des taux de cristallinité inférieurs à 62%.

D'autre part, Nous avons également utilisé l'analyse de la diffraction des rayons x (DRX) pour la caractérisation de la zéolithe et confirmé la présence de cristallinité dans le matériau étudié. Les zéolithes sont des substances inorganiques cristallines structurellement

complexes et se présentent sous la forme de particules cubiques individuelles de diamètre moyen d'environ 1  $\mu\text{m}$ , alors que le diamètre des nanozéolithes stabilisées par le PEG (Mn=1000) est entre 150 nm à 350 nm, en plus les zéolithes possèdent un potentiel zêta négatif (-34 mV pour un pH de 6,26) inférieur à -30 mV, suffisamment élevé pour éviter l'agrégation de particules et stabiliser leur suspension.

Le deuxième objectif a également été atteint de façon satisfaisante. Des bio- aérogels à base de différentes celluloses ont été préparés. Il s'est avéré qu'une structuration multi-échelles de ces différentes celluloses favorise la création de méso et/ou nanoporosités au détriment de la macroporosité, celle-ci limitant le confinement de l'air dans le bio-aérogel par effet de Knüdsen. Ainsi, par le mélange contrôlé de nanoparticules de cellulose comme des fibres courtes et de cellulose seule comme des fibres longues, il est possible d'obtenir une structuration relativement fine. Cette diminution de la taille des pores par des nanoparticules de cellulose se traduit par une diminution de la conductivité thermique et une augmentation du module de compression.

Des mesures de comportement mécanique ont été effectuées sur l'ensemble des matériaux synthétisés en utilisant un système de compression uni-axiale à grandes déformations. On a pu constater que les bio-aérogels de formulation PBPD/NFC-2h présentent une valeur du module plus élevée et une meilleure contrainte au seuil, par conséquent une rigidité assez importante par rapport à ceux sans ou avec ajout de nanoparticules de cellulose de type de NCC et NFC-5min. Cependant, cette amélioration au niveau des propriétés mécaniques conduit à des valeurs faibles de conductivité thermique ( $\sim 22 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Le troisième objectif a lui aussi été atteint. Des aérogels bio-hybrides à base de différentes celluloses extraites du rachis du palmier dattier sous forme de suspension aqueuse et de charges minérales ont été mis en œuvre par mélange/évaporation (lyophilisation). Dans les chapitres 4 et 5, nous avons présenté les résultats de la caractérisation de ces nouveaux matériaux bio-hybrides.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés aux aérogels bio-hybrides renforcés par des charges minérales. Nous avons montré que les nanoparticules minérales semblaient être distribuées uniformément dans les différentes celluloses.

Nous avons examiné les propriétés mécaniques en compression uni-axiale des aérogels bio-hybrides obtenus par la méthode de mélange mécanique. Les échantillons carrés ont été sollicités en compression jusqu'à 70% de déformation avec une vitesse de

déplacement de  $0,04 \text{ mm.s}^{-1}$ . Leur comportement en compression est caractéristique des matériaux cellulaires. Les courbes contrainte-déformation sont caractérisées par une région élastique aux faibles déformations, suivie d'un long plateau quasi horizontal correspondant à l'effondrement progressif des cellules et enfin une montée abrupte de la contrainte qui correspond à la densification du matériau due au contact des parois cellulaires. A partir des courbes de compression, nous avons déterminé les principales caractéristiques mécaniques comme le module de compression, la contrainte et la déformation au seuil. Les aérogels bio-hybrides ont un comportement élastique sur une plage relativement large. Cela permet à l'aérogel de reprendre sa forme lorsqu'on appuie dessus à la main. Par contre lors qu'on sort du domaine d'élasticité, le matériau se déforme de manière irréversible, aucune recouvrance du matériau n'a été observée après compression, mais en général se sont des matériaux viscoélastiques grâce à la combinaison de la rigidité du matériau inorganique de nanozéolithes et l'élasticité des chaînes polymères organiques de différentes celluloses.

Nous avons remarqué que les nanocristaux de cellulose NCC chargés avec 4% de nanozéolithes ont un effet de renfort ( $K_{\text{moy}}=155 \text{ kPa}$ ) beaucoup plus important que les nanofibrilles de cellulose NFCs ( $K_{\text{moy}}=110 \text{ kPa}$ ) et la cellulose PBPD ( $K_{\text{moy}}=116 \text{ kPa}$ ) dans les aérogels bio-hybrides étudiés.

Cette évolution est due à la présence de nanozéolithes qui améliorent mieux l'organisation d'un réseau percolant rigide entre les nanocristaux de cellulose, permet à ceux-ci de renforcer de manière plus efficace l'aérogel bio-hybride. Par contre, la possibilité d'enchevêtrements entre les nanofibrilles contrairement aux nanocristaux de cellulose conduit à l'obtention d'un module moins important.

Concernant les propriétés thermiques des aérogels bio-hybrides à base de nanozéolithes, la formulation NFC2h/NAz-10% possède la valeur de la conductivité thermique la plus faible  $18 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  inférieure à celle de l'air ( $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ce qui en fait le meilleur super-isolant thermique existant et la conductivité thermique de l'aérogel bio-hybride à base de NCC est égale à  $27 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la formulation NCC/NAz-10%. Les différences dans leur morphologie permettent d'expliquer les différences de comportement entre les deux types de nanoparticules cellulosiques (NCC et NFCs). Notamment, l'oxydation de la surface de cellulose par TEMPO permet d'augmenter le caractère hydrophile des nanoparticules et d'augmenter la compatibilité avec la charge. Cette augmentation de la compatibilité se traduit par une diminution de la porosité et de la conductivité thermique.

Pour les autres systèmes bio-hybrides, le réseau nanostructuré NFC-2h montre les meilleures propriétés d'isolation et les particules de nanozéolithes et de silice pyrogénée ayant un effet d'isolation beaucoup plus important que les particules de SBA-15 (2D-hexagonal et sphérique) à l'échelle nanométrique. Pour les propriétés mécaniques, les nanofibrilles de cellulose NFC-2h ont un effet de renfort beaucoup plus important que les charges minérales.

Des isothermes de la reprise d'eau effectués sur les aérogels bio-hybrides à base de cellulose et nanozéolithes/ou SBA15 (2D-hexagonal), reflètent un caractère hydrophile, confirmé par une légère augmentation du pourcentage massique d'eau adsorbée durant le premier mois. Ce caractère hydrophile des aérogels bio-hybrides contribue directement à la baisse de la conductivité thermique, par conséquent la performance d'isolation thermique chute considérablement.

Pour conclure, il apparaît que le cahier de charge fixé au départ dans ce travail de thèse a bien été respecté en termes de conductivité thermique et de masse volumique, avec un matériau sous forme de bio-aérogel présentant une conductivité thermique autour de  $22 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec une masse volumique de  $40 \text{ kg.m}^{-3}$  (classé comme super-isolant thermique), ou sous forme d'aérogel bio-hybride avec une conductivité thermique de  $18 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , et une masse volumique de  $40 \text{ kg.m}^{-3}$  (classé comme le meilleur super-isolant).

Des différences de comportements ont été observées entre les bio-aérogels et les aérogels bio-hybrides préparés à partir de différentes celluloses avec ou sans charge minérale. Bien qu'abondamment étudiées séparément dans la littérature, très peu d'études comparatives entre ces deux types de matériaux (bio-aérogels et aérogels bio-hybrides) ont été reportés. Il nous est donc apparu intéressant de comparer les propriétés obtenues à partir de ces deux types des aérogels préparées à partir de la même source (cellulose). Les différences de comportement ont été expliquées à partir des spécificités de chaque type de nanocharge que ce soit cellulosique ou minérale. Les nanocristaux de cellulose ou whiskers sont des bâtonnets rigides de cellulose tandis que les nanofibrilles sont des filaments souples et les charges minérales sont des substances inorganiques poreuses structurellement complexes.

Ce travail a ouvert de nombreuses portes. De ce fait, les perspectives de poursuite de cette étude sont nombreuses.

Dans le cadre de ce travail, nous avons essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des aérogels bio-hybrides à base de NFC-2h en utilisant trois sortes de charges minérales

(silice pyrogénée et SBA-15 (2D-hexagonal et sphérique)), cependant ces propriétés sont dégradées surtout pour la silice de type SBA-15, mais leurs propriétés thermiques sont convaincantes autour de  $28 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Il sera intéressant d'essayer une mise en forme par l'utilisation d'autres types de charges minérales dans le réseau nanostructuré NFC-2h, et de travailler un bon compromis entre les propriétés mécaniques et thermiques. L'aérogel bio-hybride étant un tout nouveau matériau, de nombreux points notamment les liens structures - propriétés restent à approfondir.

En ce qui concerne le renforcement du bio-aérogel par des nanoparticules cellulosiques issues du rachis du palmier dattier, il serait intéressant d'explorer l'influence du vieillissement sur les propriétés de ces matériaux. En effet, l'aérogel est un matériau sensible au phénomène de vieillissement et on peut s'attendre à un effet de la nanocharge et de la nature de celle-ci. L'étude et la compréhension des interactions pouvant s'établir entre les différentes celluloses et la charge minérale mériteraient d'être approfondies.

Enfin, nous citons comme avantage des différentes celluloses leur biodégradabilité. Il semblerait donc utile d'étudier la biodégradabilité de ces nouveaux matériaux.

