N° d'ordre : 4435

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Claire FORGACZ

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

ELABORATION DE MATERIAUX POREUX A PARTIR DE SOUS-PRODUITS DE LA BIOMASSE PAR POLYMERISATION D'EMULSIONS CONCENTREES

Soutenue le : 09 Décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. CELZARD, Alain	Professeur à l'Université Henry Poincaré-Nancy I	Rapporteur
M. BELGACEM, M. Naceur	Professeur à l'INP Grenoble	Rapporteur
M. BACKOV, Rénal	Professeur à l'Université Bordeaux I	Président du jury
M. LE GUER, Yves	Maître de conférences à l'IUT de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
M. GRELIER, Stéphane	Professeur à l'Université Bordeaux I	Examinateur
M. DELEUZE, Hervé	Maître de conférences à l'Université Bordeaux I	Directeur de thèse

Remerciements

Mes trois années de doctorats se sont déroulées au sein du groupe Chimie Moléculaire et Matériaux de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université Bordeaux I sous la direction du Dr. Hervé Deleuze, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I. Je voudrais tout d'abord le remercier pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans son équipe. Son attention permanente pour mes travaux m'a permis d'apprendre et d'évoluer dans ma pensée scientifique tout au long de ces trois années. J'ai d'autre part eu l'opportunité d'être impliquée dans les choix d'orientation du projet de recherche à travers un échange enrichissant.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du jury de thèse qui ont donné de leur temps pour examiner mon mémoire et apporter un regard pertinent sur mon travail. Je remercie donc Monsieur Stéphane Grelier, Professeur à l'Université Bordeaux I, pour avoir accepté la présidence de ce jury ainsi que Monsieur Alain Celzard, Professeur à l'Université Henry Poincaré-Nancy I, et Mohamed Naceur Belgacem, Professeur à l'INP de Grenoble, pour avoir accepté d'être rapporteurs. Je voudrais particulièrement remercier Monsieur Rénal Backov, Professeur à l'Université Bordeaux I, en tant que président du jury ainsi que pour son aide lors de la correction de ce rapport. J'associe également à ces remerciements, Monsieur Yves Le Guer, Maître de Conférences à l'IUT des Pays de l'Adour, pour sa contribution à ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Marc Birot, Chargé de recherche, pour son aide et sa disponibilité dans ma formation aux techniques d'analyses ainsi que pour ces conseils avisés tout au long de mes travaux de recherche. Madame Odile Babot a également été d'une aide précieuse en ce qui concerne les différentes analyses employées dans ce projet.

Une collaboration avec l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) et l'équipe de recherche en Sciences de l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique (SIAME) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour a permis d'apporter une ouverture complémentaire à mes travaux. Je remercie Monsieur Bruno Grassl, directeur de recherche à l'IPREM, et Monsieur Yves Le Guer, Maître de Conférences à l'IUT des Pays de l'Adour, de m'avoir accueillie lors de deux séjours à Pau ainsi que Monsieur Sylvain Caubet, doctorant à l'IPREM pour sa collaboration durant ces séjours.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de l'institut des Sciences moléculaires qui m'ont apporté leur soutient tout au long de ces trois années que se soit au niveau scientifique, administratif ou social. En particulier, je voudrais remercier les membres du groupes Chimie Moléculaire et Matériaux, actuels ou anciens, qui ont partagé mon quotidien au laboratoire.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutient et leurs encouragements qui m'ont permis de dépasser les moments difficiles et d'apprécier les moments heureux. Leur aide a été primordiale durant ces années de thèse, mais également tout au long du parcours qui m'a menée à ce projet.

Sommaire

REMERCIEMENTS **3**

SOMMAIRE **1**

INTRODUCTION **5**

CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ÉTUDE **9**

I. LES POLYMÈRES ORGANIQUES MACROPOREUX 10

1) Description géométrique d'un milieu poreux *10*

2) Méthodes de synthèses des polymères organiques macroporeux *11*

II. OBTENTION DE MATÉRIAUX ORGANIQUES MACROPOREUX SELON LA MÉTHODOLOGIE POLYHIPE 15

1) Généralités sur les émulsions *15*

2) Synthèse des matériaux poreux à partir d'une émulsion stable *19*

3) Synthèse de matériaux à porosité hiérarchisée à partir de matériaux de type polyHIPE *26*

4) Conclusion sur la présentation des polymères macroporeux issus d'une émulsion concentrée *28*

III. PRÉSENTATION DE LA LIQUEUR NOIRE KRAFT EN TANT QUE SOURCE DE BIOPOLYMÈRES 29

1) Composition de la liqueur noire Kraft *30*

2) Propriétés physico-chimiques de la liqueur noire Kraft *35*

3) Valorisation de la matière organique contenue dans la liqueur noire *36*

IV. CONCLUSION 40

CHAPITRE II : MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX POREUX DE TYPE POLYHIPE À PARTIR DE LIQUEUR NOIRE INDUSTRIELLE. **41**

I. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA LIQUEUR NOIRE KRAFT EMPLOYÉE 41

1) Composition massique globale *41*

2) Teneur en groupes hydroxyles de la lignine extraite par précipitation acide *44*

II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA LIQUEUR NOIRE EN FONCTION DE SA CONCENTRATION EN MATIÈRE SÈCHE 47

1) Comportement rhéologique *47*

2) Comportement physique de la liqueur noire en tant que solution de polymères *49*

III. DÉTERMINATION D'UNE FORMULATION DE L'ÉMULSION ADAPTÉE AUX PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA LIQUEUR NOIRE EMPLOYÉE 52

1) Phase dispersée *53*

2) Agent tensioactif *54*

3) Agent réticulant *55*

4) Formulation de référence *57*

IV. MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX POREUX À PARTIR DE LA FORMULATION DE RÉFÉRENCE 58

1) Système d'émulsification *58*

2) Mise en œuvre de la réaction de réticulation de la liqueur noire par l'épichlorhydrine *60*

3) Extraction des porogènes contenus dans les monolithes réticulés *60*

V. CONCLUSION 61

CHAPITRE III : EVALUATION DES POSSIBILITÉS DE CONTRÔLE DE LA MORPHOLOGIE FINALE DES MATÉRIAUX ISSUS D'UNE ÉMULSION LIQUEUR NOIRE / HUILE DE RICIN / CREMOPHOR EL 63

I. MÉTHODOLOGIE DÉVELOPPÉE POUR CARACTÉRISER LA MORPHOLOGIE DES MATÉRIAUX OBTENUS DANS LE CADRE DE CETTE ÉTUDE 63

1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB) *64*

2) Porosimétrie par intrusion de mercure *65*

II. TENDANCES OBSERVÉES SUR LA MORPHOLOGIE DES MATÉRIAUX OBTENUS EN FAISANT VARIER UN PARAMÈTRE D'ÉMULSIFICATION PAR RAPPORT À LA FORMULATION DE RÉFÉRENCE 67

1) Influence de la fraction volumique de phase dispersée, Φ *67*

2) Influence de la nature et de la proportion de tensioactif *73*

3) Influence du temps de cisaillement *79*

III. UTILISATION D'UN SYSTÈME D'ÉMULSIFICATION OUVERT DÉVELOPPÉ POUR DES ÉMULSIONS VISQUEUSES 83

1) Description du système d'émulsification *83*

2) Synthèse de matériaux poreux à partir d'émulsions contenant différentes fractions volumiques de phase dispersée, Φ *84*

3) Caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus *85*

IV. CONCLUSION 88

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATÉRIAUX OBTENUS GRÂCE À LA MÉTHODE D'ÉMULSIFICATION OPTIMISÉE ET TRAITEMENTS COMPLÉMENTAIRES POSSIBLES 89

I. CARACTÉRISTIQUES MORPHOLOGIQUES DES MATÉRIAUX OBTENUS GRÂCE À LA MÉTHODE D'ÉMULSIFICATION OPTIMISÉE 89

1) Synthèse des matériaux *89*

2) Retraits volumiques observés lors de l'extraction et du séchage des monolithes *90*

3) Caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus *91*

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATÉRIAUX OBTENUS 93

1) Détermination de la résistance mécanique en compression *94*

2) Détermination de la densité apparente et de la densité du squelette des matériaux *95*

3) Analyse thermogravimétrique sous air des matériaux *96*

III. ESSAIS PRÉLIMINAIRES SUR L'ACTIVATION DES MATÉRIAUX 97

1) Synthèse des charbons actifs *97*

2) Analyse d'adsorption d'azote *98*

IV. INFLUENCE DU CYCLE DE LAVAGE APPLIQUÉ SUR LA STRUCTURE FINALE DES MATÉRIAUX 101

1) Synthèse des matériaux *101*

2) Bilans massique et volumique *102*

3) Observation qualitative de la structure interne des matériaux 104
4) Caractéristiques morphologiques des matériaux 105
V. CONCLUSION 106
CONCLUSION GÉNÉRALE 109
PARTIE EXPÉRIMENTALE 113
BIBLIOGRAPHIE 127

Introduction

La synthèse de matériaux monolithiques poreux possédant des caractéristiques morphologiques et des propriétés physico-chimiques adaptées à leur domaine d'application est un thème de recherche important [1]. Ces caractéristiques requises peuvent être très différentes d'une application à l'autre, voir même opposées. Par exemple, pour une utilisation de ces matériaux dans le domaine de la filtration ou de la chimie supportée une microporosité importante est recherchée afin d'obtenir une surface spécifique élevée. Au contraire, pour un emploi de ces matériaux poreux en tant que supports de culture cellulaire les pores présents doivent être suffisamment grands pour permettre le transport de cellules. Les polymères constituants le matériau doivent en outre être biocompatibles et biodégradables. Parmi les méthodes pouvant être employées pour générer de la porosité au sein d'une matrice polymérique, la méthode de la polymérisation d'émulsion concentrée permettant de synthétiser des matériaux appelés polyHIPEs, a connu un grand intérêt ces dernières années. Le contrôle des paramètres de l'émulsion permet de moduler efficacement la morphologie des matériaux obtenus. La grande diversité des monomères et des fonctionnalisations applicables avec cette méthode de synthèse permet d'utiliser des polyHIPEs dans des applications très variées.

La majorité des travaux de recherche sur les polyHIPEs concernent des monomères issus de ressources pétrolières. Mais, la raréfaction de ces ressources entraine une hausse des coûts de production ce qui provoque une augmentation des travaux concernant la diversification des sources de produits chimiques. Dans le domaine des polyHIPEs, l'utilisation de polymères issus de la biomasse a été envisagée pour des applications biomédicales, mais des modifications chimiques de ces polymères sont nécessaires [2]. L'idée de base de nos travaux de recherche est d'utiliser les polymères issus du bois contenus dans les liqueurs résiduelles des usines papetières en tant que précurseurs de matériaux poreux de type polyHIPE.

La fin du XX^{ième} siècle correspond d'autre part à une prise de conscience des problèmes écologiques que pose notre industrie chimique. Depuis une vingtaine d'années, l'impact des procédés industriels sur l'environnement est une préoccupation majeure pour les gouvernements européens et de nombreuses normes ont vu le jour, comme les normes ISO9001 ou ISO14001. Le traitement des effluents industriels est devenu une priorité pour les industriels qui ont investi dans des procédés couteux de retraitement. L'utilisation de certains sous-produits industriels, comme les liqueurs papetières, en tant que matière première d'un autre procédé permettrait de réduire l'impact environnemental des usines chimiques tout en créant un nouveau marché pour les industriels.

Cette prise de conscience environnementale récente des pays européens est à l'origine de principes de conception des procédés industriels plus respectueux de l'environnement résumés par le concept de *Chimie verte* [3]. Ce concept basé sur 12 principes prône l'utilisation de ressources renouvelables et moins dangereuses pour l'environnement, mais également les économies d'atome et énergétique des procédés. Dans notre étude, des choix dans la formulation de l'émulsion ont été réalisés afin de privilégier des composés d'origine naturelle. L'idée directrice guidant nos travaux est donc la valorisation directe d'un sous-produit de l'industrie papetière qui contient des polymères naturels dans un procédé d'émulsification utilisant également des composés renouvelables.

Les polymères naturels utilisés dans nos travaux en tant que précurseurs de matériaux polyHIPEs peuvent être directement extraits du bois, mais les liqueurs résiduelles des procédés papetiers sont la source industrielle la plus importante à l'heure actuelle. Ces liqueurs sont appelées *liqueurs noires* dans le domaine de la papèterie en raison de leur couleur. Ces effluents aqueux contiennent de la matière organique issue du bois et de la matière minérale issue du procédé papetier. Actuellement, ces liqueurs noires sont majoritairement brulées sur le site de l'usine ce qui permet de régénérer une partie des produits chimiques nécessaires à la dégradation du bois [4]. Les polymères qu'elles contiennent peuvent pourtant être valorisés dans le domaine des matériaux. Après extraction des liqueurs noires, ils servent principalement de substituants aux polyols d'origine pétrolière dans la synthèse de résines phénol-formaldéhyde ou de polyuréthanes. Pour la première fois, les propriétés physico-chimiques de la liqueur noire industrielle permettent d'envisager sa mise en œuvre directe dans un procédé d'émulsification. L'élimination des étapes d'extraction

et/ou de modification des polymères avant émulsification devrait réduire l'impact environnemental du procédé. Mais la composition de la liqueur noire varie selon son origine ce qui peut avoir une influence importante sur ces propriétés physico-chimiques. Des analyses préliminaires sont donc nécessaires avant de mettre en œuvre la liqueur noire dans le procédé de synthèse des matériaux poreux.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré au contexte de l'étude, d'une part du point de vue de la synthèse de matériaux poreux par polymérisation d'émulsions concentrées, et d'autre part du point de vue des propriétés de la liqueur noire ainsi que des voies de valorisation possibles pour les polymères qu'elle contient dans le domaine des matériaux polymériques. La méthode de synthèse des matériaux poreux, qui a été établie à partir de l'analyse physico-chimique réalisée sur la liqueur noire Kraft employée dans nos travaux, sera ensuite exposée. Les résultats d'une étude concernant l'influence de paramètres d'émulsification sur la structure finale des matériaux obtenus seront donnés dans un troisième chapitre, après avoir présenté la méthodologie de travail développée pour cette étude. Le chapitre IV sera dédié aux caractérisations physico-chimiques réalisées pour les matériaux les plus performants obtenus dans le cadre de cette étude. A partir de ces résultats, différents traitements complémentaires ont été envisagés afin d'améliorer les propriétés des matériaux en vue d'applications potentielles.

Chapitre I : Contexte de l'étude

Les polymères organiques poreux sont des matériaux susceptibles de contenir un fluide dispersé dans une matrice polymérique. Si ce fluide est de l'air on parle de porosité à l'état sec et s'il s'agit d'un solvant et que la porosité disparait à l'état sec, on parle de gels. Selon la méthode utilisée pour générer la porosité, on peut obtenir des matériaux constitués de différents types de porosité, ouverte ou fermée, et différentes tailles de pores, de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres [5]. Les polymères organiques macroporeux sont une famille de matériaux ayant des applications très diverses : supports de catalyseur [6], charbons actifs [7], électrodes de carbone [8], supports chromatographiques [9], adsorbants d'hydrogène [10], supports de culture cellulaire [11]. Parmi les méthodes de synthèse existantes, la polymérisation d'émulsion concentrée a connue un grand intérêt car elle permet d'obtenir des matériaux très poreux et qui possèdent une porosité ouverte bien définie. Actuellement, ces matériaux sont majoritairement synthétisés à partir de monomères organiques d'origine fossile, styrènes/DVB, méthacrylates [12], même si quelques exemples récents de matériaux à base de polymères naturels existent. L'emploi de gélatine, de chitine, d'amidon ou de cellulose, seuls ou mélangés à des monomères courants, a été rapporté [13]. Ces matériaux ont été utilisés comme support pour immobiliser des enzymes ou faire de la culture cellulaire.

Le but de ce projet est de préparer des matériaux poreux par polymérisation d'émulsions concentrées à partir des liqueurs résiduelles des usines papetières Kraft, appelées *liqueurs noires Kraft*. Ces liqueurs résiduelles contiennent une fraction importante de polymères issus du bois qui sont actuellement peu valorisés, comme la lignine qui est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose. Notre objectif est donc de diversifier les sources de polymères organiques utilisées dans le domaine de la synthèse de polymères poreux tout en valorisant le principal sous-produit de l'industrie papetière.

I. Les polymères organiques macroporeux

D'une manière générale, la génération de porosité au sein d'un réseau polymérique est basée sur le mélange intime de deux phases non miscibles. La première phase, la *phase continue*, est généralement liquide car il s'agit d'une solution contenant un ou plusieurs monomère(s) organique(s) plurifonctionnel(s) qui permettent de créer un réseau tridimensionnel lors de leur polymérisation. La deuxième phase, le *porogène*, peut être solide, liquide ou gazeuse. Elle est dispersée au sein de la phase continue et agit comme un 'moule' durant l'étape de polymérisation. Son élimination entraine ensuite la formation d'un réseau poreux. Les polymères organiques poreux obtenus peuvent êtres classés selon des critères morphologiques ou selon la méthode employée pour les synthétiser [14].

1) Description géométrique d'un milieu poreux

D'une manière générale, un matériau organique poreux est un système biphasique constitué d'une phase polymérique solide de volume V_s, dans laquelle une phase gazeuse est dispersée grâce à un réseau poreux de volume V_p. Ces matériaux sont définis par leur fraction volumique en pore ou porosité (Φ) définie telle que : $\Phi = V_p / (V_p + V_s)$. Une augmentation de la porosité du matériau entraine une diminution de sa densité relative (ρ), définie comme : $\rho = 1-\Phi = \rho_a/\rho_S$ (avec ρ_a, la densité apparente du matériau et ρ_S, la densité propre à la phase solide) [15].

La géométrie interne de ces matériaux influence leurs propriétés de transport de matière. La topologie, ou comment sont distribués et connectés les pores au sein du réseau, est une caractéristique importante. Une porosité ouverte ou connectée participe au transport de matière, mais le caractère sinueux des chemins de passage à travers le réseau poreux peut diminuer la perméabilité des matériaux. Une porosité fermée peut être recherchée pour des applications en tant que matériau de structure car elle confère au matériau des propriétés de résistance, de légèreté et d'étanchéité. D'autre part, les caractéristiques dimensionnelles relatives à la taille des pores déterminent les mécanismes impliqués lors de ce transfert de matière [16]. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), trois catégories de pores peuvent être distinguées [17]:

- les *macropores* dont la taille est supérieure à 50 nm, permettent un *écoulement* du fluide, c'est-à-dire sa mise en convection dans les pores sous l'effet d'un gradient de pression.

- les *micropores* dont la taille est inférieure à 2 nm, engendre un phénomène de *diffusion* provoqué par l'adsorption de solutés contenus dans le fluide circulant en milieu confiné. La présence de micropores permet de générée une surface spécifique importante au sein du matériau. Cette grandeur caractéristique est définie comme l'aire d'interface entre les domaines solides et poreux par unité de volume.

- les *mésopores* dont la taille est comprise entre 2 nm et 50 nm, sont soumises à un mode de transport intermédiaire, appelé *dispersion*, qui décrit le mouvement d'un soluté qui diffuse dans un liquide porteur en écoulement.

Certaines applications des matériaux organiques poreux, en particulier dans le domaine de la chimie supportée, nécessitent l'emploi de matériaux à porosité hiérarchisée afin de combiner les différents modes de transport de matière, c'est-à-dire des matériaux possédant différents types de pores au sens défini par l'IUPAC. Cette hiérarchie peut être obtenue lors de la synthèse des matériaux poreux par ajout d'un agent structurant (tensioactifs, polymères, colloïdes), ou d'un porogène, dans la phase continue contenant les monomères. Des matériaux organiques macroporeux peuvent également être activés à haute température en présence d'un agent oxydant afin d'accéder à des charbons actifs macrostructurés [18].

2) Méthodes de synthèses des polymères organiques macroporeux

Il existe trois grandes méthodes d'obtention de polymères organiques macroporeux qui se différencient par la nature du porogène utilisé. La porosité peut être générée par l'expansion d'un gaz, par un phénomène de séparation de phase ou par une polymérisation en présence d'un 'template' (que l'on peut traduire par 'moule') qui sera extrait après l'étape de polymérisation.

a) Matériaux poreux obtenu par expansion d'un gaz

La méthode dite d'expansion d'un gaz implique la mise en œuvre d'un porogène gazeux durant l'étape de polymérisation [19]. Ce dégagement gazeux peut être soit induit par la réaction de polymérisation elle-même soit généré pat la décomposition ou la vaporisation d'un additif. Cette méthode conduit à des mousses de faible densité possédant des porosités ouvertes (éponges, mousses souples) ou fermées. Le dégagement gazeux n'est pas facilement contrôlable ce qui implique une distribution de taille des pores très large (Figure 1).

Les additifs générateurs de mousse peuvent être des agents chimiques ou physiques. Les agents chimiques sont des composés qui produisent un gaz par réaction chimique entre plusieurs composés ou par décomposition thermique. Les agents physiques sont des substances qui peuvent passer d'un état liquide à un état gazeux soit par réduction de la pression, soit par augmentation de température. Cette élévation de température peut être induite par une source extérieure ou par une réaction exothermique.

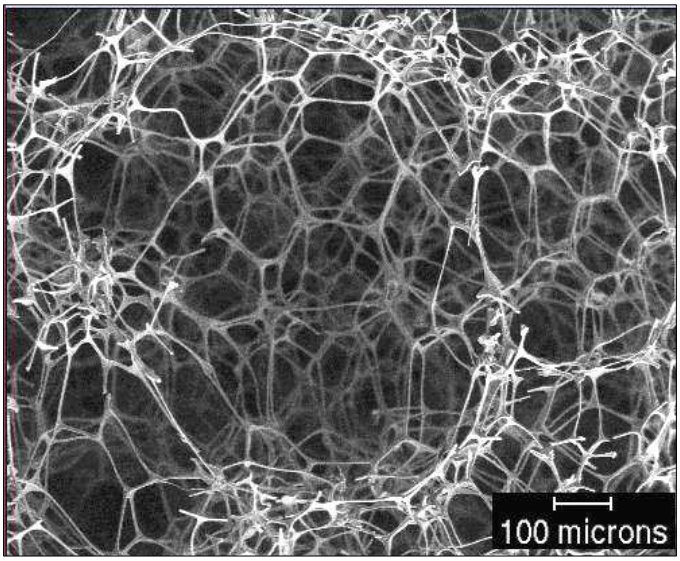


Figure 1 : Micrographie d'une Mousse de mélamine [20]

b) Matériaux poreux obtenus par séparation de phase

Le phénomène de *Séparation de phase* implique la génération de deux phases non miscibles, une phase riche en polymère et une phase riche en porogène, à partir d'une seule phase contenant des polymères dissous dans un solvant [21]. Cette séparation peut être induite par des phénomènes physiques comme la température ou par la réaction de réticulation. Au cours de la réaction, des nodules de matière se forment et deviennent de moins en moins solubles dans le solvant. Ces nodules sphériques s'agglomèrent et forment des agglomérats appelés *microsphères*. Les matériaux obtenus possèdent des pores dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm suivant la compatibilité entre les monomères et le porogène (Figure 2).

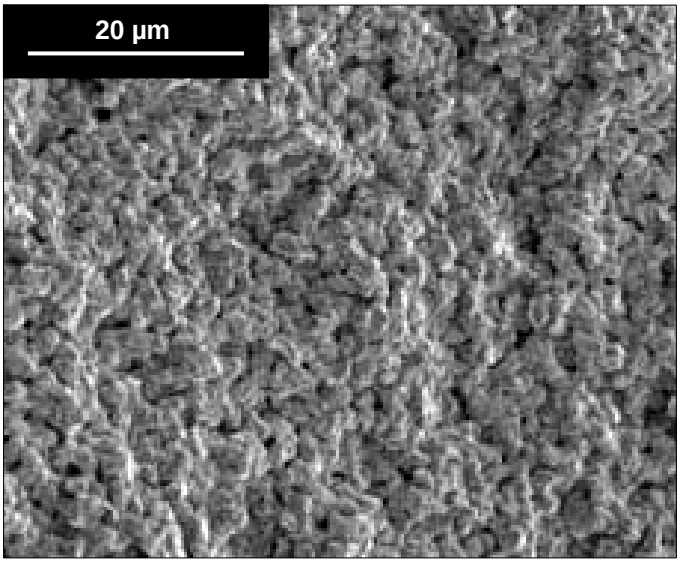


Figure 2 : Structure interne de matériaux poreux obtenus grâce à un phénomène de séparation de phase durant la polymérisation de mélanges de polyesters insaturés et de styrène [22]

c) Matériaux obtenus par polymérisation par 'template'

Le principe général de cette méthode est de réaliser une réplique d'une structure existante en utilisant une phase dispersée solide ou liquide comme moule durant l'étape de réticulation. La destruction de ce porogène permet de générer ensuite de la porosité au sein du matériau obtenu. Ces templates peuvent être des particules colloïdales de silice ou de latex qui sont compactées et imprégnées avec la solution polymérique [23]. Ils peuvent également être

liquides comme dans le cas d'une *polymérisation d'émulsions concentrées*. Au début des années 80, la société Unilever a proposé une méthode de synthèse de matériaux cellulaires macroporeux et interconnectés par copolymérisation de styrène et de divinylbenzène (DVB), appelée *méthodologie polyHIPE* (High Internal Phase Emulsion) [24]. Cette méthode consiste à disperser une phase liquide non miscible dans une phase continue polymérisable en présence d'un agent stabilisant, le *tensioactif* [25]. La phase interne laisse place à des cavités sphériques, appelée *vides*, après son élimination. La polymérisation de la phase continue de l'émulsion génère des pores, appelées *connexions*, qui permettent de créer une porosité ouverte (Figure 3). Les caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus, comme la distribution de tailles des vides ainsi que le nombre et la taille des connexions, peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres de l'émulsion : temps de cisaillement, nature et quantité de phase dispersée, nature et quantité d'agent tensioactif.

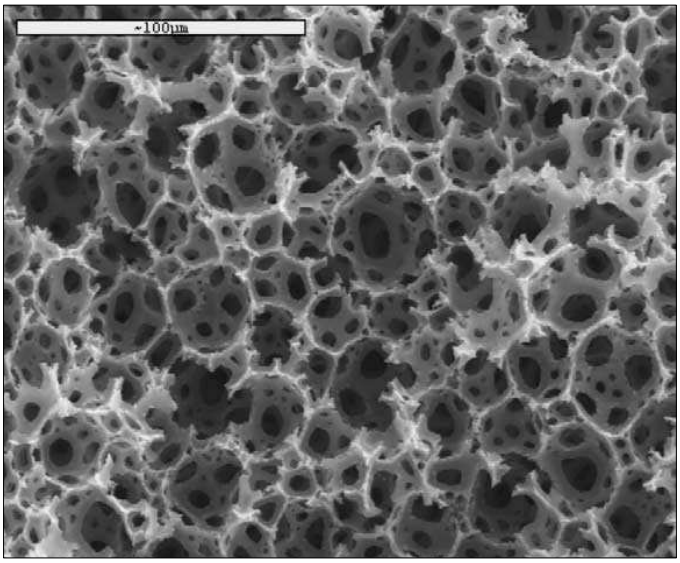


Figure 3 Structure interne de matériaux obtenus par polymérisation d'émulsion concentrées à partir de mélanges styrène / divinylbenzène [26]

.

II. Obtention de matériaux organiques macroporeux selon la méthodologie polyHIPE

L'effluent industriel que nous désirons valoriser dans ce projet, la liqueur noire Kraft, est une solution aqueuse contenant une fraction importante de polymères issus du bois. La méthodologie polyHIPE pourra donc être appliquée si on utilise une huile, hydrocarbures ou huiles végétales hydrophobes, comme phase dispersée en présence d'un agent tensioactif hydrophile. La partie suivante sera consacrée à des généralités concernant la formulation des émulsions et leurs conditions de stabilité. Par la suite, le contrôle de la morphologie des matériaux à partir du contrôle des paramètres de l'émulsion sera exposé. Les différents types de matériaux pouvant être synthétisés selon la méthodologie polyHIPE seront enfin présentés.

1) Généralités sur les émulsions

a) Principe d'une émulsion

Une émulsion est un système hétérogène métastable dans lequel un liquide est dispersé sous forme de fines gouttelettes, appelé phase *dispersée* ou *interne*, dans un autre liquide non miscible, appelé phase *continue* ou *externe*. L'un des liquides est de l'eau, ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide insoluble dans l'eau, appelé *huile*. On distingue deux types d'émulsions : *huile-dans-eau* ou *directe* si l'huile est dispersée dans la phase aqueuse et *eau-dans-huile* ou *inverse* dans le cas contraire [27]. Dans le domaine des matériaux poreux, les émulsions sont utilisées pour générer de la porosité au sein d'une matrice polymérique. La nature de la phase continue est déterminée par la solubilité des polymères ce qui réduit les formulations possibles. Des principes généraux permettent de choisir le système phase dispersée / phase continue / tensioactif le plus performant, mais seule l'expérience permet de choisir définitivement une formulation.

Le paramètre permettant de définir la concentration d'une émulsion est la fraction volumique de phase interne, Φ, définie comme $\Phi = V_{PD} / (V_{PD} + V_{PC})$ avec V_{PD} : Volume de phase dispersée et V_{PC} : Volume de phase continue [28]. Une augmentation de Φ entraine une augmentation de la porosité totale et de la connectivité des matériaux obtenus à partir de ces émulsions. La formation d'un film fin de phase continue autour de gouttelettes de phase dispersée compactées, favorise les phénomènes de rupture du réseau polymérique durant l'étape de polymérisation (Figure 4).

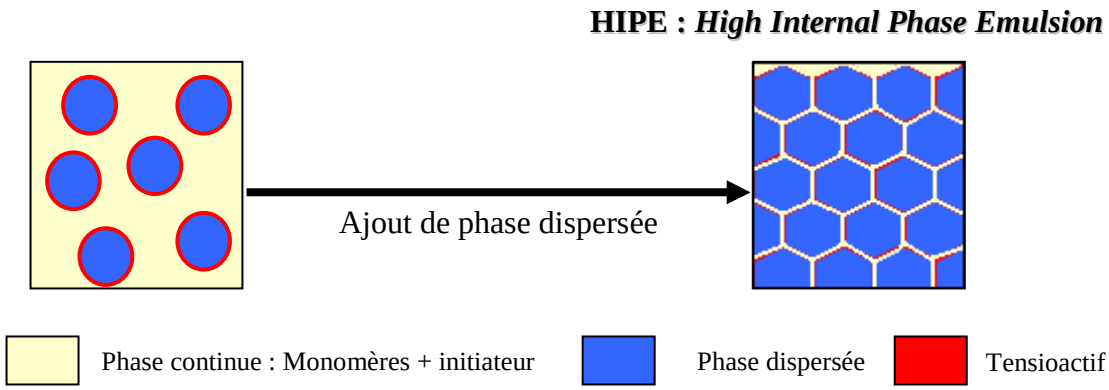


Figure 4 : Schéma de principe représentant la structure interne d'un HIPE

Une émulsion est par définition un système thermodynamiquement instable. Sa formation nécessite une grande force de cisaillement, obtenue en agitant vigoureusement les deux phases. Cependant, dès que cette agitation est interrompue, les deux liquides se séparent très rapidement afin de minimiser l'énergie de surface entre eux. L'utilisation d'un agent tensioactif est donc nécessaire pour diminuer la tension de surface entre les deux liquides et ainsi ralentir la cinétique de déstabilisation de l'émulsion. La différence de solubilité entre les deux phases a également une influence importante sur cette cinétique.

b) Choix de la phase dispersée

Une huile est par définition un liquide organique non miscible à l'eau. Quelle que soit l'huile utilisée, une fraction déterminée se solubilise dans l'eau jusqu'à atteindre un équilibre propre à chaque huile. Afin de comparer quantitativement le comportement des solvants, on peut définir une valeur numérique appelée *paramètre de solubilité*. Plusieurs théories ont été développées pour rendre compte de ce comportement. Parmi elles, la définition du paramètre de solubilité de Hildebrand est la plus simple puisque son expression est dérivée de la densité d'énergie cohésive entre les molécules qui constituent le liquide [29]. Cette grandeur découle de la mesure de l'énergie nécessaire à la vaporisation du liquide et correspond à la somme des interactions de Van der Waals assurant la cohésion du liquide. Lors du phénomène de solubilisation, les mêmes forces doivent être compensées. Une différence importante entre les paramètres de solubilité d'Hildebrand des deux phases en présence favorise la stabilité de l'émulsion dans le temps.

c) Agent tensioactif

Les agents tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une longue chaine carbonée, partie *hydrophobe*, et une fraction polaire, partie *hydrophile*. Elles se placent à la surface des gouttelettes de phase dispersées, la partie hydrophobe orientée vers la phase organique et la partie hydrophile vers la phase aqueuse. L'abaissement de la tension interfaciale entre les deux phases ainsi induit permet de retarder le retour à l'équilibre de l'émulsion [30]. Il existe deux grandes familles de tensioactifs différenciées par la nature de la partie hydrophile. Les *tensioactifs ioniques*, dont la partie hydrophile est ionique, peuvent être anionique, cationique ou zwitterionique selon la nature de la charge de la fraction polaire. La partie polaire des *tensioactifs non-ioniques* est constituée de groupes organiques possédant un fort caractère hydrophile. Ils peuvent être moléculaires comme les dérivés du sorbitan (SPAN®, TWEEN®) ou polymériques comme les copolymères triblocs de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de popylène), PEO-PPO-PEO (PLURONIC®).

D'une manière générale, le tensioactif doit être majoritairement soluble dans la phase continue du fait de sa courbure à la surface des gouttelettes de phase dispersée [31]. Ainsi, un tensioactif ayant un fort caractère hydrophile stabilisera préférentiellement une émulsion huile-dans-eau. Selon l'application souhaitée, les propriétés émulsifiantes du tensioactif, ou plus généralement, du mélange de tensioactifs utilisé devront être ajustées. Ainsi, pour chaque émulsion, l'optimisation de la formulation est longue et coûteuse étant donné le nombre important de tensioactifs commerciaux et de combinaisons possibles. Le système HLB, *Hydrophilic Lipophilic Balance*, a été développé afin de faciliter ce choix en permettant de prédire les propriétés émulsifiantes d'un tensioactif à partir des fractions massiques des groupes hydrophiles et lipophiles de cette molécule [32]. Le caractère hydrophobe d'un tensioactif diminue avec l'augmentation de la valeur de son HLB.

d) Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Lors de leur vieillissement, les émulsions tendent à réduire la surface de l'interface entre les deux phases afin de réduire leur énergie libre. La coalescence des gouttes de phase dispersée conduit à l'augmentation de leur diamètre et finalement à la séparation des deux phases [33]. Cette coalescence peut être induite par trois mécanismes de déstabilisation différents : le mûrissement d'Ostwald, le crémage, et la floculation. Lors du *mûrissement d'Ostwald* les gouttelettes les plus petites se « vident » dans les plus grosses du fait de la différence de potentiel chimique [34]. Ce phénomène a donc lieu dans toutes les émulsions et peut être seulement ralenti en ajustant le tensioactif. Le phénomène de *crémage* correspond à la formation de deux émulsions distinctes au cours du temps : les gouttelettes de phase dispersée se regroupent sans fusionner créant une émulsion riche en phase dispersée à la surface de l'émulsion (ou au fond). Le crémage se produit lorsque la différence de densité entre les deux phases est importante et peut être minimisé en utilisant des phases de densités voisines. La *floculation* quand à elle induit le rapprochement local des gouttelettes sous forme de « clusters » sans former deux émulsions distinctes. La stabilité des émulsions, c'est-à-dire le temps nécessaire au retour à deux phases distinctes, peut être accrue en augmentant la barrière énergétique existant entre les gouttelettes de phases dispersée. Des paramètres comme la taille des gouttelettes ou la viscosité de la phase continue ont un impact sur la stabilité des émulsions.

e) Conditions de stabilité des émulsions

Plusieurs facteurs influencent de façon non négligeable la stabilité des émulsions comme la nature de l'agent tensioactif, la nature des phases en présence, la température et la présence de sels dans la phase aqueuse [35]. Le choix des phases non miscibles utilisées est bien sur à la base de la formulation d'une émulsion et doit répondre à plusieurs critères. La différence de polarité entre les deux phases doit être suffisamment importante pour former une émulsion stable. La viscosité de la phase externe ne doit pas être trop importante car cela entraine une diminution du volume maximum de phase interne incorporable dans l'émulsion. Selon le type d'émulsion souhaitée, huile-dans-eau ou eau-dans-huile, le type d'agent tensioactif utilisé sera différent. En général, un mélange de tensioactif est plus efficace que chaque tensioactif isolé [36]. L'augmentation de température favorise la coalescence des gouttes en apportant de l'énergie au système. Il a été montré que les sels dissous dans la solution aqueuse participent à la stabilité des émulsions eau-dans-huile selon deux mécanismes. D'une part, le mûrissement d'Ostwald est inhibé par la baisse de solubilité de la phase aqueuse dans la phase organique due à l'ajout de sels. D'autre part, les forces attractives entre les gouttes sont réduites du fait de l'augmentation de l'indice de réfraction de la phase aqueuse par rapport à celui de la phase organique. [37].

2) Synthèse des matériaux poreux à partir d'une émulsion stable

Une fois l'émulsion formée, une réaction de polymérisation et/ou réticulation de la phase continue est nécessaire pour conduire au matériau final, appelé polyHIPE (Figure 5). Dans la plupart des cas, cette réaction est activée par une augmentation de la température, mais il existe quelques exemples de polyHIPEs obtenus par photopolymérisation [38]. Les conditions expérimentales doivent êtres douces, température et pressions modérées, afin de préserver la stabilité de l'émulsion. Les réactifs employés dans cette étape doivent être sans effet sensible sur la morphologie de l'émulsion. Lors de la réaction de réticulation, le film de phase continue autour des gouttelettes de phase dispersée se rigidifie et forme un film solide plus ou moins épais selon la concentration de l'émulsion. Le monolithe rigide ainsi obtenu est lavé et séché afin d'éliminer tous les fluides qu'il contient, c'est-à-dire la phase dispersée sous

forme de gouttelettes ainsi que le solvant de la phase continue qui imbibe le réseau polymérique.

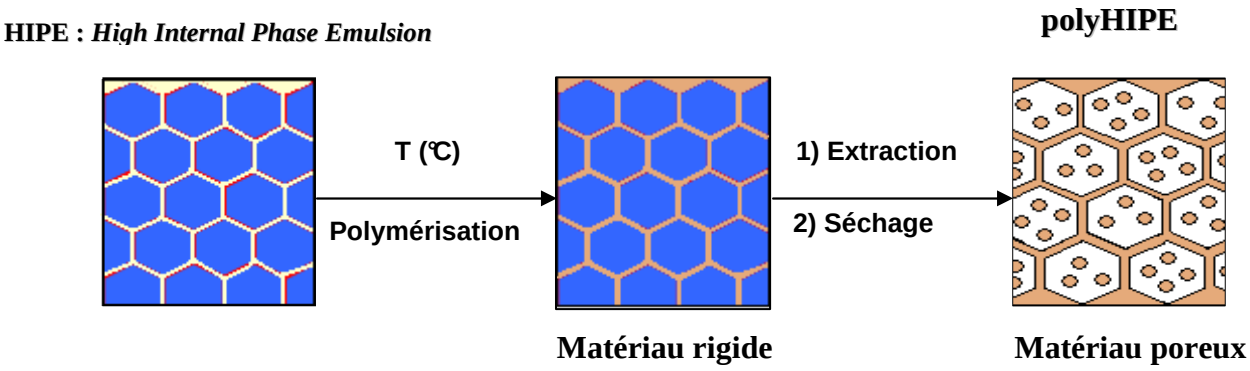


Figure 5 : Schéma de principe représentant la synthèse de matériaux poreux selon la méthodologie polyHIPE

La porosité du matériau final sec provient de l'empreinte des porogènes dans la matrice polymérique. La morphologie de ces matériaux est donc définie par deux niveaux de porosité (Figure 6). Les larges cavités, correspondant à l'empreinte de la phase dispersée, sont appelées *vides*. Les pores circulaires connectant deux vides adjacents sont appelés *connexions* et sont formées lors de la polymérisation de la phase continue de l'émulsion.

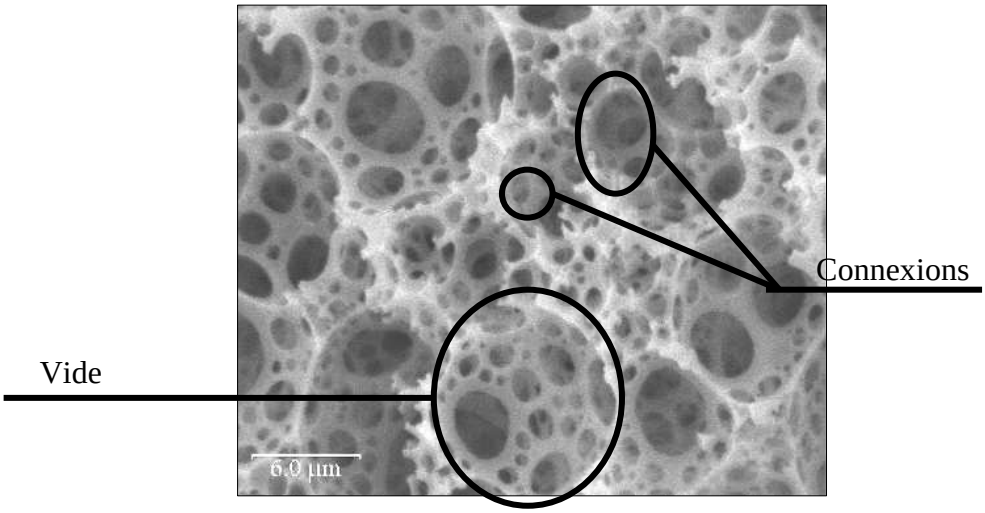


Figure 6: micrographie d'un monolithe de poly(styrène-divinylbenzène) typique [39]

a) Contrôle de la morphologie et des propriétés des matériaux

D'une manière générale, la morphologie finale des matériaux issus d'une émulsion concentrée dépend de la stabilité de celle-ci. Une augmentation de la stabilité de l'émulsion entraine une réduction du diamètre des vides et un affinement du film de phase continue entre les vides ce qui augmente le nombre et le diamètre des connexions. Ainsi, la concentration en tensioactif dans la phase continue est un facteur qui influence fortement la structure cellulaire du matériau [40]. La surface spécifique des polymères macroporeux est généralement faible, 5 à 20 m^2/g, car ils contiennent peu de méso- et micropores. Cependant, cette surface peut être augmentée en ajoutant un porogène dans la phase continue [41]. Un phénomène de séparation de phase peut alors se produire durant l'étape de réticulation générant un deuxième niveau de porosité dans les parois des vides qui peut se situer à un niveau micro-, méso- ou macroporeux.

b) Matériaux accessibles par polymérisation d'émulsions concentrées

(i) PolyHIPEs réalisés par polymérisation radicalaire

Les premières recherches sur la polymérisation de monomères dans la phase continue d'une émulsion datent des années 1960 [42]. Ces travaux rapportent la synthèse de matériaux à porosité fermée à partir de styrène ou de méthacrylate de méthyle. La synthèse de matériaux possédant une structure cellulaire similaire à partir d'un mélange de styrène et de polyesters insaturés a également été rapportée [43]. La majorité des recherches sur les polyHIPEs concernent la copolymérisation de styrène et de divinylbenzène, qui sont mis en œuvre dans une émulsion eau-dans-huile en présence d'un agent tensioactif non ionique possédant un HLB compris entre 2 et 6 [44]. Un minimum de 4% massique de tensioactif dans la phase continue est nécessaire pour obtenir une porosité cellulaire et interconnectée. Avec un taux de tensioactif supérieur à 80%, des matériaux à porosité fermée sont obtenus. La proportion optimale de tensioactif dans la phase continue est de 20 à 50% massique [45]. La réaction de polymérisation radicalaire impliquant le styrène et le divinylbenzène peut être initiée à l'aide de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou du peroxyde de benzoyle (BPO) qui sont dissous dans la phase organique. Un initiateur comme le persulfate de potassium peut être dissous dans la phase aqueuse, ce qui modifie la structure et les propriétés des matériaux obtenus [46]. Les

polyHIPEs absorbent de grandes quantités de liquide par capillarité et peuvent être fonctionnalisés selon une grande variété de méthodes. Ces particularités justifient leur utilisation comme support pour des cristaux liquides [47], dans le domaine de la filtration [48], comme phase stationnaire monolithique en HPLC [49].

Dans la plupart des cas les polyHIPEs sont hydrophobes en raison des monomères utilisés lors de leur synthèse. Quelques exemples de polyHIPEs hydrophiles sont synthétisés à partir d'acide acrylique [50] ou de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle [51]. La dimension des vides est plus large pour les émulsions huile-dans-eau ce qui peut être intéressant pour des applications biomédicales qui nécessitent une taille de vide suffisamment grande pour permettre la circulation de cellules. La réalisation de telles émulsions nécessite cependant la mise en œuvre de large volume de solvant organique.

(ii) PolyHIPEs réalisés par polymérisation par étapes

Il existe peu d'exemples de polyHIPEs synthétisés par polymérisation par étape car les matériaux obtenus ont une structure moins interconnectée. L'utilisation de réactions comme la polycondensation de 2-nitrorésorcinol avec du chlorure cyanurique [52] ou la réaction entre un polyol et un isocyanate pour produire un polyuréthane ont cependant été envisagées [53]. Différentes résines poreuses ont été synthétisées par cette méthode de polymérisation comme des résines urée- formaldéhyde, phénol- formaldéhyde ou mélamine- formaldéhyde [54]. On peut également citer la synthèse de polyHIPEs à partir de dicyclopentadiène et de tétracyclododécène utilisant la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle [55].

(iii) Synthèse de membranes ou de billes à partir de polyHIPEs

Des membranes ont été synthétisées à l'intérieur de matériaux polyHIPEs en mettant en œuvre la polymérisation de monomères dans les deux phases de l'émulsion [56] ou par polymérisation d'une émulsion encapsulée entre deux plaques de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [57]. Ces membranes poreuses peuvent être utilisées comme capteurs électrochimiques. Des billes poreuses ont été formées en dispersant une émulsion eau-dans-huile dans de l'eau. La synthèse de billes à partir de styrène et de divinylbenzène [58] ou à partir de chlorure de 4-Vinylbenzyle a également été rapportée [59]. La polymérisation par

sédimentation permet de former des billes de polyHIPEs en déposant des gouttes d'émulsion au sommet d'une colonne verticale de liquide non miscible avec la phase externe. La polymérisation a lieu durant la sédimentation des gouttes d'émulsion à travers la colonne de liquide [60]. En utilisant cette méthode, des billes ont été synthétisées à partir d'acrylamide et de N,N'méthylène-bisacrylamide (MBAM) [61]. En introduisant des précurseurs inorganiques dans la phase externe de l'émulsion un polyHIPE hybride est obtenu. La calcination de ce matériau permet de former des billes d'oxydes de silice, d'aluminium, de zirconium ou de titane [62].

(iv) Emulsion de Pickering

Les émulsions peuvent être stabilisées par des particules nanométriques ou micrométriques à la place de tensioactifs courants. Elles sont alors appelées *émulsions de Pickering ou de Ramsden* [63]. L'avantage d'utiliser des particules au lieu de tensioactif non ionique est la faible quantité nécessaire pour stabiliser l'émulsion, généralement moins de 1% massique. Des particules de titane, de silice ou des nanotubes de carbone ont été utilisés pour stabiliser des émulsions avec des fractions volumiques de phase dispersée, Φ, supérieur à 93% [64]. Des nanoparticules de titane et de silice ont été fonctionnalisées par de l'acide oléique afin d'augmenter leur hydrophobicité et permettre la formation d'émulsion eau-dans-huile. Un taux de 1% massique de ces particules a permis de stabiliser des émulsions styrène-DVB contenant plus de 80% de phase dispersée en volume [65].

(v) Modification des propriétés physiques des polyHIPEs

Les propriétés physiques des polyHIPEs (PS-DVB) peuvent être modifiées par incorporation l'acrylate de 2-éthylhexyle (EHA), le méthacrylate de 2-éthylhexyle (EHMA) [66]. Les matériaux avec un taux élevé de EHA, supérieur à 60%, étaient élastomériques à température ambiante. Ils ont été utilisés comme isolants thermiques, acoustiques et mécaniques, ou comme filtres pour éliminer des particules. Des polyHIPEs PS-DVB ont été imprégnés sous vide avec des aérogels de silice, des résines formaldéhyde-résorcinol ou du polystyrène [67]. Les matériaux composites obtenus ont des propriétés intermédiaires par rapport aux deux matériaux initiaux pris séparément. L'incorporation de monomères de type maléimide permet d'augmenter la température de transition vitreuse des matériaux [68].

(vi) Synthèse de polyHIPEs hybrides organique-inorganique

La stabilité thermique et mécanique des matériaux à base de poly(styrène-co-divinylbenzène) (PS-DVB) est relativement faible ce qui peut poser problème lors de leur utilisation. La synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique permet d'améliorer ces propriétés [69]. Dans les hybrides de classe I, les composés organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faibles énergie, de type hydrogène, de van der Waals ou de type ionique, qui assurent la cohésion du matériau. Les composés inorganiques peuvent être dispersés dans l'émulsion avant la réaction de polymérisation. Des exemples d'ajout d'alcoxyde de scandium, de poudre de tungstène ou de nanoparticules d'or ont été rapportés, mais une agrégation des particules inorganiques est observée dans ces matériaux [70]. Des travaux concernant le dépôt d'hydroxyapatite à la surface d'un polyHIPE en l'ajoutant dans la phase dispersée de l'émulsion ont été décrits [71]. Ces matériaux ont été utilisés comme support pour la culture d'ostéoblastes et la formation d'os. Des nanocomposites PS-DVB à base d'argile ont été synthétisés par incorporation de montmorillonite exfoliée dans la phase continue de l'émulsion [72]. Dans ces travaux, de la montmorillonite native a été employée ainsi que de la montmorillonite modifiée par échange d'ions avec du chlorure de (p-vinylbenzyl)diméthyldodécaneammonium (VDA) afin la rendre plus hydrophobe. Des réseaux hybrides interpénétrés ont été obtenus à partir de monomères organiques EHA/DVB et d'un réseau de silice généré par hydrolyse et condensation de tétraéthylorthosilicate (TEOS) [73]. Des polyHIPEs (PS-DVB) peuvent servir de moules lors de la synthèse d'oxyde inorganiques microcellulaires. Après imprégnation et calcination, les matériaux inorganiques à base de silice, de zirconium ou de titane obtenus conservent la structure initiale du polyHIPE organique [74].

On parle d'hybride de classe II quand les motifs organiques et inorganiques qui le composent sont liés chimiquement. Une approche pour atteindre cet objectif est de copolymériser des monomères organiques avec une structure inorganique portant des motifs polymérisables. La copolymérisation de styrène, de DVB et de méthacryloxy-propyltriméthoxysilane (MPS) permet de générer un réseau interpénétré de silsesquioxanes [75]. Des monomères organiques de type acrylate ont été copolymérisés avec des silsesquioxanes polyédriques oligomériques (POSS) portant des groupes méthacryloyles [76] ou vinyles [77]. Une autre approche pour préparer des hybrides de classe II est la

copolymérisation de monomères organiques avec un monomère organométallique dans lequel l'atome de métal est lié de façon covalente. Des matériaux issus de la copolymérisation de styrène, de DVB et de 4-éthyl(2-dibutylchloroétain)styrène présentent une structure cellulaire connectée et sont efficaces comme catalyseurs de la réaction de réduction du bromoadamantane en adamantane [78]. Des matériaux polyHIPEs ont également été synthétisés an utilisant des monomères organiques contenant de l'or et fonctionnalisés par un motif vinyle [79].

(vii) *Synthèse de polyHIPEs à partir de polymères biodégradables*

L'utilisation des polyHIPEs dans les domaines biotechnique et biomédical nécessite d'employer des polymères biocompatibles et biodégradables. Les polyHIPEs à base de méthacrylate de glycidyle (GMA) ont connu un grand intérêt car ce monomère porte un groupe époxyde qui peut être utilisé pour la séparation de biomolécules ou l'immobilisation d'enzymes [80]. Ces matériaux monolithiques ont montré de meilleures perméabilités que les colonnes traditionnelles pour la séparation de protéines [81]. Par incorporation de poly(ε-caprolactone) et de poly(fumarate de propylène) (PPF) dans des matrices EHA, des matériaux qui se dégrade en 10 semaines dans une solution d'hydroxyde de sodium ont été préparés [82]. La morphologie des matériaux à base de PPF peut être ajustée en faisant varier la formulation de l'émulsion, mais le diamètre maximum des vides obtenus n'est que de 50 µm. Des polyHIPEs à base de gélatine ou de dextran ont été envisagés comme support de culture cellulaire [83]. Ces polysaccharides sont relativement hydrophiles et la réalisation d'une émulsion huile-dans-eau est nécessaire. Le principal désavantage de cette méthode est qu'elle nécessite des volumes importants de solvant organique. Des émulsions utilisant le CO_2 supercritique ont été envisagées afin de contourner ce problème, mais elles nécessitent l'utilisation de tensioactifs fluorés qui sont coûteux et non biodégradables [84]. De plus cette technique utilise des pressions très élevées, 275 bars à 60°C.

3) Synthèse de matériaux à porosité hiérarchisée à partir de matériaux de type polyHIPE

Les matériaux polyHIPEs possèdent généralement des surface spécifiques modérées, autour de 10 m^2/g, car ils possèdent peu de méso- et micropores. Or, certaines applications des polyHIPEs comme dans le domaine des supports de catalyseurs ou des adsorbants, nécessitent des matériaux possédant une surface spécifique importante afin d'augmenter leur surface spécifique. Différents types d'activations, physiques ou chimiques, peuvent être utilisés pour générer de la méso- et/ou de la microporosité dans une matrice polymérique carbonée, ce qui permet d'obtenir des surface spécifiques pouvant atteindre jusqu'à 3000 m^2/g [85]. Les charbons actifs sont des matériaux carbonés préparés soit par traitement du charbon par un gaz oxydant soit par carbonisation de matière carbonée après imprégnation avec un agent déshydratant. Durant la *pyrolyse* du précurseur organique, les hétéroatomes comme l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont éliminés sous forme de produits volatils. Les atomes de carbones résiduels se regroupent ensuite en feuillets aromatiques compacts et réticulés de manière désordonnée [86]. La principale application des charbons actifs est la séparation d'impuretés de gaz ou de liquides par adsorption. Leur efficacité dépend de leur surface totale accessible dont dépend le phénomène de physisorption et de la présence de sites actifs permettant une chimisorption [87]. L'activation de polyHIPEs permet de réaliser des charbons actifs monolithiques à porosité hiérarchisée. Il a été montré qu'une porosité hiérarchisée améliore le processus d'adsorption car la macroporosité permet une bonne circulation des réactifs, liquides ou gazeux, vers les micropores où a lieu l'adsorption [88].

a) Activation physique

L'activation physique implique deux étapes séparées : la pyrolyse ou carbonisation du précurseur, puis la gazéification contrôlée du charbon obtenu. La pyrolyse est le processus durant lequel un précurseur carboné est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit fortement carboné et avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans l'étape d'activation. La formation de carbone cyclique permet de rendre le matériau plus conducteur et plus inerte vis-à-vis des réactions chimiques, ainsi que d'améliorer sa résistance mécanique. Dans le cas de matières

premières issues de la biomasse, le mécanisme de la pyrolyse commence par une suite de dégradations successives de ses différents composants. Les hémicelluloses se dégradent à des températures comprises entre 200°C et 260°C. La cellulose se dégrade entre 240°C et 350°C. Enfin, la lignine se dégrade entre 280°C à 500°C [89]. Le rendement de la pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffe et par la température finale, mais ces paramètres ont peu d'influence sur la structure poreuse du charbon. Dans le cas des matériaux monolithiques macroporeux, la montée en température doit être plus lente que dans le cas des poudres afin de préserver leur géométrie externe. La carbonisation des charbons sous une atmosphère oxydante, généralement CO_2 ou H_2Ovap, permet le développement de la porosité par élimination d'atomes de carbone sous la forme CO et/ou $CO+H_2$ [90]. L'activation sous CO_2 génère principalement de la microporosité alors que la vapeur d'eau engendre une distribution de taille des pores plus importante.

b) Activation chimique

Cette méthode est couramment utilisée quand le précurseur est d'origine lignocellulosique. La biomasse est imprégnée avec une solution concentrée d'agent déshydratant, typiquement l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc, puis chauffée à des températures entre 600 et 1000°C [91]. Les sels de métaux alcalins, comme le sodium et le potassium, sont également connus pour être des agents oxydants efficaces [92]. Le type de contre ion, carbonate ou hydroxyde, a une forte influence sur la morphologie des charbons actifs obtenus. Les produits chimiques additionnés favorisent une déshydratation préliminaire à la dégradation et au réarrangement atomique. Ceci réduit la formation de produits volatils et augmente le rendement en charbon. L'avantage principal de cette méthode est sa simplicité de mise en œuvre puisque l'étape de pyrolyse préliminaire n'est pas nécessaire. Une combinaison d'activation chimique et physique peut être utilisée pour préparer des charbons actifs granulaires qui sont utilisés pour le stockage de gaz [93]

4) Conclusion sur la présentation des polymères macroporeux issus d'une émulsion concentrée

Le procédé de synthèse de matériaux poreux selon la méthodologie polyHIPE a connu un grand intérêt depuis 30 ans car il permet un bon contrôle de la morphologie des matériaux obtenus. Ce procédé de synthèse permet également d'accéder à une porosité ouverte et les matériaux obtenus peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Cependant, cette méthode emploie principalement des polymères d'origine fossile comme le poly(styrène-co-divinylbenzène), même si récemment, l'incorporation de polymères biodégradables, gélatine ou dextrane, aux matrices PS-DVB ont permis de les utiliser dans des applications biomédicales. Ces applications particulières nécessitent l'emploi de biopolymères très purifiés, voir de modifier chimiquement les biopolymères avant l'émulsification. La particularité de notre travail est d'appliquer ce procédé de synthèse des matériaux poreux à une matière première innovante, renouvelable et peu coûteuse, la liqueur noire Kraft. Ce sous-produit industriel contient une concentration importante de polymères issus du bois. La réalisation d'émulsions concentrées dont la phase continue est constituée par la liqueur noire industrielle est une voie de valorisation directe de ces polymères. La partie suivante sera consacrée à une présentation générale de la liqueur noire Kraft en tant que source de biopolymère. Par la suite, des exemples de valorisation des polymères contenus initialement dans la liqueur noire, lignine Kraft et hémicelluloses, seront présentés.

III. Présentation de la liqueur noire Kraft en tant que source de biopolymères

Le bois, matière première de l'industrie papetière, est majoritairement constitué de polymères. La *cellulose* est un polymère linéaire de cellobiose et constitue 50 à 60% de la matière sèche du bois. La *lignine* est un polyphénol tridimensionnel et compte pour 30 à 40% de la matière sèche. Les *hémicelluloses* sont des polysaccharides linéaires ou branchés et représentent 10 à 20% de la matière sèche. Le but du procédé papetier est de séparer la cellulose, qui constitue la pâte à papier, des autres polymères du bois qui sont dissous dans les liqueurs de cuissons. Ainsi, 50 à 60% de la matière sèche du bois est dissoute dans les liqueurs résiduelles appelées *liqueurs noires* [94]. A l'heure actuelle, 95% de ces liqueurs noires sont brulées sur le site de l'usine afin de produire une partie de l'énergie nécessaire au procédé papetier et de régénérer les produits chimiques intervenant dans la dégradation du bois [95]. Cependant, la concentration importante en biopolymère de la liqueur noire en fait une ressource intéressante dans le domaine des matériaux poreux.

La composition, et donc les propriétés physico-chimiques, de la liqueur noire varie fortement selon le procédé papetier utilisé. Les principaux types de procédés papetiers sont le procédé Kraft, le procédé au bisulfite, ou les procédés organosolves [96]. Ils se distinguent par la nature des produits chimiques utilisés pour dégrader le bois ce qui explique les différences de composition rencontrées pour différentes liqueurs noires (Tableau 1). La composition de la liqueur noire est généralement exprimée en pourcentage massique rapporté à la matière sèche. La concentration en matière sèche de la liqueur noire est définie comme le pourcentage massique de matière restant après séchage total de la liqueur noire à 105°C. Dans tous les cas, la réalisation de la pâte à papier consiste à rompre les liens éthers existant dans le bois entre la lignine et les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) par action de produits chimiques, de la température et de la pression. Par conséquent, durant le procédé papetier, la lignine et les hémicelluloses sont altérées par rapport à leur forme native et ce de façon plus ou moins intensive selon le procédé papetier utilisé. La liqueur noire Kraft est un mélange complexe de matière organique et inorganique dont la composition dépend du type de bois utilisé (feuillus ou résineux), des conditions expérimentales du procédé papetier (concentration en produit chimiques, température, temps de réaction), du traitement de la liqueur noire pendant la

régénération. Dans ce projet, l'emploi de liqueur noire Kraft a été privilégié car le procédé Kraft est de loin le plus utilisé puisqu'il représente 80% de la production mondiale de papier.

Liqueur noire[(*)]	**Procédé Kraft**	**Procédé à la soude**	**Procédé au bisulfite**
Carbone	34,4	34,0-35,4	33,5
Sodium total	22,8	22,7-15,8	13,2
Sodium organique	9,8	11,5	11,9
Soufre total	3,7	1,3-1,6	7,6
Soufre organique	0,8	0,5-1,2	n.d.
Cendres	56,1	41,1-48	40,6
Lignine	35	31-34	27[(**)]
Hémicelluloses	17	20-24	27

[(*)] données exprimées en pourcentage massique rapportée à la matière sèche

[(**)] lignosulfonates

Tableau 1: Composition de liqueurs noires issues de différents procédés papetiers

1) Composition de la liqueur noire Kraft

a) Principe du procédé Kraft

Le procédé Kraft consiste à cuire des copeaux de bois dans un mélange de soude et de sulfure de sodium, appelée *liqueur blanche*, entre 160 et 180°C (Figure 7). Après l'étape de digestion, la cellulose solide est blanchie avant d'être mise en forme. Les liqueurs de cuissons résiduelles, appelées *liqueurs noires*, sont concentrées jusqu'à environ 80-85% de matière sèche, puis brulées générant de la vapeur et de l'électricité. Les résidus de carbonisation, carbonate de sodium et sulfure de sodium, sont dissous dans de l'eau et la liqueur obtenue à ce stade est appelée *liqueur verte*. La liqueur blanche est enfin régénérée par ajout de chaux, CaO [97].

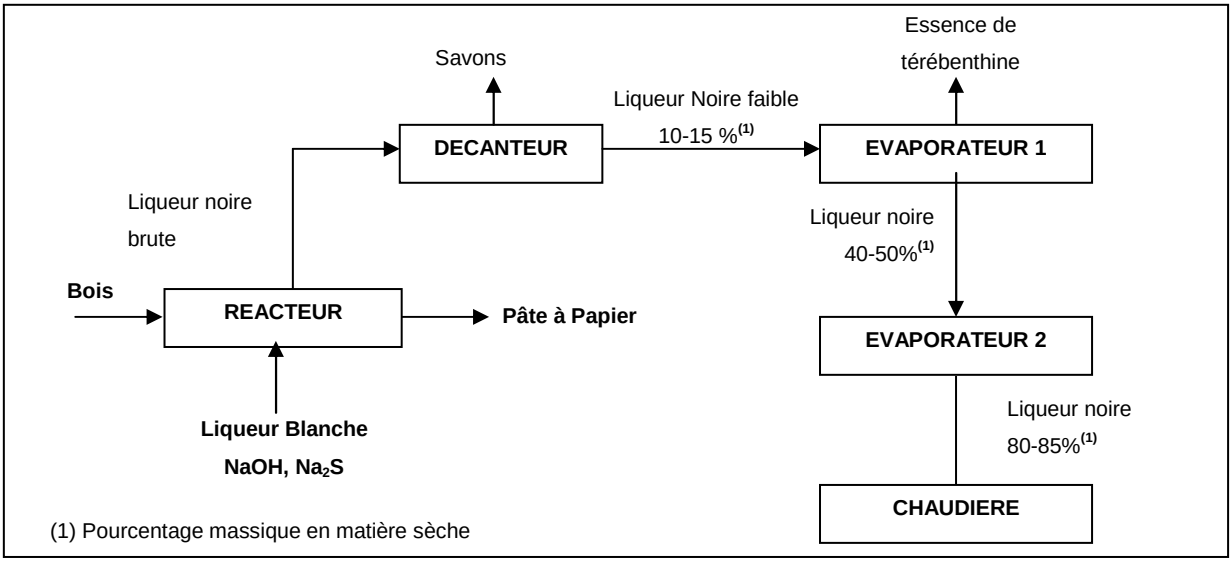


Figure 7 : Schéma de principe du procédé Kraft

La liqueur noire est une solution aqueuse qui contient des biopolymères issus du bois sous forme de sels de sodium de lignine et d'hémicelluloses. Elle contient également une fraction importante de matière inorganique qui provient des produits chimiques utilisés pour décomposer le bois. Dans le cas du procédé Kraft, Il s'agit de sels inorganiques, hydroxyde de sodium NaOH, sulfure de sodium Na_2S, sulfate de sodium Na_2SO_4, thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, carbonate de sodium Na_2CO_3 et chlorure de sodium NaCl ainsi que du sodium provenant des sels organiques. Une faible quantité d'extractibles sont présents dans la liqueur noire, inférieure à 10% massique, qui peuvent être des acides résiniques, des acides gras, des terpènes ou des polymères de haut poids moléculaire selon le type de bois utilisé. Les résineux, comme le pin, contiennent beaucoup plus de terpènes que les bois feuillus. Ces extractibles sont éliminés lors des premières étapes de traitement de la liqueur noire [98].

b) Polymères présents dans la liqueur noire

Les polymères, solubilisés dans la liqueur noire sous forme de sels de sodium, proviennent de deux polymères principaux issus du bois : la lignine et les hémicelluloses. La lignine est un polyphénol tridimensionnel qui participe à la circulation de la sève dans l'arbre et à sa tenue mécanique (Figure 8). Durant la digestion, les ions hydroxydes et sulfures présents dans la liqueur blanche attaquent la lignine et les polysaccharides du bois entrainant

leur dissolution. Concernant la lignine, plusieurs réactions ont lieu telles que la rupture des liaisons lignine-polysaccharide, la réduction de masse molaire de la lignine, la réaction de celle-ci avec les ions hydrosulfures et sa recondensation (Figure 9). La réduction de masse molaire de la lignine implique une rupture des liens éthers, ce qui génère des groupes phénoliques libres qui participent à la solubilisation de la lignine dans le milieu alcalin de digestion. Les hémicelluloses sont une famille de polysaccharides branchés composés de différents sucres simples : le glucose, le xylose, le mannose, le galactose et l'arabinose. Lors du procédé Kraft, ces hémicelluloses sont seulement attaquées par les ions hydroxydes qui entrainent la saponification des groupes acétates, la perte de sucres simples et la coupure de la chaine principale. Tous les polymères présents dans la liqueur noire possèdent de nombreuses fonctions hydroxyles pouvant être mise en œuvre dans des réactions chimiques ultérieures. Elles peuvent être utilisées pour modifier chimiquement les polymères ou être impliquées dans des réactions de réticulation. On peut souligner que les hémicelluloses portent des fonctions hydroxyles aliphatiques et la lignine possède des hydroxyles phénoliques et aliphatiques [99].

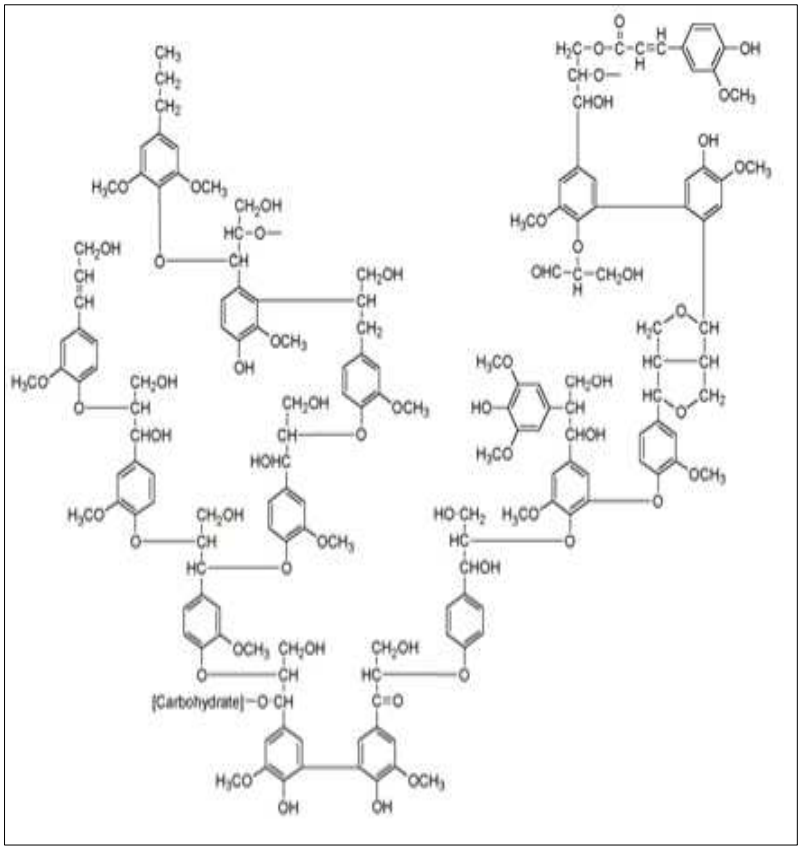
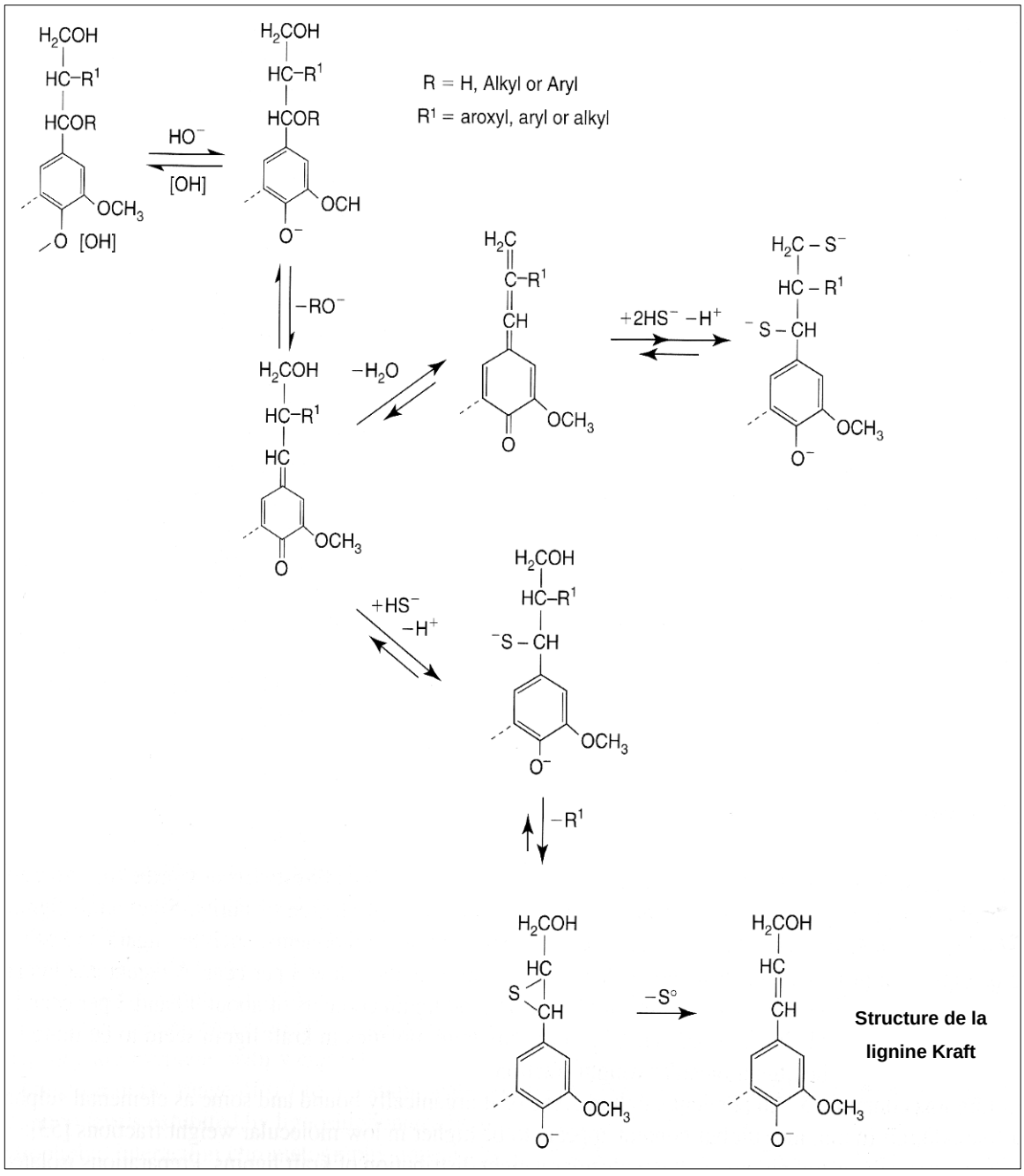


Figure 8 : Structure chimique de la lignine native [100]

Figure 9 : Mécanisme réactionnel de dégradation de la lignine lors du procédé Kraft



La structure et la proportion des lignines et des polysaccharides présents dans la liqueur noire est variable selon le type de bois utilisé, feuillu ou résineux ce qui est susceptible de modifier ses propriétés chimiques. En particulier, la longueur des chaines polymériques et le taux de fonctions hydroxyles ont une forte influence sur la réactivité des biopolymères. Les compositions de différentes liqueurs noires Kraft obtenues à partir d'eucalyptus, *Eucalyptus grandi*, ou de pin, *Pinus caribaea*, sont présentées dans le Tableau 2 [101]. La liqueur noire contient donc un mélange de polymères de différentes natures et de différents poids moléculaires, ce qui a également une influence sur les propriétés physiques de la liqueur noire, en particulier sa viscosité. Pour mettre en œuvre une liqueur noire donnée dans le cadre d'un procédé de synthèse de matériaux poreux, une analyse des propriétés physico-chimiques est nécessaire afin d'adapter les conditions d'émulsification et de réticulation à la liqueur noire utilisée.

Bois	**Feuillus** *Eucalyptus grandi*	**Résineux** *Pinus caribaea*
Concentration lignine (%)(*)	42,3	39,0
Masse molaire lignine (Da)	820	2728

(*) % massique rapporté à la matière sèche

Tableau 2 : Composition de liqueurs noires issues de différents types de bois et masse molaire de la lignine qu'elles contiennent

Environ 80 millions de tonnes de liqueur noire Kraft sont produites par an dans le monde, mais la majeure partie est seulement valorisée comme source d'énergie sur le site de l'usine papetière. Seulement 2% de la liqueur noire est actuellement utilisée comme source de produits chimiques malgré sa forte concentration en matière organique renouvelable [102]. Ainsi, elle constitue une source de biopolymères renouvelable et peu coûteuse. Cependant, les propriétés physico-chimiques particulières de la liqueur noire imposent d'adapter les conditions d'émulsification et de réticulation.

2) Propriétés physico-chimiques de la liqueur noire Kraft

La liqueur noire Kraft est un liquide visqueux complexe dont les propriétés physico-chimiques dépendent de plusieurs facteurs comme la composition ou la concentration en matière sèche. Dans cette partie, les principales propriétés chimiques et physiques de la liqueur noire Kraft seront présentées ainsi que les facteurs qui influencent ces propriétés.

a) Propriétés chimiques

La liqueur noire Kraft est une solution aqueuse fortement basique, pH=14, en raison de sa concentration importante en sels inorganiques tels que l'hydroxyde de sodium, le sulfure de sodium et le carbonate de sodium. A ce pH élevé, toutes les fonctions hydroxyles portées par la lignine et les hémicelluloses sont déprotonées puisque le pKa des phénols est autour de 9,4-10,8. Ce phénomène permet la solubilisation des lignines et des hémicelluloses dans le milieu aqueux, et active les hydroxyles pour des réactions chimiques. Pour réaliser un réseau tridimensionnel à partir des polymères contenus dans la liqueur noire, un agent réticulant doit être ajouté. Dans le cas de la liqueur noire Kraft, cet agent réticulant devra réagir avec les alcools en milieu basique aqueux et à température modérée. L'épichlorhydrine a été utilisée par le passé pour réaliser des films d'amylose [103] ou pour intégrer des lignines Kraft ou des lignosulfonates dans la synthèse de résines époxydes [104]. La modification chimique de lignines Kraft avec de l'oxyde de propylène permet d'obtenir l'hydroxypropyl lignine qui est beaucoup plus soluble dans les solvants organiques polaires [105]. La synthèse de résines époxydes à partir d'hydroxypropyl lignine a également été rapportée [106]. On peut noter que la synthèse d'épichlorhydrine par chloration du glycérol est possible bien que cette méthode ne soit pas encore utilisée industriellement [107]. Ce composé est cependant toxique, irritant et cancérigène [108].

b) Propriétés physiques

D'une manière générale, la liqueur noire est un fluide très visqueux, car elle contient des polymères, et très dense, car elle contient de la matière inorganique. Cependant, selon la concentration en matière sèche ses propriétés physiques peuvent être très différentes. Par exemple à une concentration moyenne de 50% massique, la liqueur noire est fluide à température ambiante alors qu'à 70%, elle doit être chauffée au moins à 30°C pour être mise en mouvement. Il a été montré qu'à forte concentration en matière sèche, la liqueur noire Kraft de pin a un comportement rhéofluidifiant comme une solution de polymères non réticulés. Sa viscosité et son caractère rhéofluidifiant peuvent être fortement réduits par chauffage [109]. Les propriétés physiques de la liqueur noire peuvent être également très différentes selon l'origine de la liqueur noire. Avant de mettre en œuvre une liqueur noire donnée dans un procédé d'émulsification, une étude du comportement rhéologique et de la densité en fonction de la concentration massique en matière sèche est nécessaire.

3) Valorisation de la matière organique contenue dans la liqueur noire

Certains composés contenus dans la liqueur noire peuvent être valorisés sur le site de l'usine au cours du traitement de la liqueur noire. En particulier, les acides résiniques et acides gras saponifiés peuvent être écrémés lors de l'étape de décantation et l'essence de térébenthine peut également être produite lors des étapes d'évaporation, mais cette valorisation n'est compétitive que sur des usines de capacité importante [110]. Ces dernières années, l'utilisation de lignines et d'hémicelluloses provenant de différentes sources a connu un intérêt grandissant, en particulier dans le domaine des matériaux. Les lignines Kraft sont généralement extraites de liqueurs noires industrielles par précipitation acide [111], alors que les hémicelluloses sont isolées directement à partir de la matière lignocellulosique par hydrolyse alcaline ou enzymatique suivie d'une extraction en milieu aqueux [112].

a) Utilisation de la Lignine Kraft dans le domaine des matériaux

Depuis une dizaine d'années, la lignine Kraft a été utilisée dans l'industrie pour ses propriétés amphiphiles. Après modification chimique, ces molécules ont pu être utilisées comme dispersant dans le domaine de l'agrochimie ou des peintures [113]. Cependant, la majeur partie des recherches concernent l'élaboration de matériaux soit en substituant des polymères fossiles par de la lignine Kraft dans des composites, soit en l'utilisant comme macromonomère. Les projets les plus aboutis dans ce domaine concernent la synthèse de résines phénol-formaldéhyde et urée-formaldéhyde ainsi que la synthèse de polyuréthanes, ces exemples seront donc particulièrement traités dans cette partie. D'autres matériaux sont réalisables à partir de lignine en tant que macromonomère, mais le coût de leur fabrication est un frein à un développement industriel. Selon les projets, les lignines peuvent être utilisées telles qu'elles sont dans les liqueurs industrielles ou après modification chimique [114].

Les résines phénol-formaldéhyde (PF) sont des résines thermodurcissables utilisées comme adhésifs dans l'industrie des panneaux de particules [115]. Il s'agit de constituer un pont méthylène entre deux unités aromatiques par action du formaldéhyde. Le remplacement du phénol par de la lignine rendrait le procédé de fabrication moins coûteux [116]. Les résultats obtenus avec de la lignine non modifiée sont modestes car les sites aromatiques de la lignine sont moins réactifs que ceux du phénol du fait de leur haut degré de substitution. En effet, la majorité des groupes phénoliques de la lignine sont substitués en para par une chaîne prop-1-ène-4-ol et en ortho par un groupement méthoxyle. Il ne reste donc que la position méta pour constituer un pont méthylène avec un autre site aromatique ce qui réduit considérablement la vitesse de réaction.

Les polyuréthanes (PU) sont des polymères thermodurcissables résultant de la réaction catalysée entre des di-isocyanates et des polyols. Ils se présentent essentiellement sous forme de mousses dures ou flexibles avec des propriétés très diverses. La production mondiale de PU dépasse les 6 millions de tonnes par an et l'utilisation d'un polyphénol peu coûteux comme la lignine en tant que polyol pour la synthèse de polyuréthane permettrait de réduire le coût du procédé [117]. Cependant, les groupes hydroxyles de la lignine sont peu réactifs et l'ajout d'un co-réactif est nécessaire pour favoriser leur réaction avec les groupes isocyanates. Afin d'augmenter la réactivité des groupements hydroxyles de la lignine, on peut la modifier

chimiquement avant d'effectuer la condensation avec les isocyanates [118]. Une des techniques utilisées pour atteindre ce but consiste à greffer dans un premier temps une partie des groupements hydroxyles par alkylation avec le sulfate de diéthyle. Puis, le produit est traité avec des oxydes de propylène oligomériques, terminés par des groupes hydroxyles primaires et secondaires. Ces lignines Kraft modifiées ont été utilisées pour la synthèse de polyuréthanes avec du poly(éthylène glycol) en tant que co-monomère [119]. Cependant, comme dans le cas de l'utilisation de la lignine en tant que composite, les modifications préalables de la lignine augmentent le coût du procédé sans réellement permettre de se passer du co-monomère. La formation de matériaux composites en associant des polyuréthanes à base de lignine ou de poly(méthacrylate de méthyle) a également été décrite [120].

La lignine Kraft peut également entrer dans la synthèse d'autres matériaux comme des polyesters. Les gels amorphes obtenus sont stables au-dessus de 200°C sous atmosphère d'azote [121]. De la lignine Kraft non modifiée [122] et de la lignine oxypropylée et époxydée [123] ont été utilisées en combinaison avec des diamines aromatiques afin d'obtenir des résines époxy dont la température de transition vitreuse variait entre 90 et 200°C. Du styrène peut être greffé sur de la lignine Kraft afin d'obtenir un copolymère thermoplastique. La solubilité et les propriétés de surface de la lignine ont été modifiées par ce greffage [124].

De la Lignine Kraft non modifiée a pu être utilisée comme substituant à des polymères d'origine fossile dans l'élaboration de poly(éthylène glycol) [125], de poly(acétate de vinyle) [126], et d'alcool polyvinylique [127]. Ces différents travaux ont montré que de forts taux de lignine Kraft, jusqu'à 85% massique, peuvent être introduits sans altérer les propriétés des matériaux. De la lignine Kraft méthylée a été utilisée dans la synthèse de polyester aliphatiques mais leur température de transition vitreuse est plus faible que celle du polyester seul [128].

b) Utilisation des hémicelluloses dans le domaine des matériaux

Les hémicelluloses sont utilisées depuis de nombreuses années dans le domaine des emballages alimentaires et des revêtements [129]. La formation de film à partir d'acétates d'hémicelluloses a été rapportée par Smart et Whistler dès 1949 [130]. L'utilisation d'un plastifiant, comme le sorbitol, le glycérol ou le xylitol, est nécessaire pour assurer la flexibilité des films d'hémicelluloses. Cependant, ces polymères sont par nature hydrophiles et produisent donc des films hygroscopiques dont les propriétés se dégradent dans un environnement humide. Une modification chimique, utilisant les nombreuses fonctions hydroxyles présentes, est généralement utilisée pour modifier les propriétés des hémicelluloses. Une fluoration de films à base d'arabinoxylane (AX) permet de réaliser des films hydrophobes potentiellement utilisables comme emballage alimentaire [131]. Les films réalisés avec un mélange de *O*-acétylgalactomannanes estérifiés et d'alginate sont transparents, résistants et flexibles. Leur perméabilité à l'oxygène est faible comparée à celle des films de *O*-acétylgalactomannanes non modifiés [132]. Différentes approches ont été envisagées pour réaliser des revêtements anti-humidité à partir d'hémicelluloses. L'utilisation de lipides comme l'huile de palme hydrogénée, encapsulée par émulsification d'une solution d'AX, permet d'augmenter l'hydrophobicité des revêtements préparés [133]. Le greffage d'acrylate de stéaryle ou de méthacrylates de stéaryle sur des AX permet de réaliser des films qui sont des barrières efficaces à la vapeur d'eau [134]. Cependant, ces recherches ont montré la difficulté de modifier des molécules hygroscopiques pour réaliser des barrières contre l'humidité. Les films à base d'hémicelluloses ne sont pas encore compétitifs par rapport à ceux obtenus à partir de ressources non renouvelables comme le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le polyéthylène basse densité (LDPE) ou le polystyrène (PS).

Les hémicelluloses ont également été utilisées pour des applications biomédicales car elles sont biocompatibles, biodégradables et très stables. Des hydrogels peuvent être synthétisés à partir de mélange de xylanes et de chitosanes. Le gonflement dans l'eau de ces hydrogels augmente avec la quantité de chitosanes dans le mélange [135]. Des *β*-(1→3)(1→6)-glucanes ont été déposés ou greffés à la surface de film de poly(acide D,L-lactique-*co*-glycolique) afin d'améliorer leur affinité cellulaire. Ils ont été utilisés efficacement dans le domaine de la régénération tissulaire [136]. Des xylanes ont été déposés sur des microparticules de magnétite qui sont utilisées comme marqueur magnétique lors de

contrôle de la mobilité gastro-intestinal. Le revêtement réalisé a permis de réduire la dissolution des particules dans l'estomac et d'améliorer leur passage dans le colon [137].

IV. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons exposé les principes généraux permettant de situer l'objectif de notre étude qui est d'élaborer des matériaux poreux de type polyHIPEs à partir de liqueur noire Kraft. La synthèse de matériaux poreux par polymérisation d'émulsions concentrées permet d'obtenir des matériaux possédant une porosité ouverte, ce qui favorise la diffusion de fluides au sein du matériau. Cette structure interne est particulièrement recherchée dans des domaines d'applications comme la chimie supportée ou la filtration. D'autre part, le contrôle des paramètres d'émulsification permet un bon contrôle de la morphologie finale des matériaux. Ce phénomène permet d'adapter les caractéristiques morphologiques des matériaux aux applications envisagées. Actuellement, la majorité des polymères utilisés dans la synthèse de polyHIPEs sont d'origine fossile. L'utilisation de polymères issus de ressources renouvelables pourrait permettre de diversifier les sources de polymères carbonés disponibles.

La liqueur noire Kraft, principal sous-produit de l'industrie papetière, est une source abondante et non valorisée de polymères issus du bois, la lignine et les hémicelluloses. Après extraction, ces polymères peuvent être mis en œuvre dans la synthèse de différents matériaux en tant que macromonomères ou en tant que substituts à des polymères fossiles dans des matériaux composites. Dans cette étude, une liqueur noire Kraft industrielle sera directement mise en œuvre dans le procédé de synthèse de matériaux poreux. Cet objectif implique l'adaptation de la méthodologie polyHIPE aux propriétés physico-chimiques de la liqueur noire Kraft.

Chapitre II : Mise au point d'une méthode de synthèse de matériaux poreux de type polyHIPE à partir de liqueur noire industrielle.

Dans cette étude, la liqueur noire utilisée provient d'une usine papetière de la région Aquitaine, *Smurfit Kappa Cellulose du Pin*, qui fabrique du papier Kraft à partir de pin maritime, *Pinus pinaster*. Un prélèvement de liqueur noire est réalisé à l'usine papetière à une concentration en matière sèche de 45% massique. A ce niveau de concentration, la liqueur noire est une solution aqueuse fortement basique qui contient une quantité importante de matière organique et inorganique. Certaines de ses propriétés chimiques ont été évaluées comme sa composition massique globale et la teneur en groupes hydroxyles de la lignine qu'elle contient.

I. Propriétés chimiques de la liqueur noire Kraft employée

1) Composition massique globale

La composition des liqueurs noires Kraft est généralement exprimée en pourcentage massique rapportée à la masse de matière sèche. La quantité de matière sèche est définie comme la masse restante après séchage total à 105°C. Plusieurs méthodes, peuvent être utilisées pour déterminer cette concentration, mais la méthode par chauffage dans un four est la plus simple à mettre en œuvre au laboratoire [138]. Après vérification, la concentration en matière sèche de la liqueur noire industrielle mise à disposition était de 45 ± 1%.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sous air à partir du résidu sec après séchage de la liqueur noire à 105°C. Une variation de température comprise entre 20°C et 1000°C a été appliquée, à une vitesse de 10°C/min. Sur le thermogramme obtenu, on peut voir que la masse résiduelle représente environ 38% massique de l'échantillon initial (Figure 10). Une partie de la matière organique, environ 21% par rapport à la matière sèche, se décompose progressivement entre 200 et 600°C et correspond à des produits de dégradation du bois difficiles à identifier. Le reste de la matière organique, environ 29% par rapport à la

matière sèche, se dégrade rapidement à 700°C. Cette température, élevée pour des polymères organiques, est cohérente avec la présence de polymères sous forme de sel de sodium en raison de la basicité de la liqueur noire. La température de dégradation de la lignine Kraft se situe vers 300-400°C selon l'origine et la méthode d'extraction utilisée [139].

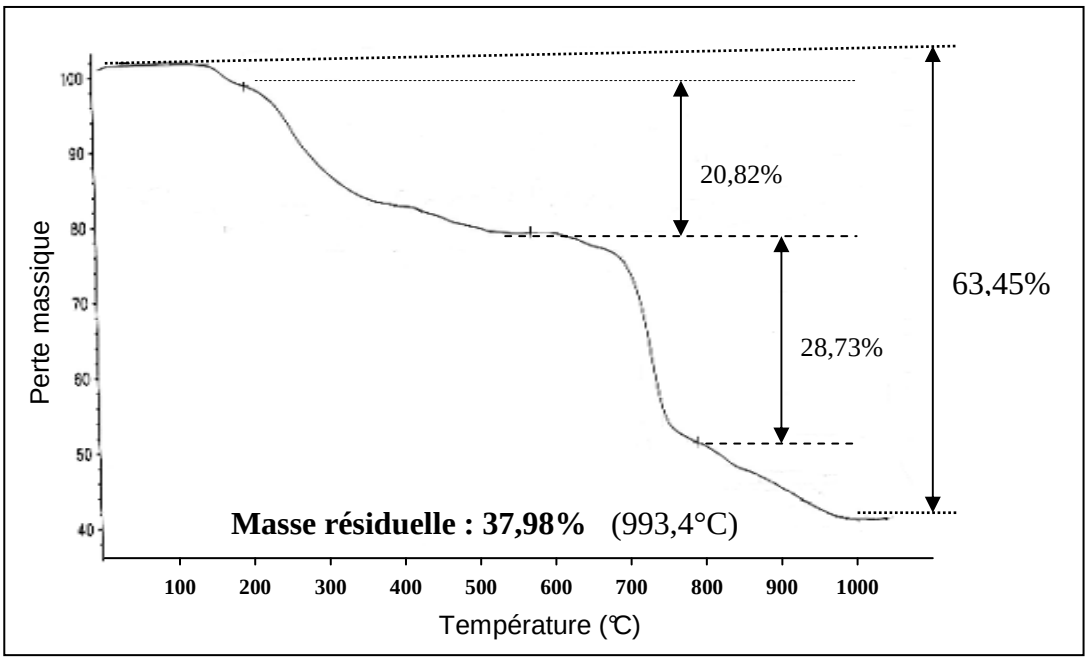


Figure 10: ATG de la liqueur noire sèche sous air

Une analyse élémentaire du résidu sec après séchage de la liqueur noire à 105°C a été réalisée. La liqueur noire employée contient 40% de carbone, 10% de sodium et 4% de soufre rapporté à la masse de matière sèche. La teneur en soufre correspond aux valeurs typiques trouvées pour des liqueurs noires Kraft. La teneur élevée en carbone et le faible pourcentage de sodium montrent que cette liqueur noire contient une quantité importante de carbonate de sodium en raison des conditions particulières du procédé papetier. Les valeurs trouvées dans la littérature pour des liqueurs noires Kraft de pin sont environ 30% de carbone et 20% de sodium [96].

La lignine Kraft est généralement extraite des liqueurs noires industrielles par précipitation acide [140]. La protonation des fonctions hydroxyles qu'elle porte diminue sa solubilité dans le milieu aqueux et entraine sa précipitation. Le pH de la liqueur noire est donc abaissé à l'aide d'acide sulfurique concentré jusqu'à pH = 1-2. Le résidu solide est ensuite séparé et lavé intensivement à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre. La lignine Kraft ainsi obtenue est séchée à 60°C et pesée avec précision afin de déterminer un rendement massique. La proportion moyenne en lignine obtenue par cette méthode est de 37 ± 3 % massique rapporté à la matière sèche.

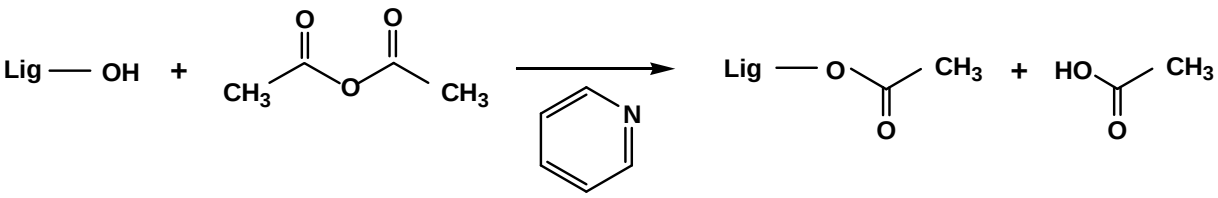
Ces différentes analyses ont permis de réaliser un bilan massique afin de déterminer la composition globale de la liqueur noire employée (Tableau 3). La majorité des extractibles, acides résiniques et essence de térébenthine, a été éliminée lors des premières étapes du retraitement de la liqueur noire, sur le site de l'usine papetière. On peut donc considérer que la liqueur noire à 45% massique de matière sèche est composée de trois fractions principales : la matière minérale, la lignine Kraft et les hémicelluloses. La teneur en matière inorganique a été déterminée lors de l'analyse thermogravimétrique, 38% massique rapporté à la matière sèche, et la proportion massique de lignine a été trouvée autour de 37%. La proportion en hémicelluloses est calculée par différence connaissant la masse de matière sèche totale, soit environ 25% massique. Cette composition correspond aux valeurs trouvées dans la littérature pour des liqueurs noires Kraft issues de différentes essences de bois.

Composants	Méthode utilisée	**Résultats de ce travail** *Pinus pinaster*	**Résineux [141]** *Pinus caribaea*	**Feuillu [**101**]** *Eucalyptus grandis*
Matière inorganique	Analyse thermogravimétrique	38 ± 2	43	41 ± 4
Lignine	Précipitation acide	37 ± 3	39	40 ± 2
Matière organique non ligneuse	Calculée par différence	25 ± 5	18	19 ± 5

Tableau 3 : Composition massique globale de différentes liqueurs noires Kraft industrielles

2) Teneur en groupes hydroxyles de la lignine extraite par précipitation acide

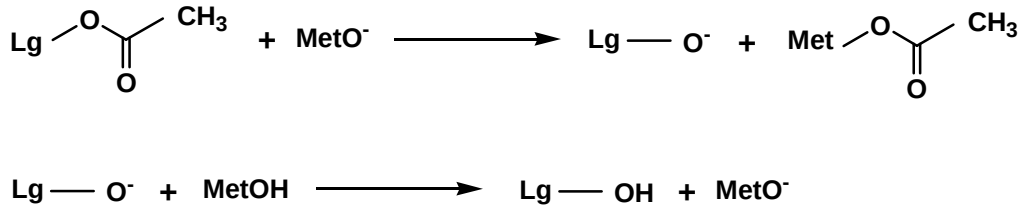
Les fonctions hydroxyles portées par la lignine Kraft contenue dans la liqueur noire seront utilisées lors de la réaction de réticulation. Le taux de fonctions réactives est donc une donnée importante pour la mise en œuvre de la liqueur noire dans le procédé de synthèse des matériaux poreux. Les teneurs en groupes hydroxyles totale et phénolique de lignines Kraft peuvent être évaluées en utilisant une série de modifications chimiques suivie d'une analyse des petites molécules formées par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) [142]. La lignine extraite est tout d'abord acétylée par l'anhydride acétique en présence de pyridine afin de permettre sa solubilisation en milieu organique (Équation 1).



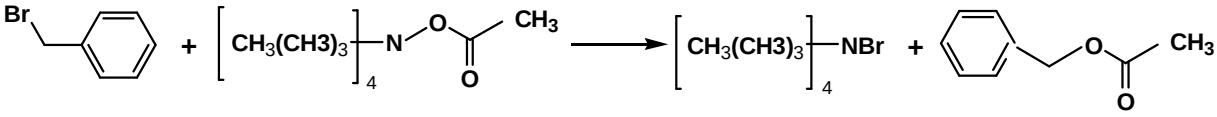
Équation 1: Equation bilan de la réaction d'acétylation des polyols par l'anhydride acétique

a) Teneur en groupes hydroxyles totale

La lignine acétylée est transestérifiée par ajout de méthoxyde de sodium dans le méthanol (Équation 2). Quand l'eau est ajoutée au mélange réactionnel, elle réagit immédiatement avec l'anion méthoxyde (base forte) pour créer des ions hydroxydes qui sont actifs dans la saponification de l'acétate de méthyle. L'acide formé est transformé en sel par ajout d'hydroxyde de trétrabutylammonium, puis en acétate de benzyle par action du bromure de benzyle (Équation 3). L'acétate de benzyle peut être dosé quantitativement par CPG en utilisant le propionate de benzyle comme étalon interne.



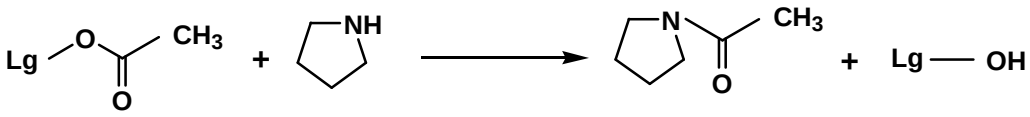
Équation 2 : Equations bilan de la réaction de transestérification de la lignine acétylée



Équation 3 : Equation bilan de la réaction de formation de l'acétate de benzyle

b) Teneur en groupes hydroxyles phénolique

La quantité de groupes acétyles phénoliques de la lignine acétylée peut être déterminée grâce à une déacétylation sélective dans la pyrrolidine, appelée aminolyse (Équation 4). La vitesse de déacétylation d'acétates aromatiques dans la pyrrolidine est beaucoup plus importante que celle des acétates aliphatiques, dans des conditions douces. La 1-acétylpyrrolidine formée très rapidement peut être dosée quantitativement par CPG en utilisant le 1-méthylenaphthalène comme étalon interne. Plusieurs échantillons sont dosés à des temps de réaction différents, entre 1 minute et 60 minutes, afin de tracer la courbe représentant la quantité 1-acétylpyrrolidine formée en fonction du temps de réaction (Figure 11). Une extrapolation de la partie linéaire de cette courbe à un temps de réaction nul permet de déterminer la teneur en groupes hydroxyles phénolique de la lignine. La teneur en hydroxyles aliphatiques de la lignine Kraft peut être calculée par différence entre la teneur en hydroxyles totale et la teneur en hydroxyles phénolique.



Équation 4 : Equation bilan de la réaction d'aminolyse de la lignine acétylée

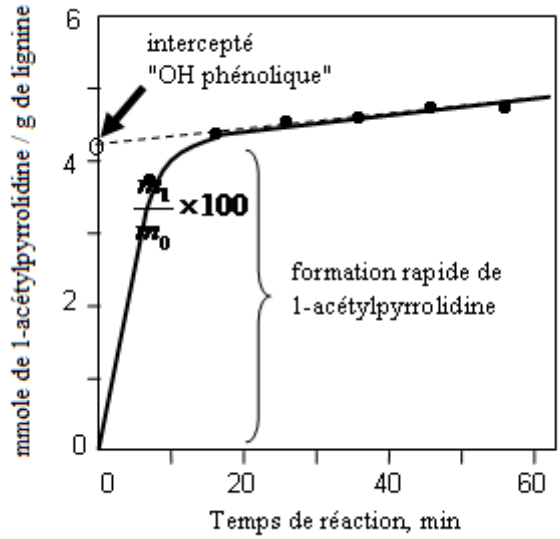


Figure 11 : Courbe typique de l'aminolyse

c) Résultats obtenus

D'après la méthode de dosage employée, la lignine extraite par précipitation acide possède une teneur en groupes hydroxyles totale d'environ 6,9 mmol/g_{lig} et une teneur en groupes hydroxyles phénolique d'environ 3,4 mmol/g_{lig} (Tableau 4). La teneur en groupes hydroxyles aliphatiques de la lignine extraite peut donc être estimée à 3,5 mmol/g_{lig}. Ces teneurs correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature pour différentes lignines Kraft. Ce dosage n'a cependant pas pu être réalisé sur la liqueur noire en raison de son insolubilité dans les solvants organiques et sur les hémicelluloses car il n'a pas été possible de les extraire sélectivement de la liqueur noire sans dégradation.

Source	**Résultats de ce travail** *Pinus pinaster*	**Lignine Kraft de Pin [142]**	**Lignine Kraft [143]**
Méthode utilisée	Chromatographie en Phase gazeuse	Chromatographie en Phase gazeuse	RMN 1H
Teneur en groupe OH totale (mmol/g)	6,9 ± 0,1	6,7	6,52
Teneur en groupe OH phénolique (mmol/g)	3,4 ± 0,2	3,5	2,29

Tableau 4 : Teneurs en groupes hydroxyles totale et phénolique obtenues pour différentes Lignine Kraft

II. Propriétés physiques de la liqueur noire en fonction de sa concentration en matière sèche

L'efficacité de la réaction de réticulation est fortement dépendante de la concentration en polymère. Dans le cas de la liqueur noire Kraft, une augmentation de sa concentration en matière sèche permettrait d'obtenir un réseau polymérique plus dense. Cependant, ce facteur est susceptible de modifier les propriétés physiques de la liqueur noire, en particulier son comportement rhéologique.

1) Comportement rhéologique

Une étude du comportement rhéologique de liqueurs noires concentrées à 45% ou 50% massique de matière sèche, a été réalisée en partenariat avec l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et sur les Matériaux (IPREM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Un viscosimètre à double disque a permis de déterminer la viscosité dynamique des solutions en fonction de la contrainte appliquée pour différentes températures. Le diagramme de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse a été tracé pour la liqueur industrielle à 45% de matière sèche à 20°C et pour la liqueur noire à 50% de matière sèche à 20°C, 30°C et 40°C (Figure 12). La viscosité à contrainte nulle de la liqueur noire augmente fortement avec la concentration massique en matière sèche. A 20°C, elle passe de 0,1 à 10 Pa.s quand la concentration massique en matière sèche passe de 45% à 50%. De plus, la viscosité de la liqueur noire à 45% massique de matière sèche est constante quelle que soit la contrainte appliquée. Elle se comporte donc comme un fluide newtonien. Au contraire, la

viscosité de la liqueur noire à 50% massique de matière sèche diminue lorsque la contrainte augmente ce qui est caractéristique des fluides rhéofluidifiants. Ce comportement a déjà été observé pour d'autres liqueurs noires Kraft et des corrélations ont été établies entre la composition de la liqueur noire et son comportement rhéologique [144].

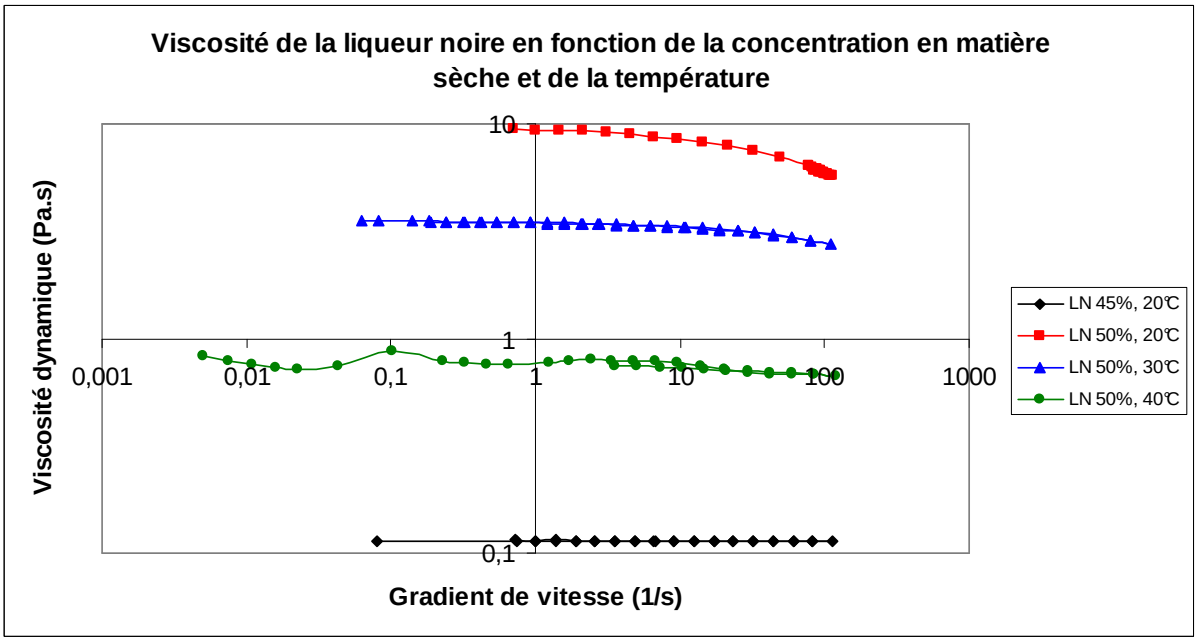


Figure 12 : Viscosité de la liqueur noire en fonction de la concentration massique en matière sèche et de la température

Les analyses réalisées sur la liqueur noire à 50% massique de matière sèche ont également montré une forte influence de la température sur le comportement rhéologique de la liqueur noire. La viscosité à contrainte nulle est diminuée quand la température augmente, passant de 10 Pa.s à 1 Pa.s entre 20 et 40°C. Le caractère rhéofluidifiant de la liqueur noire diminue également quand la température augmente et son comportement se rapproche de celui d'un fluide newtonien. Cependant, l'émulsion doit être réalisée à température ambiante afin de ralentir la réaction de réticulation, qui s'active à 50°C. L'augmentation de la température d'émulsification en vue d'abaisser la viscosité de la liqueur noire ne pourra pas être utilisée dans notre cas.

Ainsi, la liqueur noire ne pourra pas être concentrée à plus de 50% massique de matière sèche. A cette concentration, la viscosité de la liqueur noire est de 10 Pa.s à température ambiante. Cette viscosité étant relativement importante, la méthode d'émulsification devra être choisie en conséquence. Le système d'agitation retenu devra impliquer un fort cisaillement, afin de réaliser une dispersion homogène de phase dispersée dans la liqueur noire, tout en limitant l'apport de chaleur à l'émulsion.

2) Comportement physique de la liqueur noire en tant que solution de polymères

Afin d'expliquer l'évolution des propriétés physiques de la liqueur noire en fonction de la concentration en matière sèche, des travaux utilisant l'*Analyse Calorimétrique Différentielle* (DSC) ont été rapportés dans la littérature [145]. Ces travaux montrent qu'à faible concentration en matière sèche, la liqueur noire se comporte comme une solution aqueuse et diluée de polymères. La transition observée sur le thermogramme obtenu en DSC correspond donc à un pic de cristallisation de l'eau dont la température diminue quand la concentration en matière sèche augmente. Cette diminution de la température de cristallisation peut être expliquée par un confinement de l'eau contenue quand la liqueur noire est concentrée. En effet, le rapprochement des chaines polymériques enferment progressivement l'eau sous forme de gouttelettes au sein d'un réseau polymérique. Ce phénomène peut d'ailleurs être utilisé afin de déterminer la taille des gouttelettes de phase dispersée dans des émulsions eau-dans-huile [146]. A forte concentration en matière sèche les interactions entre les polymères deviennent importantes et la liqueur noire se comporte comme un réseau polymérique imbibé par un solvant. Une transition vitreuse est observée sur le thermogramme obtenu en DSC dont la température augmente quand la concentration en matière sèche augmente. Ce comportement peut être justifié par une densification progressive du réseau polymérique à mesure que la concentration en matière sèche augmente. La perte de mobilité des chaines polymériques explique la forte augmentation de viscosité de la liqueur noire à partir de 50% de matière sèche. Dans ces travaux, les températures de cristallisation ou de transition vitreuse sont reportées sur un diagramme en fonction de la concentration massique en matière sèche. En ajoutant la température de cristallisation de l'eau pure d'un côté et la température de transition vitreuse de la liqueur noire sèche de l'autre, on obtient deux courbes qui se rejoignent autour de 50% de matière sèche. La concentration en matière sèche

correspondant à la formation d'un réseau polymérique de faible énergie varie selon l'origine de la liqueur noire.

Nous avons réalisé une étude similaire sur la liqueur noire industrielle mise à disposition. Pour cela des solutions de concentration massique connue ont été réalisées à partir de la liqueur noire industrielle à 45% massique de matière sèche, soit par dilution soit par concentration, afin d'obtenir une gamme de concentration entre 10 et 70%. La température de transition vitreuse correspondant à 100% de liqueur noire a été déterminée à partir d'un échantillon séché à 105°C avant l'analyse DSC. A titre d'exemple, les thermogrammes obtenus pour les solutions concentrées à 30% et 50% massique de matière sèche sont reportées dans la Figure 13.

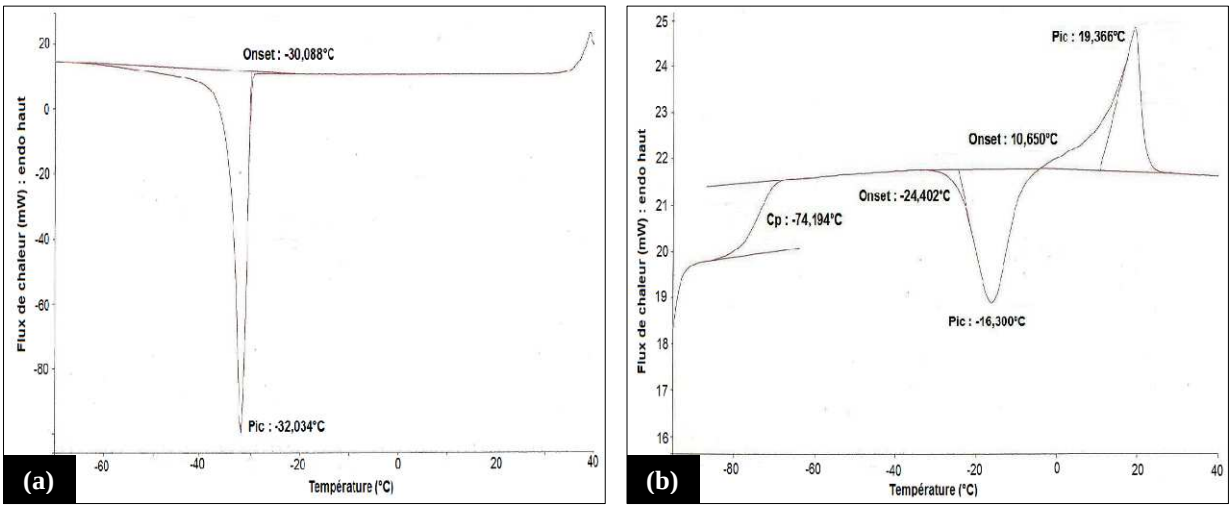


Figure 13 : Thermogrammes obtenus suivant la concentration de la liqueur noire (a) 30% massique de matière sèche (b) 50% massique de matière sèche

Les températures de cristallisation ou de transition vitreuse obtenues pour les différentes solutions réalisées sont reportées dans la Figure 14. On constate que les deux courbes se rejoignent pour une concentration de 45% massique en matière sèche. La liqueur noire industrielle, concentrée à 45% massique de matière sèche, a un comportement particulier puisque de nombreux pics sont présents sur le thermogramme obtenu (Figure 15). Une température de cristallisation a pu être déterminée à 194 K, mais les autres pics n'ont pas été attribués. Ce comportement intermédiaire est susceptible de perturber le processus de réticulation. La liqueur noire à 50% massique de matière sèche représente donc le meilleur compromis entre la viscosité de la liqueur noire et la présence d'un réseau polymérique faiblement mobile et imbibé de solvant.

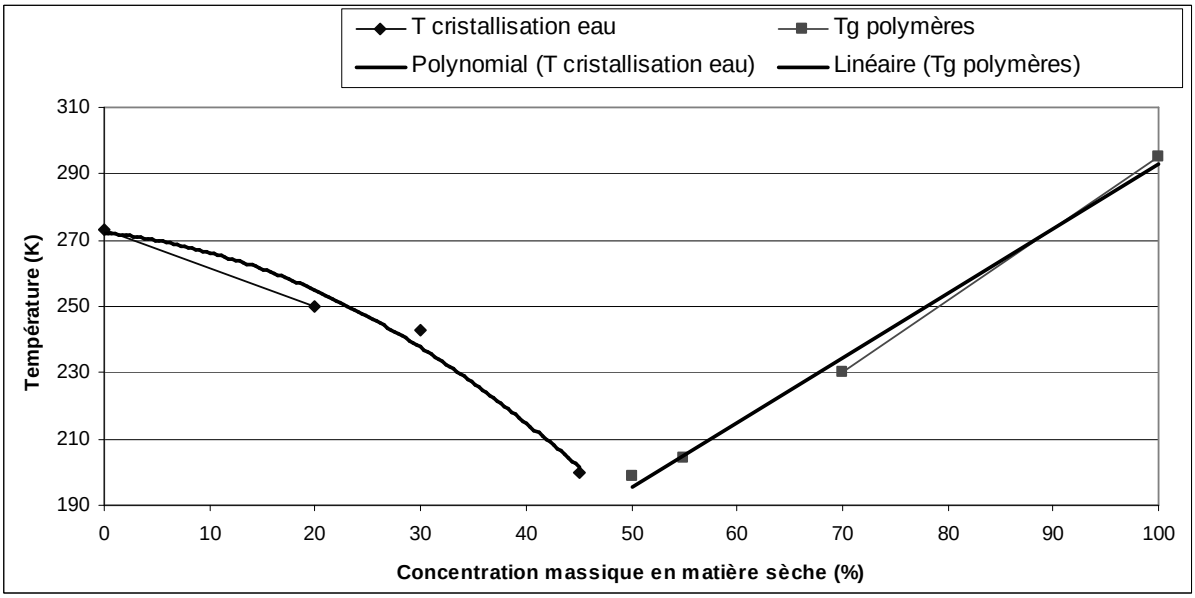


Figure 14 : Températures des transitions obtenues sur les thermogrammes en fonction de la concentration massique en matière sèche de la liqueur noire.

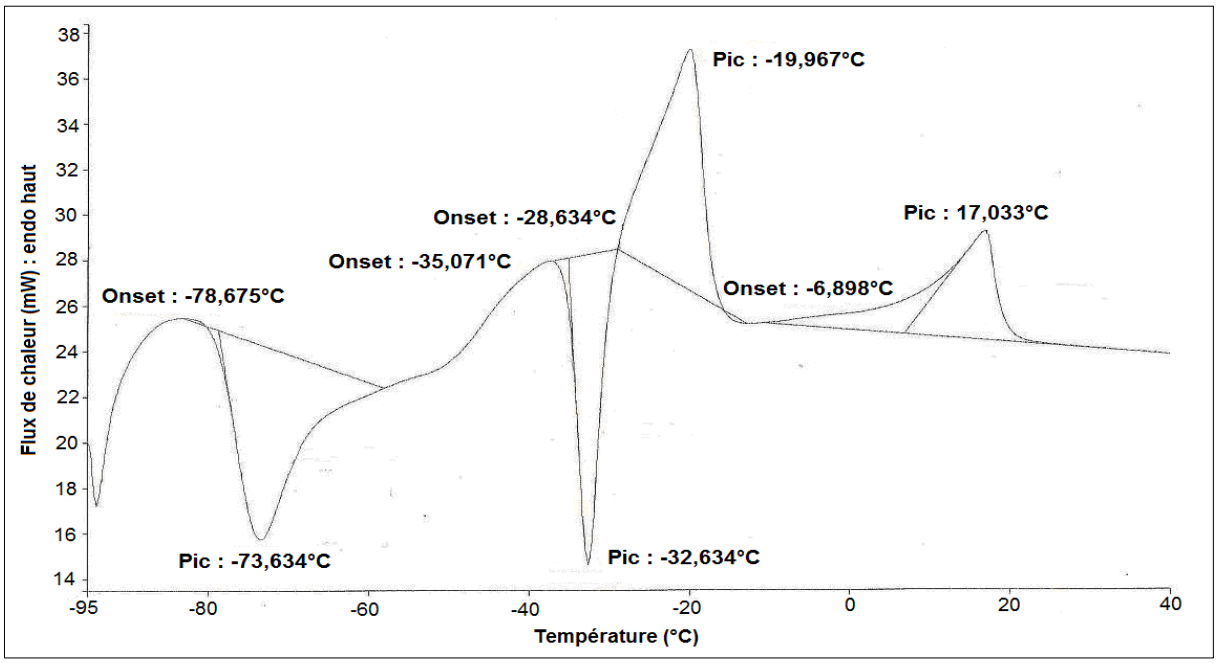


Figure 15 : Thermogramme obtenu dans le cas de la liqueur noire industrielle concentrée à 45% massique de matière sèche

III. Détermination d'une formulation de l'émulsion adaptée aux propriétés physico-chimiques de la liqueur noire employée

Ce projet de thèse est basé sur la mise au point d'une méthode de synthèse répondant à deux objectifs. D'une part, la méthodologie polyHIPE doit être adaptée aux propriétés physico-chimiques particulières de la liqueur noire Kraft employée. D'autre part, la mise en œuvre d'un procédé peu coûteux et ayant un impact modéré sur l'environnement est souhaitée, afin d'augmenter l'intérêt de la valorisation de liqueur noire Kraft. Les possibilités de contrôle de la morphologie des matériaux obtenus ont donc étudiées à partir d'une formulation d'émulsion déterminée.

Une émulsion est constituée de trois composants principaux : une phase dispersée sous forme de fines gouttelettes dans une phase continue, et un agent tensioactif. Dans notre cas, la liqueur noire est la phase continue car elle contient les polymères qui vont constituer le réseau polymérique final. Comme il s'agit d'une solution aqueuse, elle sera émulsionnée par une phase dispersée hydrophobe afin de réaliser une émulsion directe en présence d'un tensioactif hydrophile. Un agent réticulant permettant de générer un réseau tridimensionnel à partir de la lignine dissoute dans la phase continue devra également être choisi.

1) Phase dispersée

La formation d'émulsions concentrées directes nécessite l'emploi d'une quantité importante de phase dispersée qui est généralement un hydrocarbure constitué d'alcanes à longue chaine. L'utilisation d'une huile végétale hydrophobe a donc été privilégiée afin de réduire l'impact environnemental du procédé. Différentes huiles végétales comme l'huile de ricin, l'huile d'olive ou l'huile de lin, ont été envisagées en tant que phase dispersée lors de tests préliminaires. Un phénomène de crémage des émulsions a été observé avec la plupart des huiles envisagées, c'est-à-dire la formation d'une émulsion riche en huile à la surface de l'échantillon.

Les émulsions les plus stables ont été obtenues avec l'huile de ricin qui est issue des graines d'un arbrisseau d'origine tropicale de la famille des Euphorbiacées, le ricin, *Ricinus communis*. Elle est incolore à jaune très clair et est constituée à plus de 90% par des triacylglycérols (esters de glycérol et d'acides gras) impliquant un acide gras en C18, insaturé et hydroxylé : l'acide ricinoléique ou acide (*R*)-(+)-12-hydroxyoctadécénoïque (Figure 16). Le paramètre de solubilité d'Hildebrand a été évalué pour l'huile de ricin et pour l'eau pure, respectivement à 8,9 $(cal.cm^{-3})^{1/2}$ et 23,5 $(cal.cm^{-3})^{1/2}$ [147]. Nous avons assimilé le paramètre de solubilité de la liqueur noire à celui de l'eau pure car dans le cas de la liqueur noire, il est variable selon sa composition et donc selon sa concentration massique en matière sèche. Cependant, comme la liqueur noire contient une concentration importante en ions, son paramètre de solubilité est susceptible d'être supérieur à celui de l'eau pure et donc de favoriser d'autant plus la stabilité de l'émulsion.

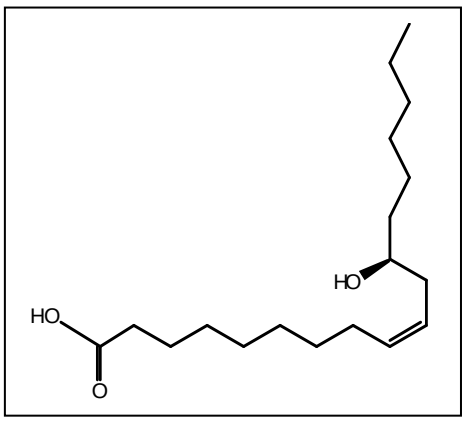


Figure 16 : Formule développée de l'acide ricinoléique

Les propriétés physiques de l'huile de ricin présentent en outre plusieurs avantages dans le contexte de ce procédé. Elle possède une viscosité importante pour une huile végétale, η = 950 mPa.s à 20°C, ce qui diminue la mobilité des gouttelettes de phase dispersée et entraine une meilleure stabilité de l'émulsion. Sa viscosité est tout de même largement inférieure à celle de la liqueur noire concentrée à 50% de matière sèche, η = 10 000 mPa.s à 20°C. La densité de l'huile de ricin est également élevée, d=0,955 à 20°C, ce qui explique l'atténuation du phénomène de crémage de l'émulsion par rapport à d'autres huiles. La densité de la liqueur noire à 50% de matière sèche est en effet relativement importante, d = 1,3 à 20°C. L'huile de ricin présente également les avantages d'être une huile non alimentaire et d'être soluble dans l'éthanol grâce à la présence de groupements hydroxyles sur les chaines de l'acide. Ce solvant, vert et peu couteux, pourra donc être utilisé pour éliminer l'huile après l'étape de réticulation.

2) Agent tensioactif

Le troisième constituant de l'émulsion, le tensioactif, joue un rôle prépondérant au niveau de la stabilité de l'émulsion dans le temps et donc au niveau de la structure finale des matériaux. Le tensioactif choisi doit avoir plus d'affinité pour la phase continue que pour la phase dispersée. Dans notre cas un tensioactif hydrophile sera utilisé pour stabiliser l'émulsion huile de ricin / liqueur noire. Comme pour les autres constituants de l'émulsion, l'utilisation de tensioactifs issus de ressources renouvelables a été privilégiée. Même si d'autres tensioactifs ont été testés, un composé issu de l'huile de ricin commercialisé sous le nom de Cremophor EL, s'est révélé être très performant tout au long de l'étude (Figure 17). Il s'agit d'huile de ricin éthoxylée obtenue par réaction de l'huile de ricin avec de l'oxyde d'éthylène ce qui augmente son caractère hydrophile. Son HLB élevé, 12-14, rend compte de son affinité avec l'eau et son affinité avec la phase dispersée découle du fait qu'il est directement dérivé de l'huile de ricin. Ce tensioactif est beaucoup moins toxique que la plupart des tensioactif non ioniques courants et il est d'ailleurs utilisé dans la formulation de médicaments comme des anticancéreux [148].

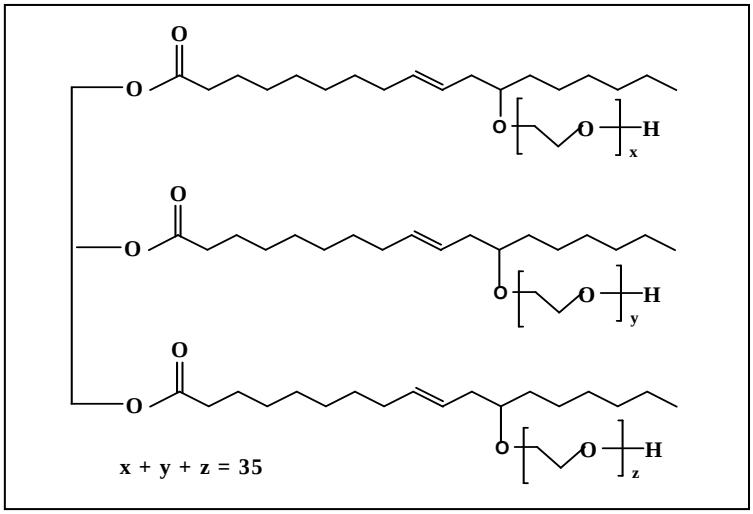
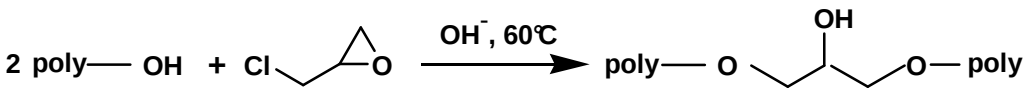


Figure 17 : Formule développée du Cremophor EL

3) Agent réticulant

Le procédé de synthèse des matériaux poreux implique une réaction de réticulation de la lignine Kraft présente dans la phase continue de l'émulsion, afin de former un réseau polymérique tridimensionnel. Dans notre cas, l'agent réticulant est imposé par la réactivité de la lignine Kraft et les propriétés chimiques de la liqueur noire. La réticulation de polymères naturels par l'épichlorhydrine est couramment utilisée car il s'agit d'un réactif facilement accessible qui crée des ponts entre les fonctions hydroxyles portées par les chaînes polymériques en milieu basique [149] (Équation 5). D'après l'équation bilan, une quantité de 0,5 équivalent d'épichlorhydrine est suffisante pour obtenir une réaction totale avec les groupes hydroxyles de la lignine. Cependant, ce composé s'hydrolyse rapidement en milieu fortement basique. Un excès d'épichlorhydrine est donc généralement nécessaire lors de la réaction avec de la lignine Kraft non modifiée.



Équation 5 : Equation bilan de la réaction de réticulation des polyols par l'épichlorhydrine

La mise en œuvre d'une réaction chimique à partir d'un mélange complexe comme la liqueur noire Kraft est difficile à contrôler. En effet, elle contient différents composés portant des fonctions hydroxyles, comme de la lignine Kraft et des hémicelluloses. La phase dispersée et le tensioactif employés lors de l'émulsification possèdent également des fonctions hydroxyles. On peut cependant noter que la lignine Kraft possède des fonctions hydroxyles phénoliques, 3,4 mmol/g, plus réactives que les hydroxyles aliphatiques des autres composés. D'autre part, l'épichlorhydrine est un composé toxique et potentiellement cancérigène dont l'emploi doit être minimisé.

Des essais préliminaires de réticulation ont été réalisés à partir de liqueur noire concentrée à 50% massique de matière sèche. Les échantillons obtenus après 24 heures de réaction à 60°C, ont été lavés intensivement à l'éthanol. Un échange de solvant avec de l'éther diéthylique a permis de les séchés à l'air ambiant. Les matériaux obtenus sont poreux, et on peut voir sur des micrographies MEB qu'ils sont constitués de nodules de matière agglomérés (Figure 18). Cette structure particulière découle généralement d'une séparation de phase induite par la réaction de réticulation [150]. Ce phénomène est dû à la formation de deux phases non miscibles à partir d'une solution de polymères durant la réaction de réticulation. Plus la densité de réticulation augmente, plus le réseau polymérique en cours de formation devient insoluble dans le solvant de la phase continue. On observe donc la formation de nodules de matière qui s'agglomèrent en structures plus grandes, appelées *microsphères*. Au cours de la réaction, les nodules de matière se séparent de la matière non réticulée et du solvant créant une deuxième phase solide. Après élimination de la phase porogénique constituée par le solvant de la phase continue, la porosité du matériau final provient des interstices entre les microsphères ce qui rend difficile le contrôle des propriétés morphologiques des matériaux. Dans le cas de la liqueur noire Kraft, la présence d'une fraction importante d'eau et de matière inorganique explique ce phénomène de séparation de phase durant la réaction de réticulation.

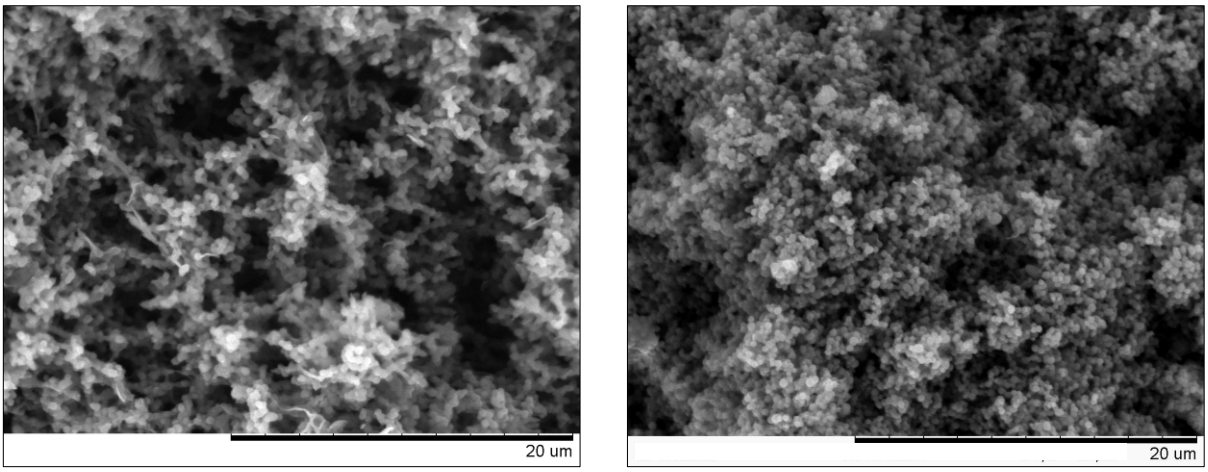


Figure 18 : Micrographies MEB des matériaux obtenus après réticulation de liqueur noire par l'épichlorhydrine (a) 5% massique d'épichlorhydrine (b) 10% massique d'épichlorhydrine.

Les matériaux obtenus avec un taux de 10% massique d'épichlorhydrine ont une structure interne beaucoup plus régulière et compacte que les matériaux obtenus avec 5% massique. Une quantité élevée d'agent réticulant semble donc être nécessaire pour compenser l'hydrolyse de ce composé en milieu fortement basique.

4) Formulation de référence

Cette formulation de référence est calculée pour 20g de liqueur noire afin d'adapter la quantité d'émulsion aux dimensions de l'émulsionneur utilisé (Tableau 5). La fraction volumique d'huile de ricin a été fixée à $\Phi = 0,54$ car cela permet d'obtenir des émulsions très stables qui seront plus faciles à étudier. Lors d'essais préliminaires, il a été montré que des solutions de liqueur noire contenant plus de 8% massique de Cremophor EL sont trop visqueuses pour être émulsionnées efficacement. Cette proportion a donc été retenue comme le taux maximum de tensioactif pouvant être utilisé dans le cadre de cette formulation.

	Phase continue		**Tensioactif**	**Phase dispersée**
Constituant	Liqueur noire Kraft	Epichlorhydrine	Cremophor EL	Huile de ricin
Paramètre	Concentration en matière sèche : 50% mass.	10 % mass. par rapport à la liqueur noire	8% mass. par rapport à la phase continue	Fraction volumique d'huile de ricin $\Phi = 0,54$
Masse (g)	20	2,2	1	20

Tableau 5 : Résumé des paramètres de la formulation de référence

IV. Méthode de synthèse de matériaux poreux à partir de la formulation de référence

1) Système d'émulsification

Les émulsions concentrées précurseurs de polyHIPEs, sont généralement réalisées dans un réacteur muni d'une agitation mécanique. Cette méthode permet d'insérer la phase dispersée goutte à goutte tout au long de l'émulsification. Les émulsions à base de liqueurs noires sont trop visqueuses pour être réalisées en utilisant cette méthode. Une élévation de la température d'émulsification pourrait permettre de réduire cette viscosité, mais la présence d'épichlorhydrine, qui a une température d'activation de 50°C, ne permet pas une telle approche.

Dans les émulsificateurs industriels, la dispersion est réalisée en forçant le mélange à émulsionner à passer par un petit orifice sous pression [151]. Le système majoritairement utilisé dans cette étude est basé sur la même technique et a été conçu à l'Institut des Sciences Moléculaires. Cet appareillage a été appelé *système pousse-seringue* [152]. La vitesse et le temps d'agitation sont facilement ajustables ce qui permet de contrôler la morphologie et l'homogénéité des émulsions. Dans notre cas, la viscosité importante de l'émulsion oblige à utiliser un système constitué d'une seule pièce : un tube métallique constitué de deux chambres, de dimensions : di = 30mm l = 200mm, reliées par un canal de petit diamètre, de dimensions : di = 2mm l = 15mm, contient le mélange à émulsionner (Figure 19). Ce tube métallique est fermé aux deux extrémités par des pistons de seringues en plastique de 50ml. Puis, il est placé, entre des buttoirs, sur un banc muni de deux poussoirs entraînés par un moteur. Un mouvement de va-et-vient régulier est appliqué aux pistons qui ferment le tube

métallique et le mélange est forcé à passer alternativement d'une chambre à l'autre par le petit canal de jonction. Ce mouvement alternatif crée un fort cisaillement tout en limitant l'apport énergétique transmis à l'émulsion. Il est à remarquer qu'avec ce type de système, tous les constituants de l'émulsion doivent être ajoutés en début de manipulation. La fraction maximale d'huile de ricin insérée dans l'émulsion pourrait en être diminuée car les émulsions hautement concentrées sont généralement réalisées par ajout progressif de phase dispersée dans l'émulsion au cours de la préparation.

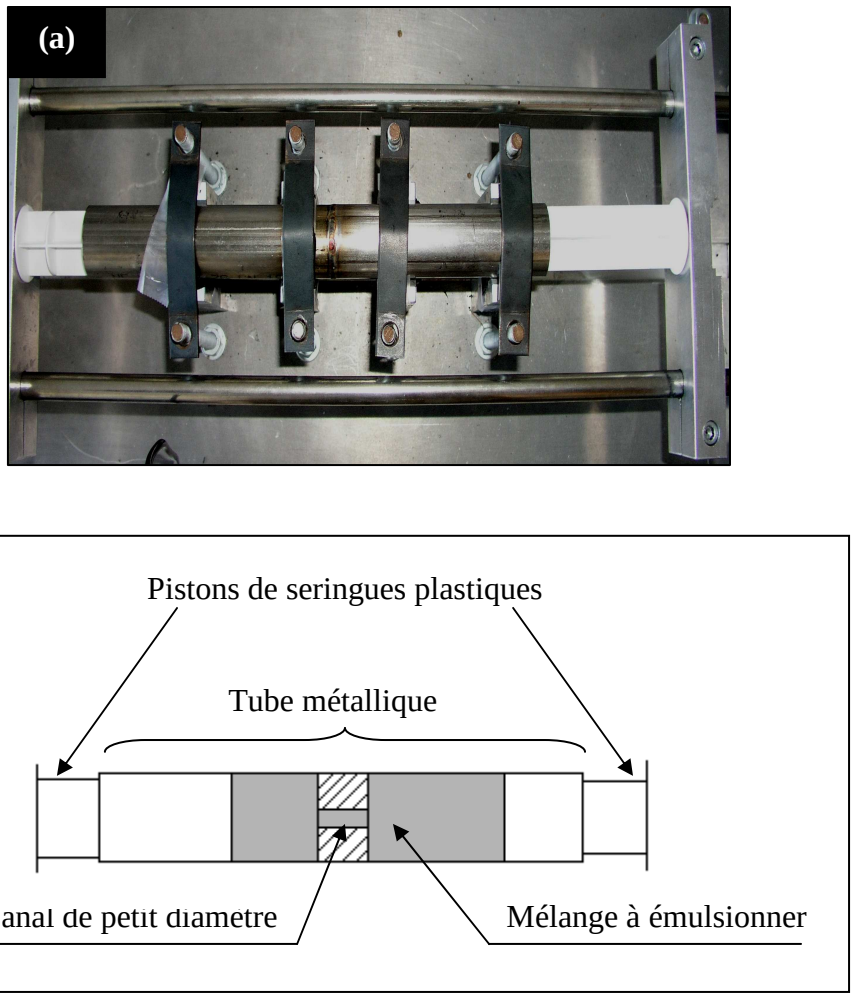


Figure 19 : Système pousse-seringue (a) photographie du tube métallique fixé sur le banc (vue de dessus), (b) schéma représentant l'intérieur du tube métallique

2) Mise en œuvre de la réaction de réticulation de la liqueur noire par l'épichlorhydrine

Une fois l'émulsion formée, elle est placée dans un moule cylindrique en PTFE de dimensions : di = 3cm l = 2cm. Les moules sont remplis à ras bord et placés sur des supports amovibles et étanches (Figure 20). Après 24 heures de réaction à 60°C, les moules cylindriques sont retirés de leur support. Des monolithes cylindriques rigides, qui adhérent aux parois du moule, sont obtenus.

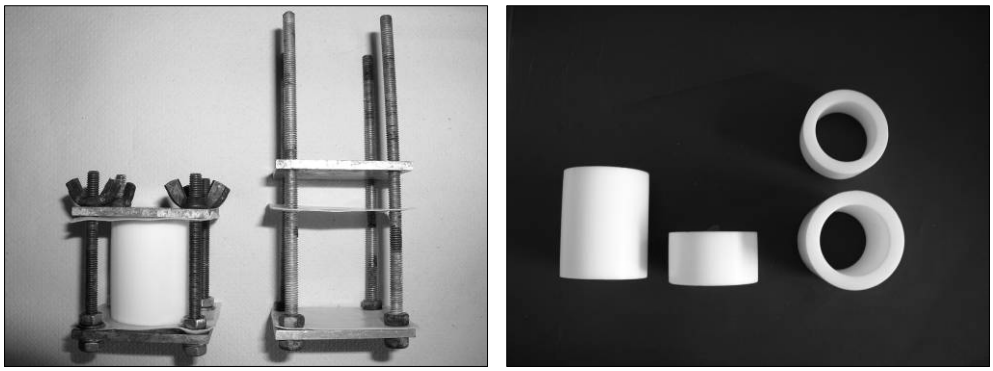


Figure 20 : Photographies des moules utilisés lors de la réticulation des émulsions

3) Extraction des porogènes contenus dans les monolithes réticulés

Après l'étape de réticulation, les fluides contenus dans les monolithes, c'est-à-dire l'huile de ricin dispersée sous forme de gouttelettes, le tensioactif et l'eau qui imbibe le réseau polymérique réticulé, doivent être éliminés. Les principaux constituants de l'émulsion, l'huile de ricin, le Cremophor EL, l'épichlorhydrine et l'eau sont solubles dans l'éthanol. Ce solvant vert issu de la fermentation de la biomasse sera donc préférentiellement utilisé pour laver les matériaux. Les monolithes réticulés sont tout d'abord plongés dans un bain d'éthanol à température ambiante durant 24 heures, avec le moule en PTFE. Cette étape préliminaire permet de démouler les matériaux sans les dégrader. Afin d'extraire totalement les différents composants de l'émulsion, les monolithes doivent ensuite être lavés intensivement à l'aide d'un soxhlet pendant 7 jours. Une fois lavés, les matériaux imbibés d'éthanol doivent être séchés à température ambiante afin de préserver leur structure interne. Pour cela un échange de solvant avec de l'éther diéthylique est tout d'abord réalisé, durant 24 heures à température

ambiante. Les matériaux sont ensuite séchés à l'air ambiant durant 7 jours. A l'issus de ce procédé, des monolithes secs et poreux sont obtenus (Figure 21). Leur densité apparente varie entre 0,3 et 0,5 g/ml selon la formulation utilisée. On peut noter que les temps d'extraction et de séchage doivent être adaptés à la géométrie des monolithes réalisés. Dans notre cas, deux monolithes cylindriques de dimensions : di = 3cm l = 2cm, sont généralement réalisés.

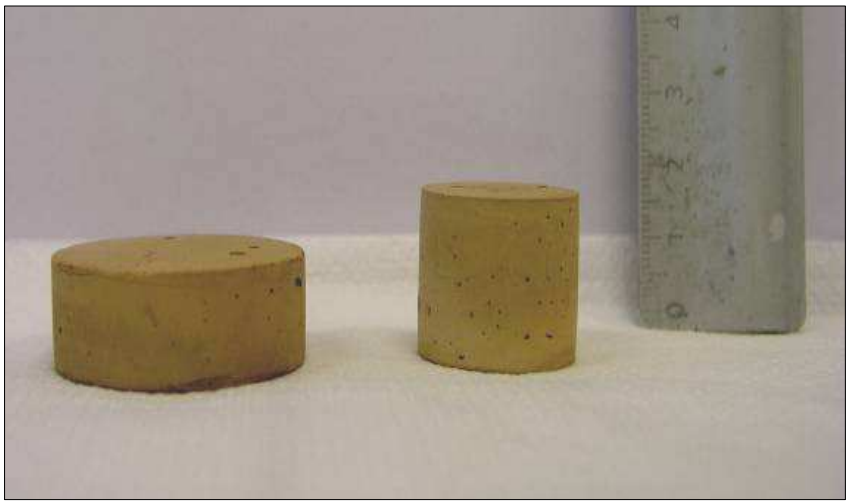


Figure 21 : Photographie de monolithes poreux à base de liqueur noire

V. Conclusion

Les différentes analyses physico-chimiques réalisées sur la liqueur noire industrielle disponible ont permis de mettre au point une formulation de référence et une méthode de synthèse de matériaux poreux répondant aux deux objectifs de ce projet de thèse. Cette méthode de synthèse est en effet adaptée aux propriétés physico-chimiques de la liqueur noire Kraft. D'autre part, les constituants de l'émulsion ont été choisis afin de privilégier l'emploi de ressources renouvelables.

Cette formulation de référence a été définie comme telle car elle permet d'obtenir des matériaux globalement homogènes. L'influence de différents paramètres d'émulsification sur la morphologie finale des matériaux obtenus a pu être étudiée par la suite en modifiant cette formulation de référence.

Chapitre III : Evaluation des possibilités de contrôle de la morphologie finale des matériaux issus d'une émulsion Liqueur noire / Huile de ricin / Cremophor EL

Les caractéristiques morphologiques des matériaux de type polyHIPE peuvent être modulées en faisant varier différents paramètres d'émulsification comme la fraction volumique de phase dispersée insérée dans l'émulsion, la nature et la quantité de tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion ou le temps de cisaillement appliqué. La méthodologie de travail employée dans notre étude consiste à réaliser différentes séries d'émulsions en faisant varier un paramètre d'émulsification par rapport à la formulation de référence qui a été présentée dans le chapitre précédent. Pour chaque formulation, deux émulsions distinctes ont été formées ce qui a permis de synthétiser quatre monolithes de dimensions, d = 3cm l= 2cm. La structure interne de chaque échantillon a été caractérisée par une méthodologie basée sur des techniques d'analyses courantes et les résultats exposés sont des moyennes.

I. Méthodologie développée pour caractériser la morphologie des matériaux obtenus dans le cadre de cette étude

L'analyse morphologique des matériaux poreux obtenus peut être réalisée en combinant plusieurs techniques d'analyse qui permettent d'apporter des informations complémentaires sur leur structure interne. Dans ce projet, les techniques de la *microscopie électronique à balayage* (MEB) et de la *porosimétrie par intrusion de mercure* ont été particulièrement employées.

1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules telles que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou des rayons X. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface du matériau (Figure 22). Dans notre cas, seuls les électrons secondaires peuvent être détectés par l'appareil. Il s'agit d'électron de faible énergie provenant de l'ionisation des atomes situés dans les couches superficielles de l'échantillon. La détection de ces électrons permet de donner des informations topographiques sur la surface de l'échantillon mais ne donne pas d'information sur sa nature chimique.

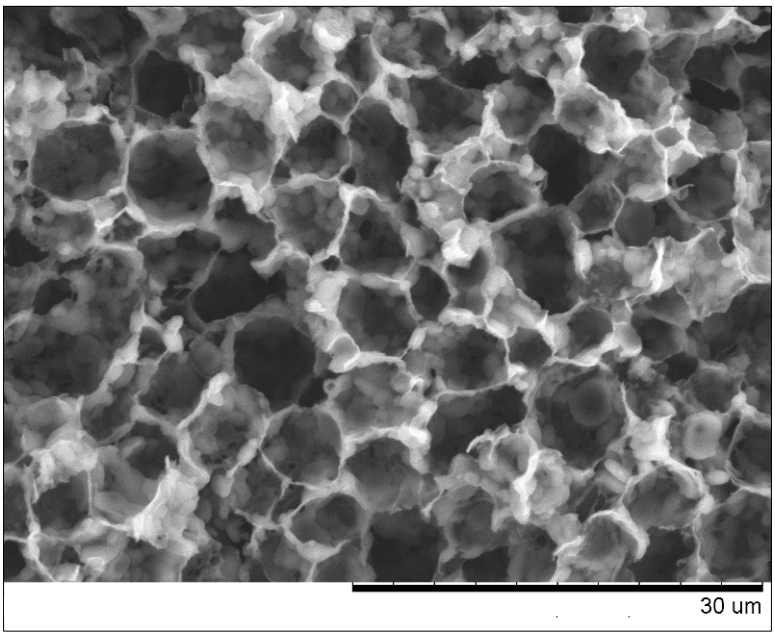


Figure 22 : Micrographie (x3000) d'un monolithe obtenu à partir d'une émulsion Liqueur noire / Huile de ricin correspondant à la formulation de référence.

Une analyse statistique du diamètre des vides peut être réalisée à partir des micrographies MEB et d'un logiciel adapté à la mesure de diamètres, comme Scion Image. Pour cela, une centaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon en considérant le diamètre intérieur des vides et la dimension la plus longue quand les vides ne sont pas sphériques. Un coefficient de correction est appliqué aux mesures brutes, $K = 2/(3^{1/2})$, afin de tenir compte de la courbure des vides sur une image en deux dimensions [153]. Dans cette étude, nous avons appliqué une méthode généralement employée dans le domaine des émulsions pour rendre compte de la distribution de taille des gouttelettes de phase dispersée [154]. Deux grandeurs caractéristiques ont été calculées à partir des séries de mesures réalisées. Le diamètre moyen en volume, **Dmoy**, correspond au diamètre moyen d'une sphère de volume équivalent au diamètre mesuré (Équation 6). Le coefficient d'uniformité, **U**, est défini comme la moyenne de la déviation par rapport à la valeur médiane de la distribution de diamètre (Équation 7). Sa valeur diminue quand cette distribution est plus étroite et à partir de U=0,20 on peut considérer qu'une population monodisperse est obtenue.

Équation 6 : $$\mathbf{Dmoy = \Sigma V_i \times d_i / \Sigma V_i = \Sigma d_i^4 / \Sigma d_i^3}$$

Équation 7 : $$\mathbf{U = (1 / d_{50}) \times (\Sigma | d_{50} - di | \times V_i / \Sigma V_i)}$$

avec d_i : diamètre mesuré, V_i : volume de la sphère de diamètre di et d_{50} : valeur médiane

2) Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette technique est basée sur l'intrusion d'un liquide non-mouillant, comme le mercure, dans un échantillon poreux par incrément progressif de la pression. Une courbe d'intrusion est obtenue, elle correspond au volume de mercure cumulé qui est entré dans le matériau à une pression donnée (Figure 23). L'allure des courbes obtenues montre que les matériaux sont constitués d'une seule taille de pores dans le domaine macroporeux puisque l'intrusion de mercure est négligeable pour des pressions très faibles ou très élevées. On ne constate pas d'effondrement des matériaux lors de l'analyse.

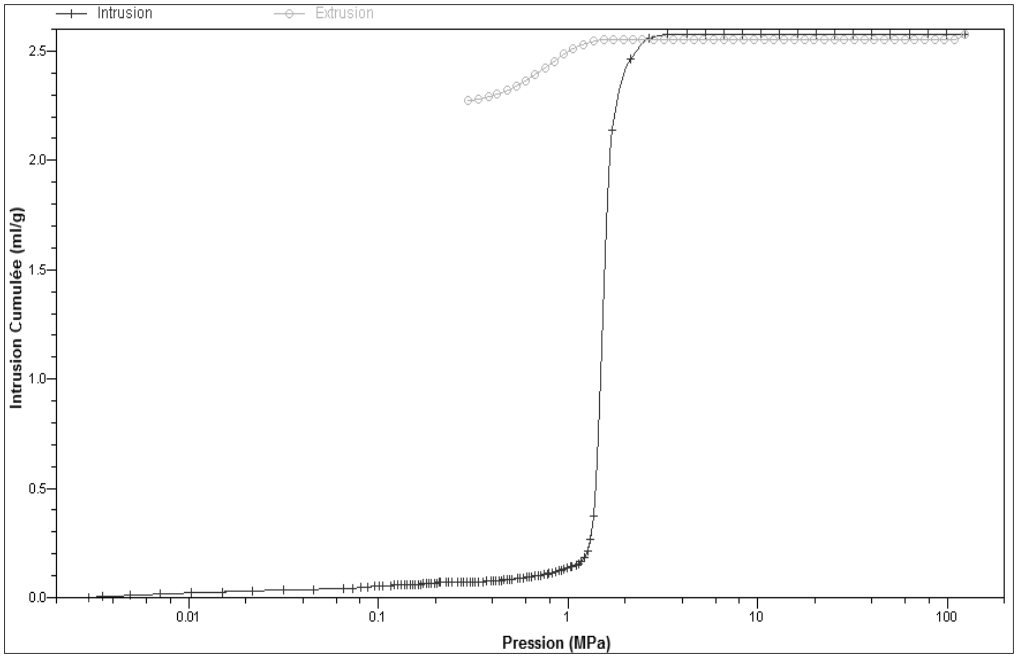


Figure 23 : Exemple de courbe d'intrusion obtenue lors de l'analyse d'un matériau synthétisé à partir d'une émulsion Liqueur noire / Huile de ricin correspondant à la formulation de référence.

La porosité réelle de l'échantillon correspond au volume total de mercure qui pénètre dans l'échantillon et elle peut être comparée à la porosité attendue de l'échantillon correspondant à la fraction volumique de phase dispersée, Φ. Le diamètre des connexions peut être relié à la pression appliquée selon l'équation de Jurin-Laplace **(**Équation 8) [155]. Un exemple de courbe de distribution de la taille des connections est présenté dans la Figure 24. Dans cette étude, la distribution de taille des connexions a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics obtenus sur ces courbes.

Équation 8 : $\mathbf{d = [-4\,\gamma(\cos\theta)\,] / P}$ avec $\gamma = 0{,}484$: tension de surface du mercure

$\theta = 130°$: angle de contact du ménisque à l'interface solide mercure

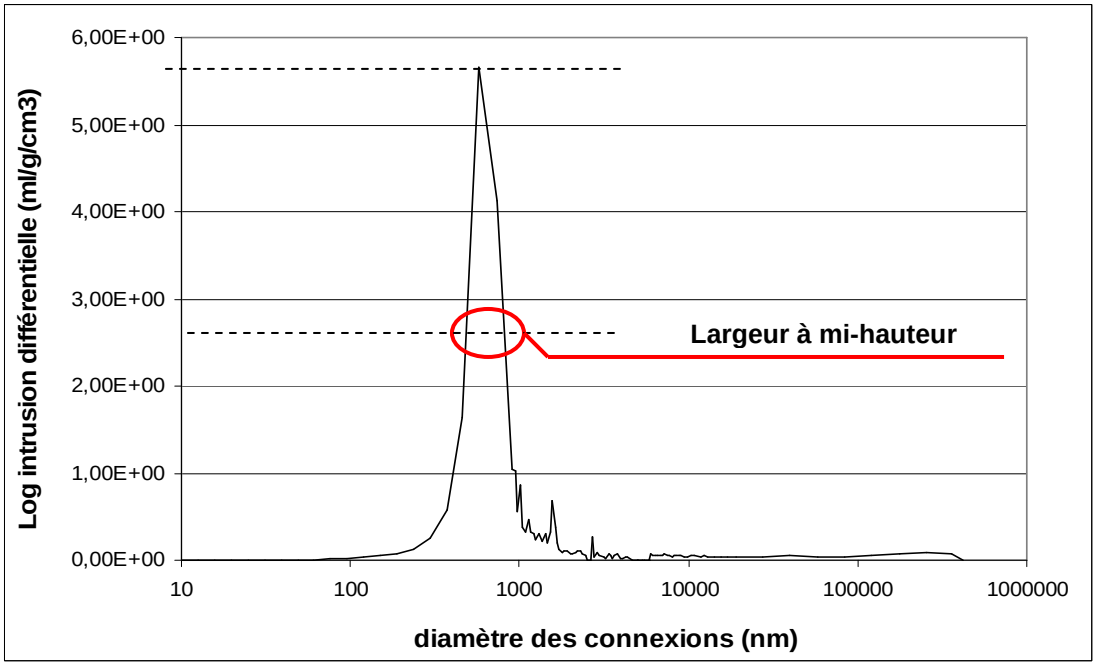


Figure 24 : Exemple de courbe de distribution de taille des connections obtenue lors de l'analyse d'un matériau synthétisé à partir d'une émulsion Liqueur noire / Huile de ricin correspondant à la formulation de référence.

II. Tendances observées sur la morphologie des matériaux obtenus en faisant varier un paramètre d'émulsification par rapport à la formulation de référence

1) Influence de la fraction volumique de phase dispersée, Φ

Quelle que soit l'émulsion que l'on souhaite formuler, il existe une quantité maximale de phase dispersée qu'il est possible d'insérer dans l'émulsion et au-delà de laquelle, l'émulsion s'inverse ou déphase. Cette valeur maximale de la fraction volumique de phase dispersée, Φ, dépend des interactions entre les deux phases et le tensioactif ainsi que des propriétés physiques des deux phases en présence ce qui la rend propre à chaque formulation. Elle est également fortement dépendante de la méthode d'émulsification employée pour réaliser l'émulsion. Par exemple, il est établi qu'un ajout progressif de la phase dispersée permet d'augmenter la fraction volumique insérée [156].

a) Synthèse des matériaux

Une gamme d'émulsions contenant différentes fractions volumiques en huile de ricin comprises entre Φ=0,3 à Φ=0,7 a été réalisée. Les proportions de tensioactif et d'gent réticulant ont été maintenues constantes par rapport à la formulation de référence. Ces émulsions correspondent aux échantillons **EFP30** à **EFP70** qui sont répertoriés dans le Tableau 6. Après 30 minutes de cisaillement à une vitesse de 10 oscillations par minute, seules les formulations correspondant à une fraction volumique d'huile de ricin inférieure à Φ=0,5 ont permis de former des émulsions huile-dans-eau. Cette limitation peut être attribuée au fait que l'huile de ricin est insérée de façon ponctuelle dans l'émulsion. Une émulsion contenant une fraction volumique en huile de ricin de Φ=0,65 a cependant pu être réalisée en ajoutant progressivement dans un mortier de petites fractions d'huile de ricin. L'émulsion obtenue a ensuite été homogénéisée à l'aide de l'émulsionneur dans les mêmes conditions que les échantillons précédents. Cette émulsion correspond à l'échantillon **EFP65M** dans le Tableau 6. Après réticulation, extraction, et séchage, des monolithes poreux ont été obtenus pour les échantillons **EFP30** à **EFP50** ainsi que l'échantillon **EFP65M**.

Echantillon	**Φ**	**Méthode d'émulsification**	**Stabilité de l'émulsion**
EFP30	0,3	30 min, 10 oscillations /min	stable
EFP40	0,4		stable
EFP50	0,5		stable
EFP60	0,6		inversion
EFP70	0,7		inversion
EFP65M	0, 65	Mortier + 30 min, 10 oscillations /min	stable

Tableau 6 : Résumé des échantillons EFP30 à EFP65M

Sur des micrographies MEB à faible grossissement (x1000), on peut voir que tous les monolithes possèdent une structure cellulaire et que la taille des vides semble augmenter quand la fraction volumique de phase dispersée augmente (Figure 25).Ces observations qualitatives doivent êtres confirmées par une analyse de la structure cellulaire des matériaux obtenus. Contrairement aux autres matériaux, les échantillons issus de l'émulsion **EFP65M** (Figure 25 d) possèdent une distribution de taille des vides très large, même après un temps de cisaillement équivalent aux autres échantillons. La méthode d'insertion de l'huile de ricin au mortier ne semble pas assez efficace pour pouvoir émulsifier la liqueur noire.

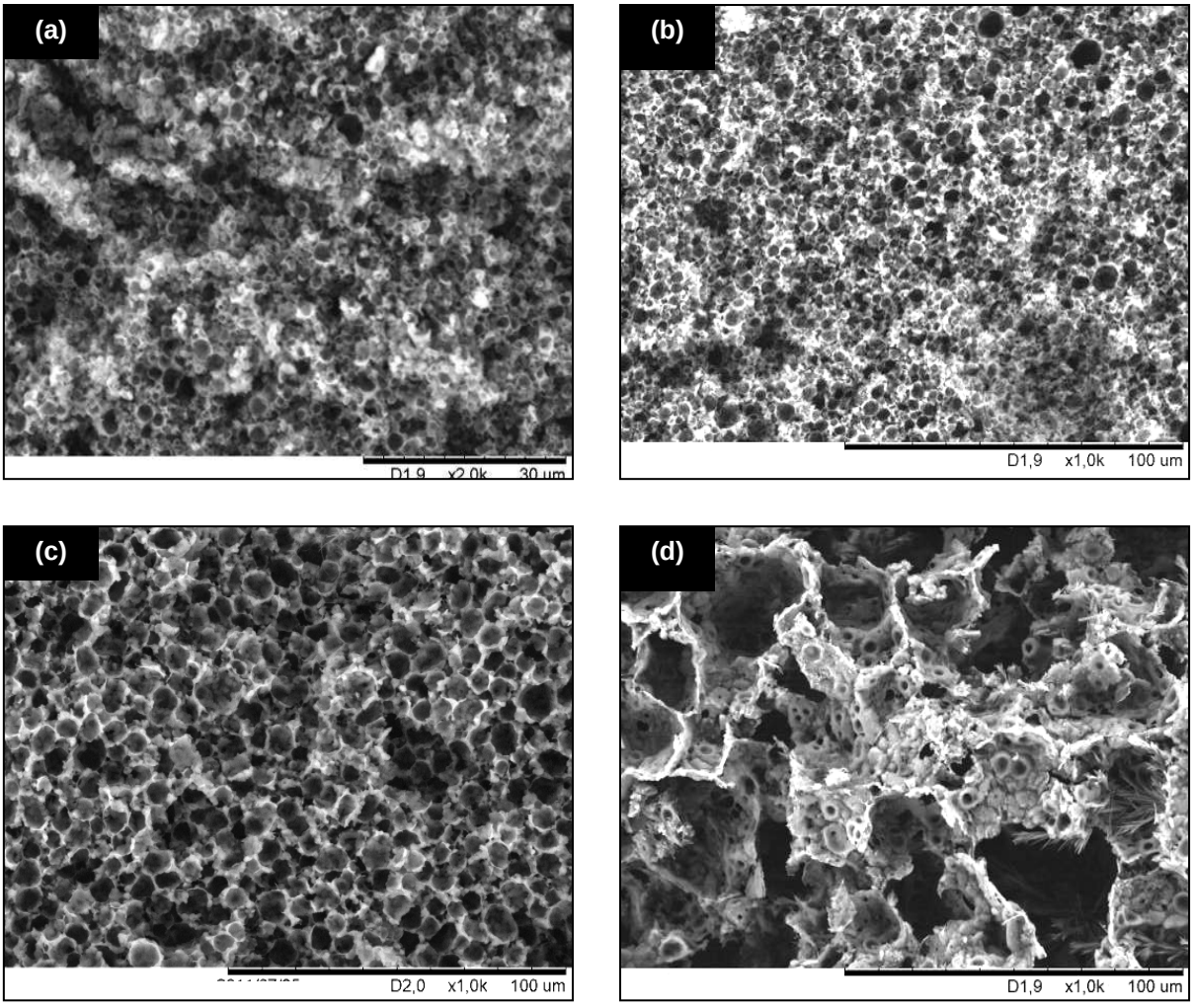


Figure 25 : Micrographies (x1000) des matériaux obtenus avec différentes fractions volumiques d'huile de ricin dans l'émulsion, (a) 0,3 ; (b) 0,4 ; (c) 0,5 ; (d) 0,65

b) Analyse de la porosité

Les résultats de l'analyse morphologique des matériaux **EFP30** à **EFP50** ainsi que de l'échantillon **EFP65M** sont présentés dans le Tableau 7. Quelle que soit la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion, la porosité réelle des échantillons est supérieure à la porosité attendue qui est due à l'émulsification. On peut donc penser que le phénomène de séparation de phase observé lors de la réticulation de liqueur noire Kraft par de l'épichlorhydrine, génère une porosité supplémentaire dans le réseau polymérique délimitant les vides. Les résultats obtenus montrent que la porosité réelle des matériaux augmente avec la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion, passant de 60% à 75% quand la fraction volumique d'huile de ricin passe de Φ=0,3 à Φ=0,65. Mais, la différence entre la porosité réelle des échantillons et la porosité attendue diminue quand la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion augmente. Ce phénomène indique qu'une partie de la porosité perdue par la diminution de Φ est compensée par l'augmentation de la proportion de liqueur noire dans l'émulsion. Cependant, l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure ne permet pas de différencier ces deux types de porosité et leurs contributions respectives à la porosité totale de l'échantillon ne peuvent pas être déterminées de façon précise.

Echantillon	**Φ**	**Porosité attendue (%)**	**Porosité réelle (%)**	**dmoy connexions (nm)**	**Largeur à mi-hauteur (nm)**	**Dmoy vides (µm)**	**U**
EFP30	0,3	30	62 ± 0	230	480	3	1,1
EFP40	0,4	40	67 ± 1	425	390	5	0,5
EFP50	0,5	50	68 ± 0	1130	150	9	0,5
EFP65M	0,65	65	75 ± 2	4400	1160	48	1,3

Tableau 7 : Résultats de l'analyse morphologique réalisée sur les matériaux EFP30, EFP40, EFP50 et EFP65M

L'analyse statistique du diamètre moyen des vides montre que le diamètre moyen en volume, Dmoy, augmente quand la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion augmente, passant de 3µm pour l'échantillon **EFP30** à 9µm pour l'échantillon **EFP50**. Un taux de tensioactif constant explique ce phénomène, il a été fixé à de 8% massique de la phase continue de l'émulsion. La surface totale de l'interface entre les deux phases en présence ne peut donc pas s'agrandir quand la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion augmente. Par conséquent, si la fraction d'huile de ricin insérée est plus élevée, la taille des gouttelettes va augmenter afin de maintenir une surface équivalente. On constate également que la distribution de taille de vide est large pour l'échantillon **EFP30** puisque le coefficient d'uniformité U vaut 1,1. Mais cette distribution devient plus étroite pour les échantillons **EFP40** et **EFP50** pour lesquels U=0,5. Les matériaux **EFP65M** présentent des vides dont le diamètre moyen en volume vaut 48µm. Cette taille importante associée à un coefficient d'uniformité élevé, de U=1,3, révèle le manque d'efficacité de la méthode d'insertion de l'huile de ricin au mortier.

Le diamètre moyen des connexions, dmoy, augmente fortement avec la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion, passant de 230 nm pour l'échantillon **EFP30** à 1130 nm pour l'échantillon **EFP50** (Tableau 7). Les largeurs à mi-hauteur reportées dans le Tableau 7 ont été déterminées à partir des courbes de la Figure 26. La distribution de diamètre des connexions se resserre quand la fraction volumique d'huile de ricin augmente puisque la largeur à mi-hauteur passe de 480 nm pour l'échantillon **EFP30** à 150 nm pour l'échantillon **EFP50**. On peut noter que la valeur obtenue pour l'échantillon **EFP30** est très élevée en raison d'une traînée importante de la courbe vers les faibles valeurs de diamètre (Figure 26). Une hypothèse possible pour expliquer ces tendances est que l'affinement des parois des vides permet une élimination plus efficace de l'eau contenue dans la liqueur noire. Dans le cas de l'échantillon **EFP65M**, le diamètre moyen des connexions est de 4400 nm avec une largeur à mi-hauteur de 1160 nm. Ces valeurs relativement élevées confirment le manque d'homogénéité des émulsions réalisées par la méthode d'insertion de l'huile de ricin au mortier.

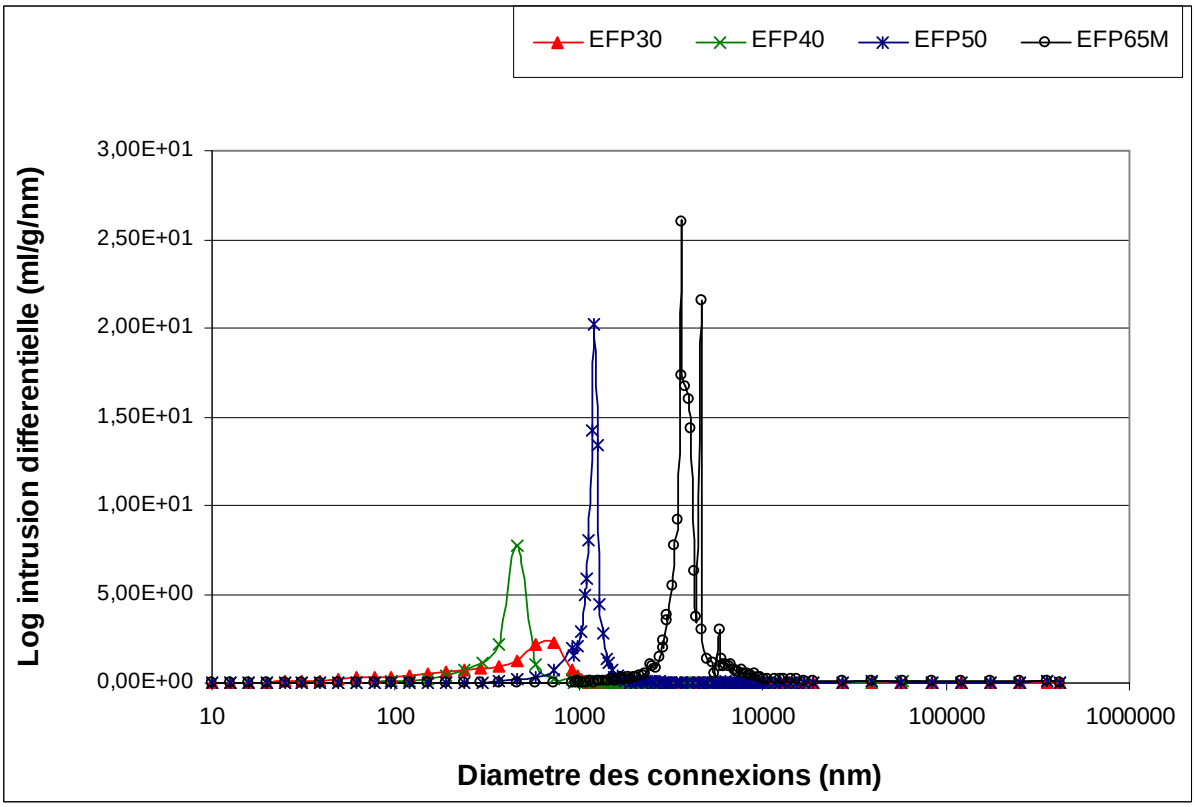


Figure 26 : Courbes de distribution de diamètre des connexions en fonction de la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion, Φ.

Les résultats de cette étude indiquent que la fraction volumique maximale d'huile de ricin insérable dans l'émulsion est de Φ = 0,5. Comme l'émulsionneur employé nécessite un ajout simultané de tous les constituants de l'émulsion la valeur maximale de Φ reste moyenne avec cette méthode d'émulsification. Cependant, la porosité réelle des matériaux est de 60 à 65% pour tous les échantillons en raison du phénomène de séparation de phase observé lors de la réticulation de la liqueur noire. En effet, la perte de porosité due à une diminution de la quantité de phase dispersée, est compensée par une augmentation de la proportion de liqueur noire dans l'émulsion et donc par une accentuation de ce phénomène de séparation de phase. Les essais d'émulsification dans un mortier par ajout progressif d'huile de ricin ont permis d'augmenter ce taux d'insertion jusqu'à 65%, mais les matériaux issus de ces émulsions ont une structure interne peu homogène. Cette méthode n'a donc pas été retenue dans le cadre de la préparation de polyHIPEs à partir de liqueur noire Kraft.

2) Influence de la nature et de la proportion de tensioactif

Outre le Cremophor EL, différents tensioactifs ioniques, comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), et non ioniques, comme le polyoxyéthylène tert-octylphényl éther (TRITON X-405, HLB = 17) ou des copolymères triblocs de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de popylène), PEO-PPO-PEO (PLURONIC® L64, HLB = 12-18), ont été envisagés lors de tests préliminaires. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un tensioactif non ionique, le triton X-405, qui est un tensioactif couramment utilisé dans la formulation d'émulsions huile-dans-eau (Figure 27). Bien que ce tensioactif stabilise efficacement de nombreuses formulations, il est considéré comme toxique et son utilisation doit être limitée [157]. Nous avons cependant étudié l'emploi de Triton X-405 à titre comparatif par rapport au Cremophor EL qui a été privilégié dans le reste de l'étude.

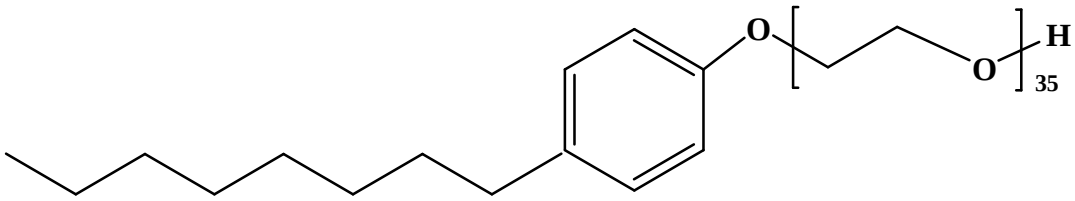


Figure 27 : Formule développée du Triton X-405

a) Synthèse des matériaux

Dans cette partie de l'étude, l'influence de la proportion massique en tensioactif dans la phase continue sur la morphologie finale des matériaux a été étudiée pour le Cremophor EL, échantillons **EFC2** à **EFC8**, et pour le Triton X-405, échantillons **EFT2** à **EFT8** dans le Tableau 8. La fraction volumique d'huile de ricin insérée dans l'émulsion et la proportion d'agent réticulant ont été maintenues constantes par rapport à la formulation de référence, et une quantité variable de Triton X-405 ou de Cremophor EL a été employée, entre 2 et 8% massique par rapport à la phase continue. Le temps de cisaillement est maintenu à 30 minutes pour l'ensemble des échantillons de cette partie de l'étude, avec une fréquence de cisaillement de 10 oscillations par minute. On peut noter que les matériaux réalisés avec 12% massique de tensioactif subissent un retrait volumique très important durant le séchage quelque soit la nature du tensioactif. C'est pourquoi leur structure interne n'a pas pu être caractérisée comme les autres échantillons.

Echantillon	Tensioactif	Proportion massique de tensioactif dans la phase continue (%)
EFT2	Triton X-405	2
EFT4		4
EFT6		6
EFT8		8
EFC2	Cremophor EL	2
EFC4		4
EFC6		6
EFC8		8

Tableau 8 : Formulation des échantillons EFT2 à EFT8 et EFC2 à EFC8

La morphologie des matériaux secs obtenus à partir d'émulsions contenant différentes proportions de Triton X-405 ou de Cremophor EL a d'abord été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). A partir des micrographies réalisées à faible grossissement (x500), on peut observer que tous les matériaux possèdent bien une structure cellulaire connectée. Un exemple de micrographies MEB est donné pour chaque tensioactif dans la Figure 28. Les matériaux correspondants sont issus d'une émulsion contenant 4% massique de tensioactif dans la phase continue, échantillons **EFT4** et **EFC4** dans le Tableau 8 respectivement pour le Triton X-405 et le Cremophor EL.

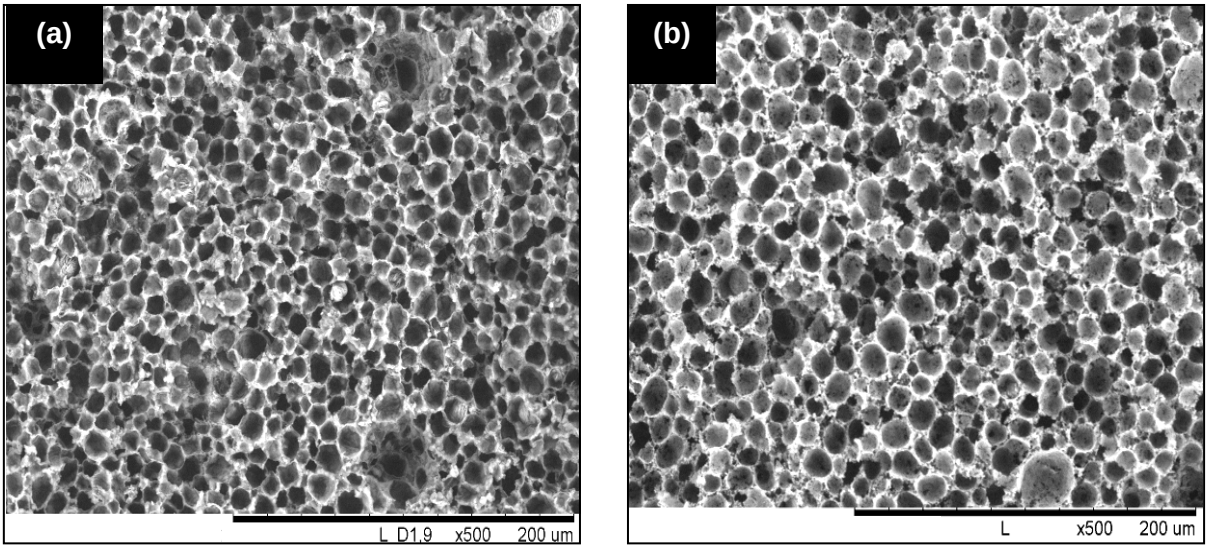


Figure 28 : Exemples de micrographies (x 500) (a) échantillon EFT4, (b) échantillon EFC4

b) Analyse de la porosité

Les résultats de l'analyse morphologique réalisée sur les échantillons **EFT2** à **EFT8** et **EFC2** à **EFC8** sont résumés dans le Tableau 9. Dans le cas du Triton X-405, le diamètre moyen des vides est d'environ 6 µm avec un coefficient d'uniformité de U = 0,3 pour les échantillons **EFT2** à **EFT6**. On peut en déduire que 2% massique de Triton X-405 dans la phase continue sont suffisants pour stabiliser l'émulsion Liqueur noire / Huile de ricin. La quantité de tensioactif n'a pas d'influence notable sur la structure cellulaire des matériaux jusqu'à 6% massique. Par contre l'échantillon **EFT8,** issus d'une émulsion contenant 8% massique de Triton X-405, est constitué de vides dont le diamètre moyen est de 11 µm avec une distribution beaucoup plus large puisque le coefficient d'uniformité U obtenu est de 0,9. Une quantité trop importante de Triton X-405 entraîne donc une déstabilisation de l'émulsion. La porosité totale de tous les échantillons issus d'une émulsion contenant du Triton X-405 se situe autour de 70%. Le retrait volumique observé lors des étapes d'extraction et de séchage des matériaux, ne semble pas être affecté par la proportion de Triton X-405 dans la phase continue de l'émulsion.

Echantillon	**Proportion de tensioactif (%)**	**Porosité totale (%)**	**dmoy connexions (nm)**	**Largeur à mi-hauteur (nm)**	**Dmoy vides (µm)**	**U**
EFT2	2	74 ± 5	300	150	6	0,3
EFT4	4	68 ± 3	200	80	6	0,3
EFT6	6	70 ± 2	285	130	6	0,3
EFT8	8	71 ± 5	450	1170	11	0,9
EFC2	2	71 ± 1	630	480	19	0,5
EFC4	4	76 ± 1	920	170	13	0,3
EFC6	6	76 ± 4	980	170	11	0,3
EFC8	8	72 ± 4	690	330	9	0,5

Tableau 9 : Résultats de l'analyse morphologique des matériaux EFT2 à EFT8 et EFC2 à EFC8.

Dans le cas du Cremophor EL, la porosité totale des échantillons **EFC4** et **EFC6** se situe autour de 76% alors qu'elle n'est que de 71% pour l'échantillon **EFC2.** D'autre part, le coefficient d'uniformité U obtenu pour l'échantillon **EFC2** est de 0,5 alors qu'il est seulement de 0,3 pour les échantillons **EFC4** et **EFC6.** On peut donc penser qu'une quantité de 2% massique de Cremophor EL n'est pas suffisante pour stabiliser l'émulsion. La porosité totale de l'échantillon **EFC8** se situe autour de 72% avec un coefficient d'uniformité U de 0,5. Comme pour le Triton X-405, une quantité de 8% massique de Cremophor EL semble entraîner une déstabilisation de l'émulsion. Le diamètre moyen des vides diminue régulièrement avec l'augmentation de la quantité de tensioactif, passant de 19 µm pour l'échantillon **EFC2** à 9 µm pour l'échantillon **EFC8**. Ce comportement s'explique par le fait qu'une augmentation de la proportion de tensioactif dans l'émulsion permet un recouvrement plus important de l'interface entre les deux phases en présence. Si la quantité de phase dispersée dans l'émulsion reste constante, le diamètre des gouttelettes va diminuer afin d'accroître la surface de cet interface. On peut donc en déduire que 4% massique de Cremophor EL sont nécessaires pour stabiliser l'émulsion. D'autre part, le diamètre moyen des vides est de 6µm pour les échantillons **EFT2** à **EFT6** alors qu'elle est supérieure à 10 µm pour les échantillons **EFC2** à **EFC6**. Il semble donc que la taille des vides présents dans les matériaux puisse être modulée dans une certaine mesure en variant la nature du tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion.

Les largeurs à mi-hauteur reportées dans le Tableau 9 ont été mesurées à partir des courbes de la Figure 29. Les connexions présentes dans les échantillons **EFT2** à **EFT6** ont un diamètre moyen autour de 250 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic correspondante autour de 100-150 nm. Dans le cas du Triton X-405, la quantité de tensioactif a peu d'influence sur la distribution de taille des connexions lorsqu'il constitue 2% et 6% massique de la phase continue. Pour l'échantillon **EFT8**, la largeur à mi-hauteur obtenue est de 1170nm alors que le diamètre moyen n'est que de 450nm en raison d'une traînée importante de la courbe de distribution de diamètre des connexions vers les petites valeurs de diamètre. Cette distribution de diamètre des connexions très large indique une déstabilisation de l'émulsion (Figure 29 a). Les diagrammes de distribution de taille des connexions obtenus pour les matériaux **EFC2** à **EFC8** sont présentés dans la Figure 29 b. Le diamètre moyen des connexions mesuré pour le matériau **EFC2** est de 630 nm avec une largeur à mi-hauteur du pic obtenu sur la courbe de distribution de diamètre de 480 nm. Le diamètre moyen des

connexions augmente à environ 950 nm pour les matériaux **EFC4** et **EFC6** et la largeur à mi-hauteur diminue à 170 nm. Ces résultats confirment qu'une quantité de 2% massique de Cremophor EL dans la phase continue ne permet pas de stabiliser efficacement l'émulsion Liqueur noire / Huile de ricin. La largeur à mi-hauteur mesurée pour l'échantillon **EFC8** est également élevée, autour de 330 nm, avec un diamètre moyen des connexions de 690nm ce qui révèle une déstabilisation de l'émulsion. On constate que la structure des parois peut être modulée selon le tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion. Le diamètre moyen des connexions se situe à 250 nm lors de l'emploi de Triton X-405 alors qu'il vaut 950 nm pour le Cremophor EL.

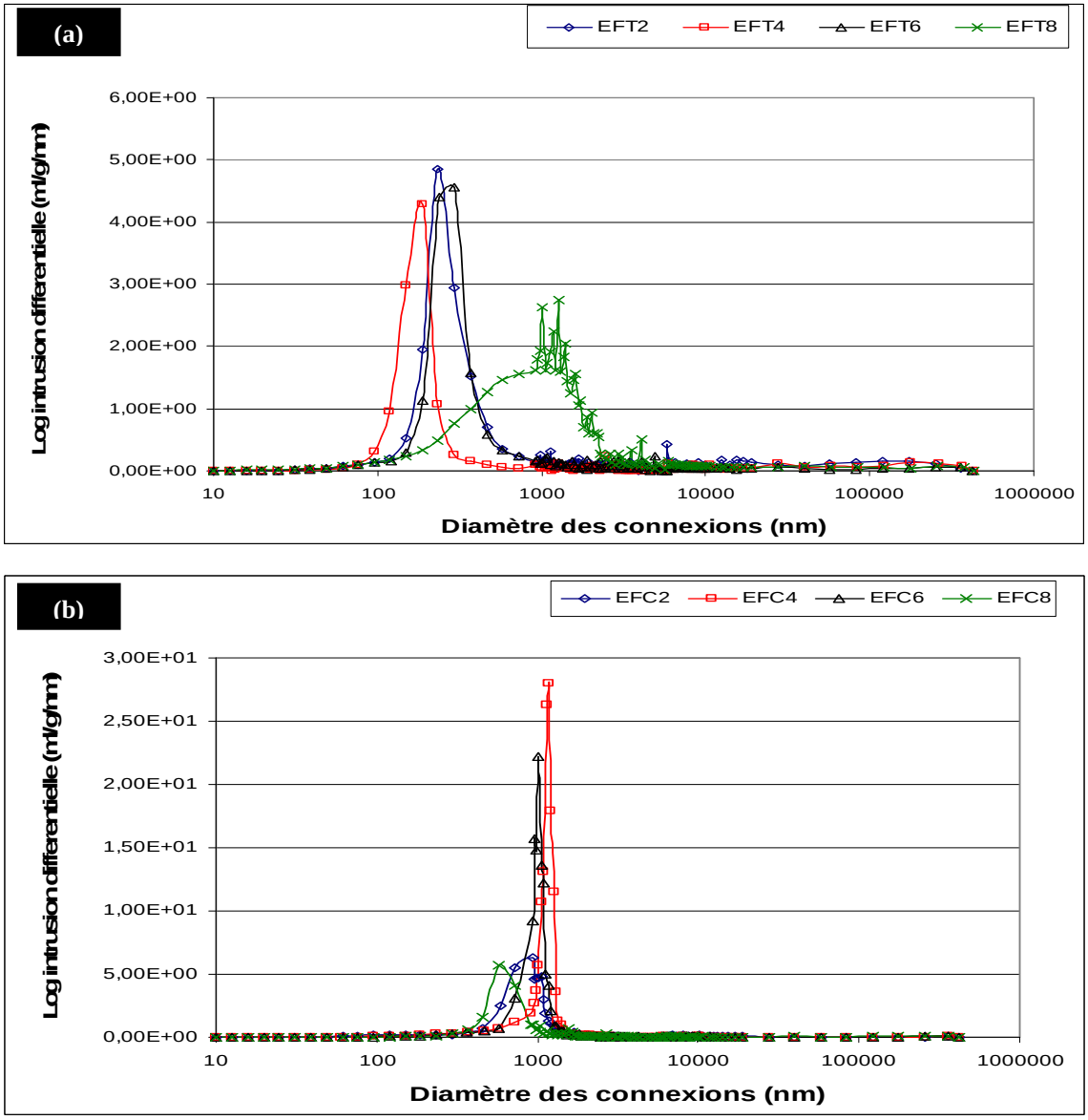


Figure 29 : Courbes de distribution de diamètre des connexions en fonction de la proportion de tensioactif (a) Triton X-405, échantillons EFT2 à EFT8, (b) Cremophor EL, échantillons EFC2 à EFC8.

c) Structure des parois polymériques entourant les vides dus à l'empreinte de la phase dispersée pour les échantillons EFC2 à EFC8

L'analyse des matériaux **EFC2** à **EFC8** a montré que la proportion de Cremophor EL dans la phase continue a une influence sur la structure cellulaire finale des matériaux. Afin de déterminer si ce paramètre a également une influence sur la structuration de la phase continue, des micrographies MEB ont été réalisées à fort grossissement (x5000) (Figure 30). Les parois polymériques des vides sont constituées de microsphères agglomérées en raison du phénomène de séparation de phase observé lors de l'étape de réticulation. On constate que la taille de ces microsphères augmente quand la quantité de Cremophor EL dans la phase continue augmente. Le retrait volumique important observé à partir de 12% massique de Cremophor EL peut donc s'expliquer par une agglomération trop importante des microsphères qui entraine une fragilisation du réseau polymérique.

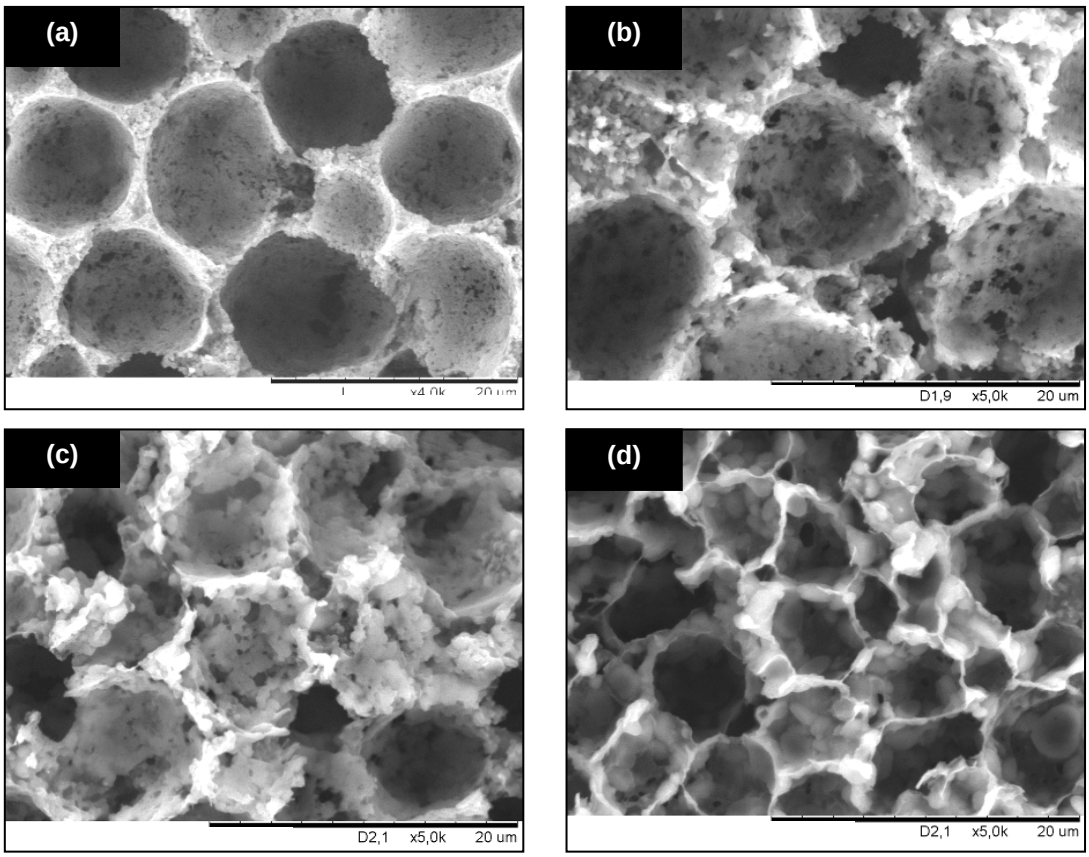


Figure 30 : Micrographies MEB (x5000) des monolithes à base de Cremophor EL en fonction de la proportion de tensioactif, (a) EFC2, (b) EFC4, (c) EFC6, (d) EFC8.

Dans cette partie de l'étude, nous avons vu que les deux tensioactifs, le Triton X-405 et le Cremophor EL, permettent de stabiliser efficacement l'émulsion Huile de ricin / Liqueur noire et donc de former des matériaux cellulaires homogènes. Bien qu'une quantité très faible de Triton X-405 soit suffisante, 2% massique par rapport à la phase continue, le Cremophor EL sera privilégié par la suite car il est moins toxique que le Triton X-405. De plus, le Cremophor EL a une influence sur la structuration de la phase continue durant l'étape de réticulation alors que la proportion de Triton X-405 ne semble pas avoir d'influence sur la structure cellulaire ou sur la connectivité du matériau final. Le taux de 4% massique de Cremophor EL dans la phase continue sera retenu dans la suite de l'étude car il correspond à la proportion minimum de tensioactif permettant d'obtenir des matériaux dont la structure interne est régulière.

3) Influence du temps de cisaillement

a) Synthèse des matériaux

Le temps de cisaillement est l'un des paramètres connus pour avoir un impact sur la morphologie poreuse finale des matériaux avec l'émulsionneur employé dans cette étude [152]. D'une manière générale, plus l'apport énergétique est intense et long, plus les gouttelettes auront un faible diamètre. Afin d'évaluer l'influence du temps d'agitation sur la morphologie finale des matériaux, une série d'émulsions Huile de ricin / Liqueur noire / Cremophor EL ont été cisaillées durant un temps plus ou moins long : 20 min, 40 min et 80 min. La fréquence de cisaillement a été maintenue à 10 oscillations par minute. Ces émulsions correspondent respectivement aux échantillons **ECt20**, **ECt40** et **ECt80**. Pour l'ensemble des échantillons de cette partir de l'étude, la fraction volumique d'huile de ricin dans l'émulsion a été fixée à un niveau de $\Phi = 0,5$. La phase continue est composée de 11% massique d'épichlorhydrine et de 4% massique de Cremophor EL dans de la liqueur noire concentrée à 50% massique de matière sèche. Après réticulation, extraction et séchage, des micrographies MEB à moyen grossissement (x2500) ont été réalisées sur les matériaux **ECt20**, **ECt40** et **ECt80** (Figure 31). La structure cellulaire des matériaux semble être de plus en plus homogène avec l'augmentation du temps de cisaillement, mais ces observations qualitatives doivent être confirmées par une analyse de la porosité des matériaux.

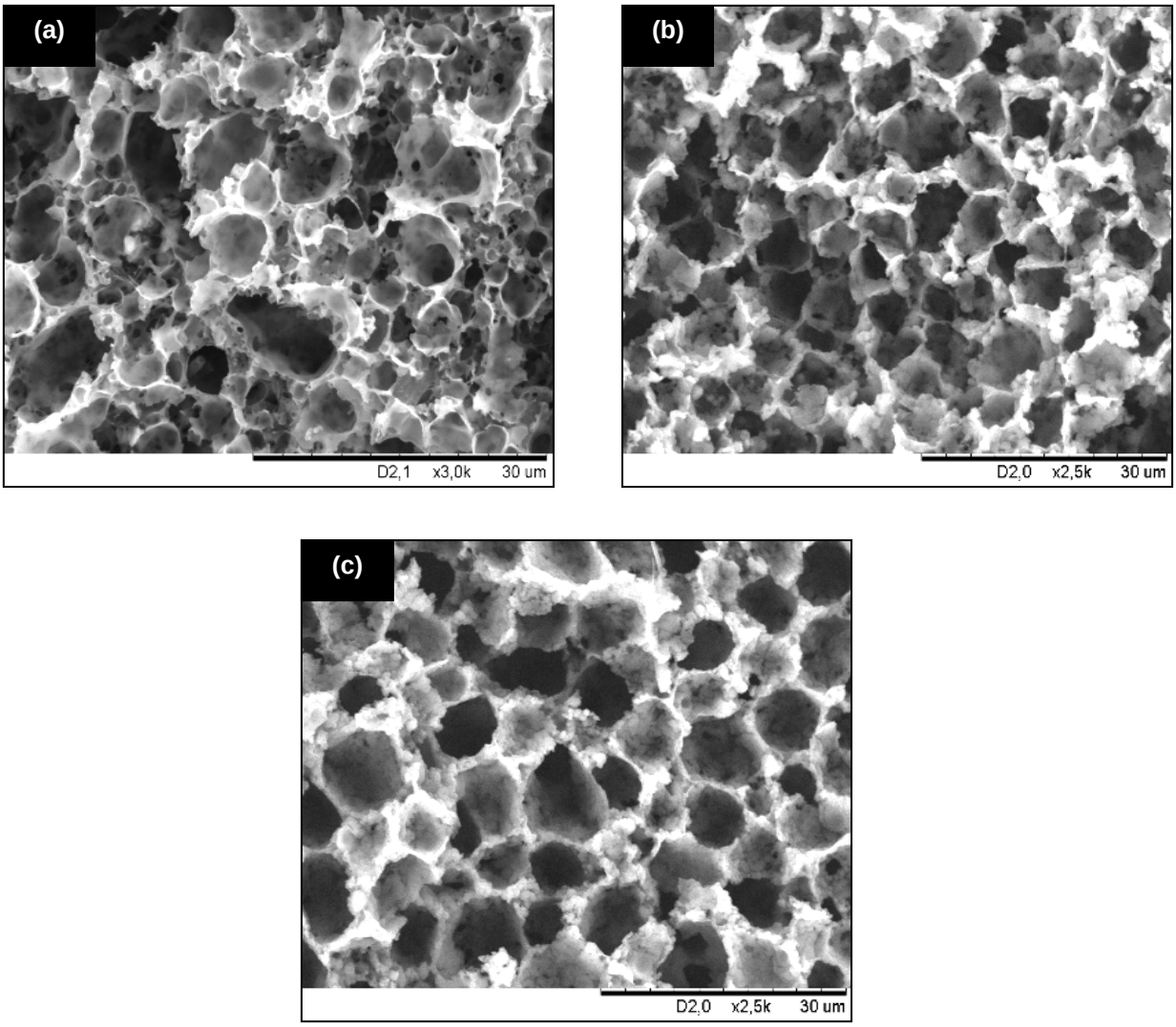


Figure 31 : micrographies MEB (x2500) des matériaux (a) ECt20, (b) ECt40 et (c) ECt80

b) Analyse de la porosité

Les résultats de l'analyse morphologique réalisée sur les échantillons **ECt20**, **ECt40** et **ECt80** sont résumés dans le Tableau 10. Effectivement, le coefficient d'uniformité U diminue quand le temps de cisaillement augmente passant de 0,5 pour l'échantillon **ECt20** à 0,25 pour l'échantillon **ECt80**. Après 80 minutes de cisaillement, la distribution de taille des vides dans les matériaux obtenus est proche d'une distribution monodisperse pour laquelle U vaudrait 0,20. Pour les matériaux **ECt20**, le diamètre moyen des vides est de 4 µm alors qu'il est de 8-9 µm pour les matériaux **ECt40** et **ECt80**. Ce faible diamètre moyen, associé à un coefficient d'uniformité U autour de 0,5, peut être attribué à la présence de nombreux vides de petite taille dans l'échantillon **ECt20** par rapport aux autres échantillons. On peut penser que ce

phénomène est dû à un manque d'homogénéité de l'émulsion dont le matériau **ECt20** est issu. La porosité totale des échantillons et l'écart type entre plusieurs mesures diminuent avec l'augmentation du temps de cisaillement, passant de 74% pour l'échantillon **ECt20** à 67% pour l'échantillon **ECt80**. Ce comportement peut être expliqué par une perte volumique plus importante et plus homogène lors de l'extraction et du séchage des monolithes ayant subi un temps de cisaillement long en raison d'une meilleure homogénéité du réseau polymérique autour des vides.

Echantillon	**Temps de cisaillement (min)**	**Porosité totale (%)**	**dmoy connexions (nm)**	**Largeur à mi-hauteur (nm)**	**Dmoy vides (µm)**	**U**
ECt20	20	74 ± 2	900	170	4	0,5
ECt40	40	72 ± 3	960	120	8	0,3
ECt80	80	67 ± 1	800	120	9	0,25

Tableau 10 : Résultats de l'analyse morphologique des matériaux ECt20, ECt40 et ECt80.

Les largeurs à mi-hauteur $L_{1/2}$ reportées dans le Tableau 10 ont été mesurées à partir des courbes de la Figure 32. La largeur à mi-hauteur mesurée pour l'échantillon **ECt20** est de 170 nm alors qu'elle n'est que de 120 nm pour les autres échantillons. Ces résultats confirment le manque d'homogénéité des émulsions qui n'ont été cisaillées que 20 minutes. Le temps de cisaillement ne semble pas avoir d'influence significative sur le diamètre moyen des connexions puisqu'il se situe autour de 900 nm pour tous les échantillons obtenus.

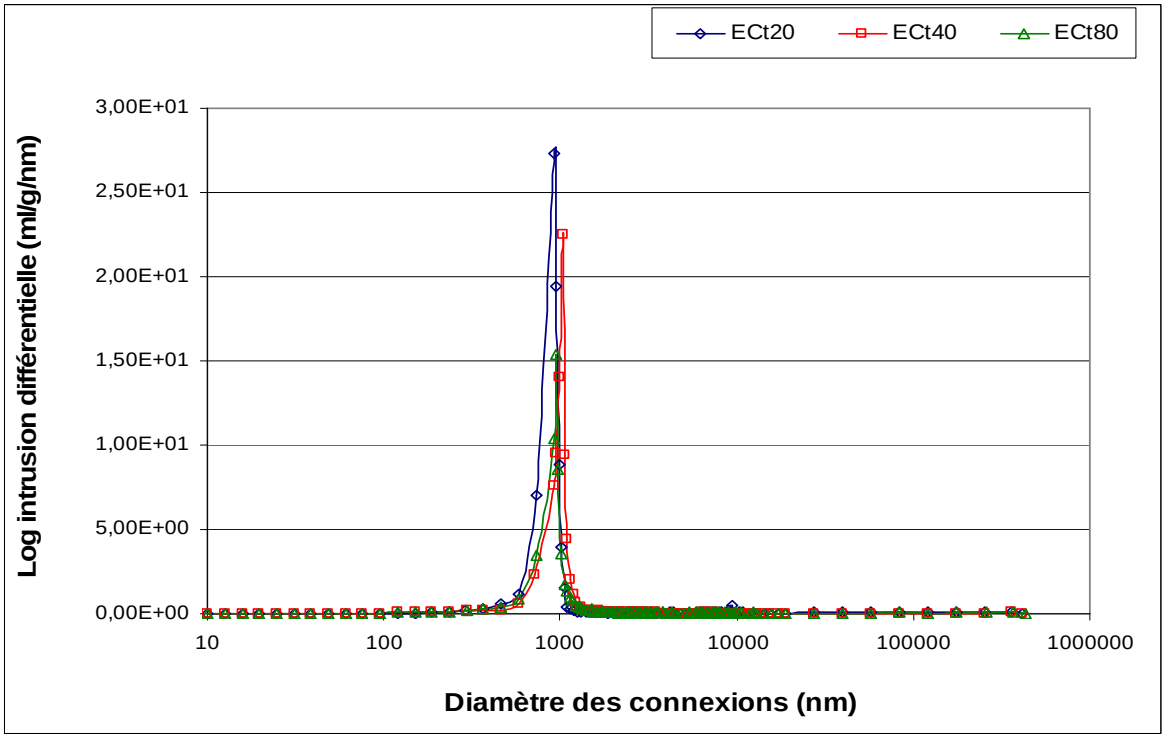


Figure 32 : Courbes de distribution de diamètre des connexions en fonction du temps de cisaillement appliqué.

Cette étude de l'influence de paramètres d'émulsification sur la structure finale des monolithes obtenus a montré que des matériaux possédant une morphologie très régulière peuvent être synthétisés à partir d'une émulsion stabilisée par 4% massique de Cremophor EL et qui a été cisaillée pendant 80 minutes avec une fréquence de 10 oscillations par minutes. Les caractéristiques morphologiques et certaines propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus en utilisant ces paramètres optimisés seront détaillées dans le chapitre suivant.

La fraction volumique d'huile de ricin insérable dans l'émulsion est cependant limitée à Φ=0,5 avec cette méthode d'émulsification, en raison d'un ajout simultané de tous les constituants de l'émulsion en début de manipulation. La modification du système d'émulsification employé est susceptible de faire varier cette valeur maximale de Φ.

III. Utilisation d'un système d'émulsification ouvert développé pour des émulsions visqueuses

Un émulsionneur innovant a été développé par l'équipe du Dr. Yves Le Guer du SIAME (Sciences de l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique) en collaboration avec l'équipe du Dr. Bruno Grassl de l'IPREM (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux), Université de Pau et des Pays de l'Adour. J'ai eu l'opportunité d'utilisé ce système durant un séjour de deux semaines à l'IPREM en collaboration avec Sylvain CAUBET, doctorant à l'IPREM.

1) Description du système d'émulsification

Ce système, appelé émulsionneur *Basse Energie*, est constitué d'une cuve, d'un cylindre de faible diamètre fixe et d'un cylindre de gros diamètre mobile et excentré [158]. La mise en mouvement du gros cylindre génère des zones de cisaillement là où la section offerte à la circulation du mélange est faible, c'est-à-dire entre les deux cylindres, et entre le gros cylindre et la paroi à l'arrière de la cuve. La partie avant de la cuve constitue une zone de relaxation (Figure 33). L'écartement et la position des cylindres dans la cuve sont ajustables. La vitesse de rotation du cylindre mobile peut être contrôlée avec précision. L'huile de ricin peut être insérée progressivement à l'aide d'une seringue car le mélange à émulsionner est dans une cuve ouverte.

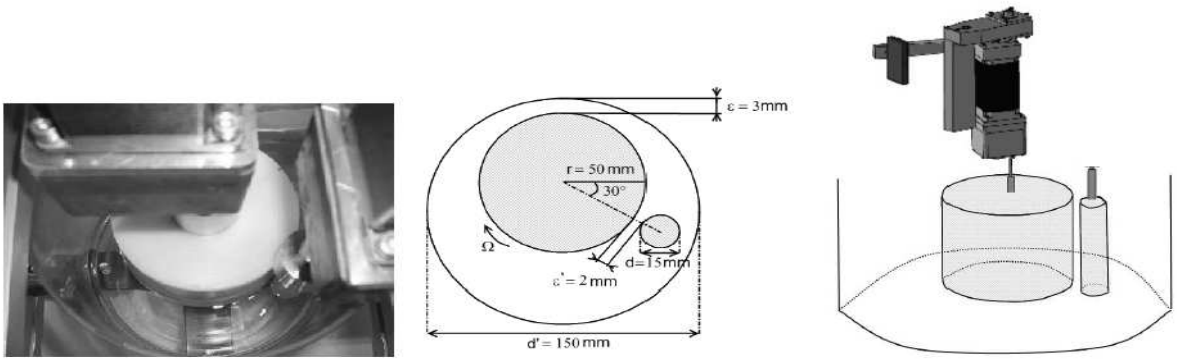


Figure 33 : Photographie et schéma de principe de l'émulsionneur basse énergie

2) Synthèse de matériaux poreux à partir d'émulsions contenant différentes fractions volumiques de phase dispersée, Φ

Pour réaliser des émulsions concentrées avec l'émulsionneur Basse Energie, nous avons préparé des pré-émulsions contenant 50% d'huile de ricin par ajout simultané de tous les constituants. Après 30 minutes de cisaillement à une vitesse de 120 tr/min, la quantité adéquate d'huile de ricin a ensuite été ajoutée goutte à goutte afin d'obtenir différentes émulsions de fractions volumiques en phase dispersée totales de Φ = 0,5 ; 0,6 ; ou 0,7. Les quantités de Cremophor EL et d'épichlorhydrine ont été maintenues constantes par rapport à la formulation de référence. Le Tableau 11 résume la formulation finale des échantillons **EFB50**, **EFB60** et **EFB70**. Les matériaux correspondant ont été obtenus après réticulation, extraction et séchage dans les mêmes conditions que les échantillons précédents.

Echantillon	Volume de phase continue (ml)	Volume de phase dispersée initial (ml)	Volume de phase dispersée ajouté (ml)	Φ
EFB50	100	100	0	0,5
EFB60	100	100	50	0,6
EFB70	100	100	150	0,7

Tableau 11 : Formulation finale des échantillons EFB50, EFB60 et EFB70

Les micrographies MEB (x1000) réalisées sur les matériaux secs **EFB50**, **EFB60** et **EFB70** montrent que tous les échantillons possèdent une structure cellulaire connectée (Figure 34). Il semble que le diamètre moyen des vides et le nombre de connexions par vide augmentent quand la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion augmente. La structure interne des matériaux devient donc de plus en plus similaire à celle de matériaux de type polyHIPE. Mais ces observations préliminaires doivent être confirmées par une analyse de la porosité des matériaux.

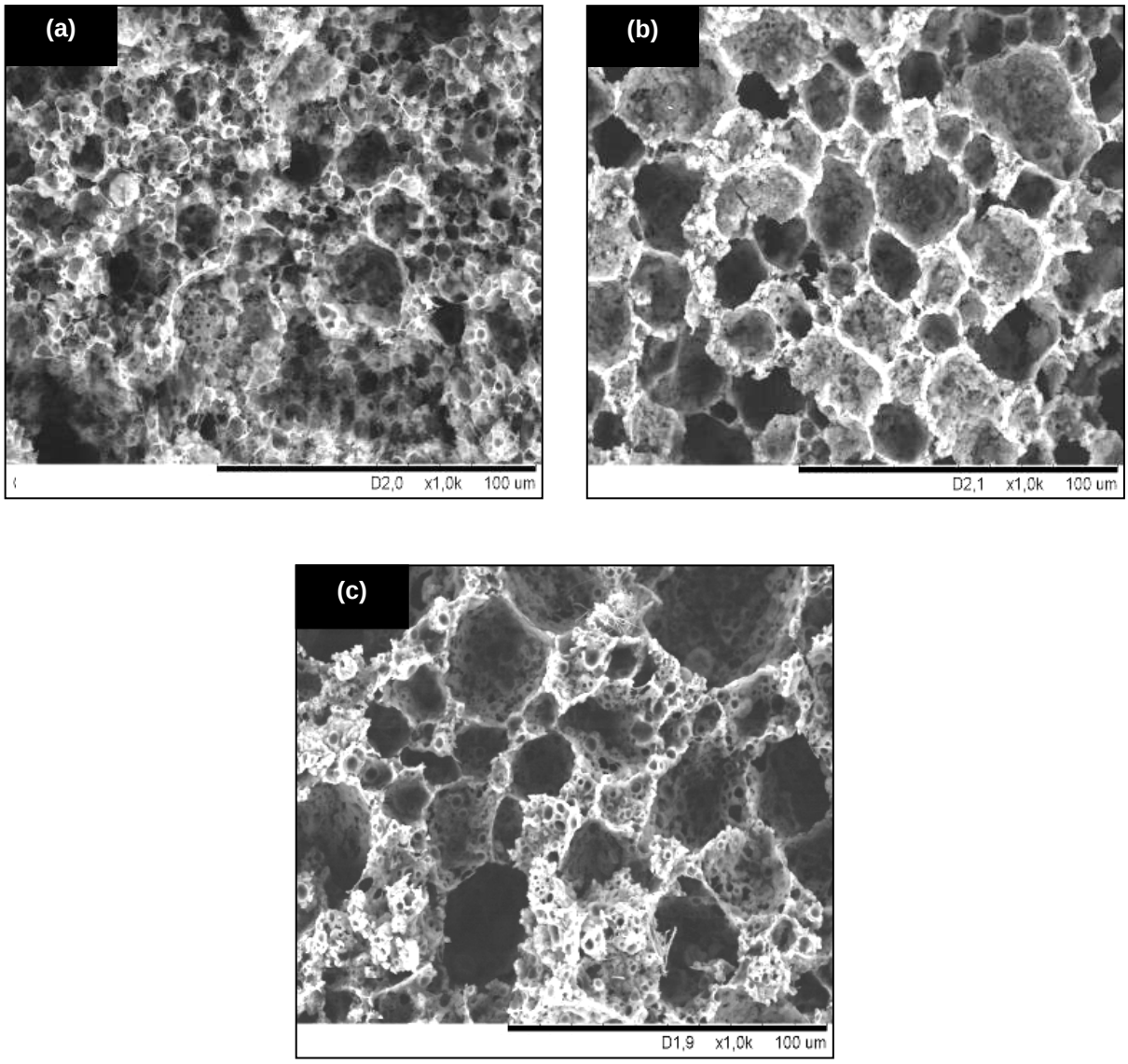


Figure 34 : Micrographies (x1000) des monolithes réalisés avec le mélangeur Basse Energie (a) échantillon EFB50, (b) échantillon EFB60, (c) échantillon EFB70.

3) Caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus

Les résultats de l'analyse morphologique des matériaux **EFB50**, **EFB60** et **EFB70** sont résumés dans le Tableau 12. Quelle que soit la fraction volumique d'huile de ricin dans l'émulsion, la porosité totale des matériaux obtenus se situe autour de 70% bien que la dispersion des résultats augmente avec la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion. Cette tendance s'explique par une diminution de la contribution de la porosité due au phénomène de séparation de phase par rapport à celle de la porosité due à l'émulsification. Ainsi l'augmentation de la fraction volumique d'huile de ricin insérable dans l'émulsion permet un

meilleur contrôle de la morphologie finale des matériaux obtenus. D'autre part, on constate que le diamètre moyen des vides augmente quand la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion augmente. Comme dans le cas de l'émulsionneur précédent, ce phénomène s'explique par un taux de tensioactif constant dans tous les échantillons qui empêche l'augmentation de la surface totale de l'interface entre les deux phases en présence. Le coefficient d'uniformité U reste égale à 0,6 jusqu'à Φ = 0,6, échantillons **EFB50** et **EFB60**, mais augmente fortement pour l'échantillon **EFB70** puisqu'il atteint une valeur de 1,9. On peut penser que la viscosité de l'émulsion **EFB70** devient trop importante pour être cisaillée efficacement dans les conditions de l'expérience.

Echantillon	**Φ**	**Porosité attendue (%)**	**Porosité réelle (%)**	**dmoy connexions (nm)**	**Largeur à mi-hauteur (nm)**	**Dmoy vides (µm)**	**U**
EFB50	0,5	50	71 ± 1	740	180	8	0,6
EFB60	0,6	60	69 ± 3	820	400	30	0,6
EFB70	0,7	70	69 ± 4	4420	1800	80	1,9

Tableau 12 : Résultats de l'analyse morphologique réalisée sur les matériaux EFB50, EFB60 et EFB70

Le diamètre moyen des connexions augmente régulièrement avec l'augmentation de la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion, passant de 740 nm pour l'échantillon **EFB50** à 4420 nm pour l'échantillon **EFB70** (Tableau 12). Les largeurs à mi-hauteur rapportées dans le Tableau 12 ont été calculées à partir des courbes de la Figure 35. La distribution de taille des connexions s'élargie quand la fraction en huile de ricin de l'émulsion augmente puisque la largeur à mi-hauteur obtenue pour l'échantillon **EFB50** est de 180 nm alors qu'elle est de 1800 nm pour l'échantillon **EFB70**. Les valeurs élevées de diamètre moyen et de largeur à mi-hauteur obtenues pour l'échantillon **EFB70** par rapport aux autres échantillons révèlent un manque d'homogénéité de l'échantillon. Une augmentation de la viscosité de l'émulsion en raison d'une polydispersité plus importante des gouttelettes de phase dispersée pourrait expliquer ces résultats car le cisaillement appliqué au mélange à émulsionner serait moins efficace.

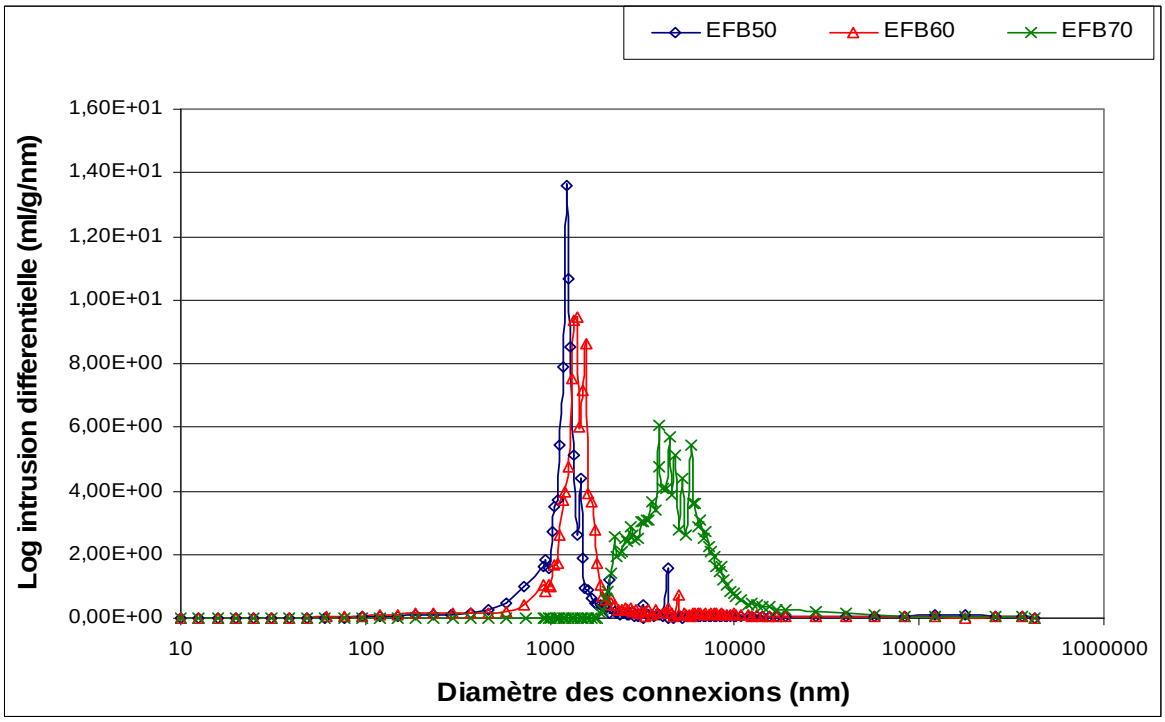


Figure 35 : Courbes de distribution de diamètre des connexions obtenues pour les matériaux EFB50, EFB60 et EFB70.

Cette collaboration avec l'IPREM a permis de mettre en évidence qu'il était possible de réaliser des émulsions stables Huile de ricin / Liqueur noire / CremophorEL contenant jusqu'à 70% d'huile de ricin en volume par ajout progressif de la phase dispersée au cours de l'émulsification. Les matériaux ainsi obtenus ont une structure interne cellulaire et connectée, similaire à celle des matériaux de type polyHIPE. On peut cependant noter que l'émulsionneur Basse Energie a été conçu pour des émulsions Huile de ricin / Eau pure, beaucoup moins visqueuses que les émulsions à base de liqueur noire Kraft. Il est donc probable qu'une adaptation des caractéristiques géométriques de l'émulsionneur, comme le nombre et la position des cylindres dans la cuve, permettrait d'améliorer l'efficacité du cisaillement. Un travail complémentaire est donc nécessaire pour réaliser des émulsions concentrées de liqueur noire Kraft, mais le mélangeur Basse Energie de l'IPREM constitue une voie prometteuse d'amélioration du procédé d'émulsification.

IV. Conclusion

Cette étude des possibilités de contrôle de la morphologie des matériaux issus d'une émulsion Liqueur noire / Huile de ricin / Cremophor EL, a permis de montrer que leur structure poreuse est fortement influencée par la fraction volumique de phase dispersée, Φ, insérée dans l'émulsion. En effet, la structure interne des matériaux obtenus est caractérisée par deux niveaux de porosités qui s'additionnent pour former la porosité réelle de l'échantillon qui est mesurée par porosimétrie. La porosité générée par l'émulsification est due à l'empreinte de la phase dispersée. Elle peut être modulée en faisant varier les paramètres d'émulsification. Une porosité additionnelle est générée au sein du réseau polymérique par un phénomène de séparation de phase lors de la réticulation de liqueur noire Kraft avec de l'épichlorhydrine. Une augmentation de la quantité d'huile de ricin dans l'émulsion permet donc d'augmenter la contribution de la porosité générée par l'émulsification à la porosité totale du matériau, et une structure de type polyHIPE est alors obtenue. La viscosité des émulsions concentrées de liqueur noire Kraft est cependant importante, ce qui implique un travail complémentaire sur la méthode de cisaillement employée.

Pour une fraction volumique d'huile de ricin donnée, les caractéristiques morphologiques des matériaux peuvent être modulées en variant la nature et la proportion de tensioactif employé pour stabiliser l'émulsion. Une proportion de tensioactif supérieure à 8% massique entraîne cependant une agglomération importante des microsphères qui constituent le réseau polymérique, ce qui provoque une fragilisation du matériau. Dans le cadre d'une utilisation de l'émulsionneur développé par l'ISM, les matériaux les plus performants sont obtenus grâce à une méthode de synthèse dite optimisée qui correspond à des paramètres d'émulsification répondants aux objectifs de notre étude. Ces matériaux ont été caractérisés de façon plus approfondie par la suite.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus grâce à la méthode d'émulsification optimisée et traitements complémentaires possibles

Les résultats de l'étude précédente ont permis de déterminer une méthode d'émulsification optimisée. L'ajustement des paramètres d'émulsification permet de synthétiser des matériaux possédant une porosité importante et dont la structure interne est régulière, à partir d'une formulation qui répond aux objectifs fixés : techniques et environnementaux. Après avoir résumé la méthode de synthèse employée et décrit les caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus, une caractérisation physico-chimique plus approfondie sera présentée afin d'évaluer les possibilités d'application de ces matériaux.

I. Caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus grâce à la méthode d'émulsification optimisée

1) Synthèse des matériaux

La composition de la formulation optimisée est résumée dans le Tableau 13. Les quantités de phase dispersée et d'agent réticulant n'ont pas pu être modifiées dans le cadre de cette étude, mais un taux de 4% massique de tensioactif est suffisant pour stabiliser l'émulsion. En employant l'émulsionneur développé par l'ISM, un temps de cisaillement de 80 min est nécessaire pour homogénéiser l'émulsion. La fréquence d'oscillation des pistons est de 10 oscillations par minutes.

	Phase continue		**Tensioactif**	**Phase dispersée**
Constituant	**Liqueur noire**	**Epichlorhydrine**	**Cremophor EL**	**Huile de ricin**
Paramètre	50% massique de matière sèche	10 % mass. par rapport à la liqueur noire	4% mass. par rapport à la phase continue	Fraction volumique d'huile de ricin $\Phi = 0,54$
Masse (g)	20	2,2	1	20

Tableau 13 : Résumé des paramètres d'émulsification de la formulation optimisée

Après réticulation dans les conditions expérimentales usuelles, c'est-à-dire 60°C durant 24 heures, des monolithes réticulés de dimension d=3cm l=2cm sont obtenus. Les étapes d'extraction et de séchage n'ont pas été modifiées par rapport à la méthode de synthèse de référence. Les monolithes sont démoulés après un séjour de 24 heures dans un bain d'éthanol à température ambiante. Puis, ils sont placés dans un soxhlet contenant de l'éthanol durant 7 jours. Ils sont enfin séchés à l'air ambiant durant 7 jours, après un échange de solvant avec de l' éther diéthylique durant 24 heures à température ambiante. A l'issus de ce procédé, des monolithes secs et poreux sont obtenus dont la géométrie externe est régulière et dont la tenue mécanique est qualitativement correcte Figure 36.

Figure 36 : Photographie d'un monolithe réalisé selon la méthode optimisée

2) Retraits volumiques observés lors de l'extraction et du séchage des monolithes

Afin d'évaluer le retrait volumique subi par les matériaux à différentes étapes du procédé, ils ont été mesurés et leur volume a été calculé. Le volume initial des matériaux, V_i, correspond au volume du moule puisque les monolithes adhèrent aux parois du moule à l'issue de l'étape de réticulation. Le volume des monolithes imbibés d'éther diéthylique, V_e, a été déterminé. Les différentes étapes d'extraction à l'éthanol ont donc été réalisées ainsi que l'étape d'échange de solvant avec l'éther diéthylique. Un calcul du retrait volumique lors de l'extraction, ΔV_e, peut être réalisé grâce à l'Équation 9, et une valeur moyenne de 19 ± 1 % a été obtenue. Le volume des monolithes secs, V_s, a également été évalué et les calculs du

retrait volumique lors du séchage, ΔV_s, ainsi que du retrait volumique total, ΔV_t, peuvent être effectués respectivement grâce à l'Équation 10 et à l'Équation 11. Les valeurs obtenues sont de 24 ± 4 % pour le retrait lors du séchage et de 38 ± 3 % pour le retrait volumique total. Un retrait important est donc observé, en particulier durant le séchage des matériaux. La méthode d'échange de solvant employée dans cette étude nécessite en outre la mise en œuvre d'une quantité importante d'éther diéthylique, ce qui diminue l'intérêt environnemental du procédé. Des méthodes de séchage plus douces pourraient être envisagées pour réduire ce retrait, comme la lyophilisation [159] ou le séchage à l'aide de CO_2 supercritique [160].

Équation 9 : $\Delta V_e = 100 * (V_i - V_e) / V_i$

Équation 10 : $\Delta V_s = 100 * (V_e - V_s) / V_e$

Équation 11 : $\Delta V_t = 100 * (V_i - V_s) / V_i$

3) Caractéristiques morphologiques des matériaux obtenus

a) Caractérisation de la structure cellulaire

A partir de micrographies MEB réalisées à différents grossissements, on peut observer que les matériaux possèdent une structure cellulaire homogène à l'échelle macroscopique et microscopique (Figure 37). D'après l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure, la porosité totale de ces matériaux est de 67 ± 1%. La porosité contrôlée par l'émulsification ne peut valoir que 54% au maximum puisqu'elle correspond à la fraction volumique d'huile de ricin dans l'émulsion, Φ. Une porosité additionnelle est générée par un phénomène de séparation de phase qui a lieu durant la réaction de réticulation de la liqueur noire Kraft. Une analyse statistique du diamètre des vides a montré que le diamètre moyen en volume, D_{moy}, est de 9 µm avec un coefficient d'uniformité U de 0,25. Les matériaux obtenus avec la méthode optimisée possèdent donc une structure cellulaire très régulière.

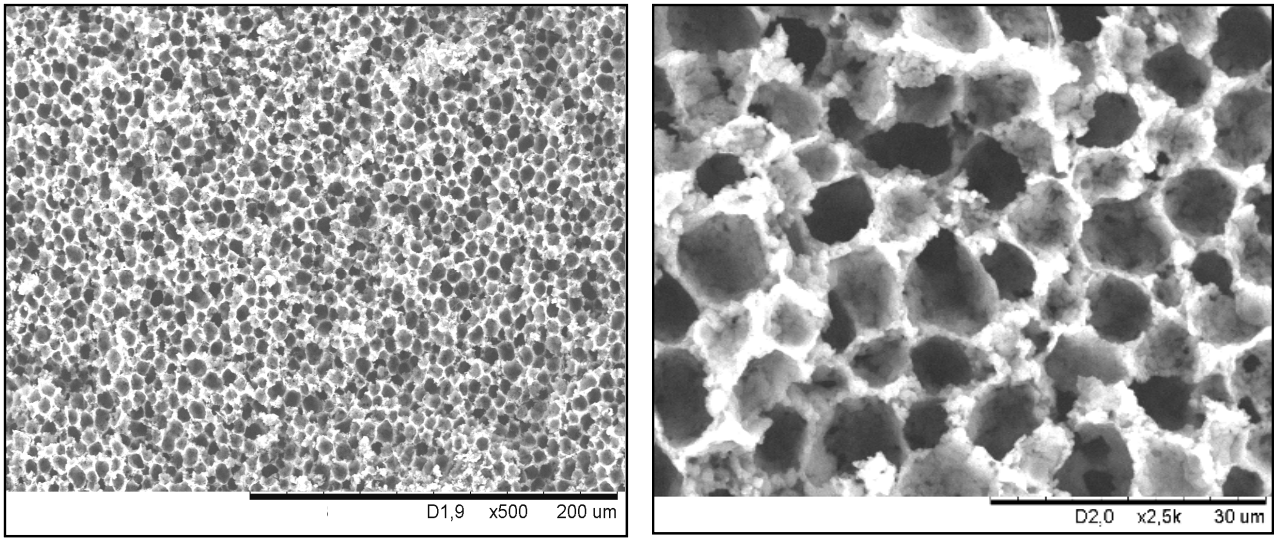


Figure 37 : Micrographies MEB des matériaux réalisés selon la méthode optimisée (a) x500 (b) x 2500

b) Détermination de la connectivité des matériaux

A partir d'une micrographie MEB Haute Résolution, on remarque que le réseau polymérique est constitué de microsphères agglomérées, ce qui est cohérent avec un phénomène de séparation de phase durant la réaction de réticulation de la liqueur noire Kraft (Figure 38). Ces micrographies montrent également que le nombre de connexions par vide est faible qui peut être mise en relation avec la quantité modérée de phase dispersée dans l'émulsion, $\Phi = 0,54$.

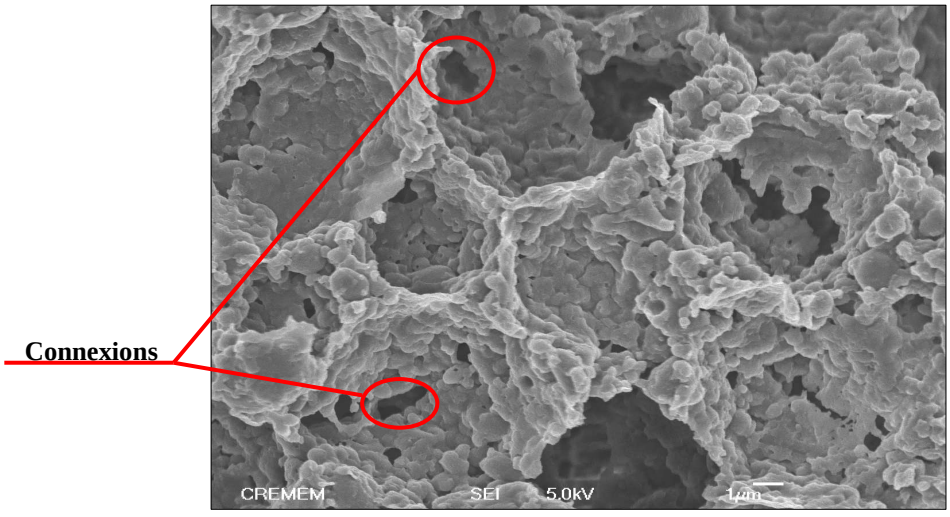


Figure 38 : Micrographie MEB Haute Résolution d'un matériau réalisé selon la méthode optimisée

La Figure 39 représente la courbe de distribution de la taille des connections obtenue lors de l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure. Elle montre que cette distribution est très resserrée autour d'une valeur moyenne de 800 nm avec une largeur à mi-hauteur qui se situe autour de 120nm. La présence de mésopores n'est pas détectée lors de l'analyse. Les matériaux obtenus grâce à la méthode optimisée sont donc faiblement connectés avec des connexions dans le domaine purement macroporeux.

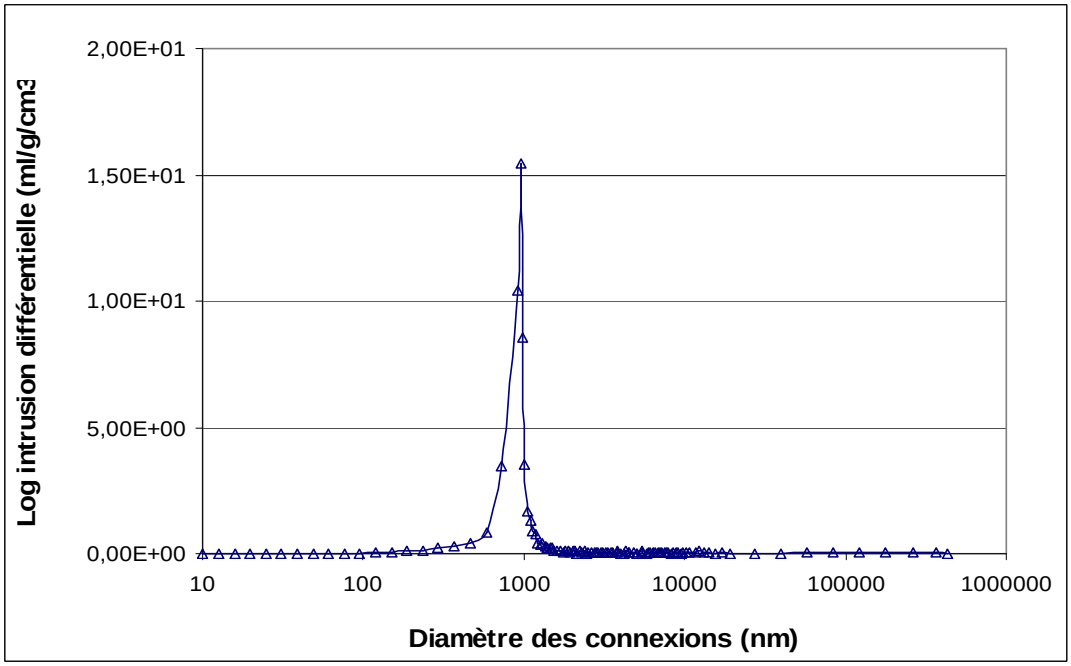


Figure 39 : Exemple de courbe de distribution de la taille des connexions obtenue lors de l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure

II. Propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus

Certaines propriétés physiques des matériaux obtenus selon la méthode optimisée ont été déterminées comme leur résistance mécanique en compression, leur densité apparente et la densité du squelette. Des informations sur la composition chimique des matériaux peuvent être apportées par une analyse thermogravimétrique.

1) Détermination de la résistance mécanique en compression

La résistance en compression est une donnée importante car certaines applications des matériaux poreux nécessitent la mise en circulation de fluides sous pression au sein du monolithe, en particulier dans les domaines de la filtration ou de la chimie supportée. Les essais de compression ont été réalisés par un organisme extérieur, le Pôle Européen de Plasturgie, Oyonnax, à partir d'échantillons réalisés au laboratoire. Pour cela cinq monolithes cylindriques ont été synthétisées grâce à la méthode de synthèse optimisée. Les dimensions des moules employés sont les suivantes : di=10mm l=50mm, et le diamètre final des monolithes secs est de 8 mm. On peut noter que le remplissage de moules cylindriques longs et de faible diamètre est difficile en raison de la viscosité importante de l'émulsion. La présence de bulles d'air a été observée, mais les monolithes ont été découpés avant analyse afin d'obtenir cinq éprouvettes de dimensions, d=8mm l=10mm. Les essais de compression ont été réalisés à température ambiante, dans une cellule de 1 kN et à une vitesse d'essais de 1mm/min. Les courbes de contrainte-déformation obtenues sont représentées dans la Figure 40. Dans le cas de mousses organiques ou inorganiques, ces courbes sont composées d'une partie linéaire qui correspond à un comportement élastique suivie d'un plateau qui correspond à un écrasement de la structure cellulaire [161]. Dans notre cas, l'allure générale des courbes obtenues correspond bien à une structure cellulaire, mais on constate une grande hétérogénéité des résultats due aux défauts macroscopiques observés sur les éprouvettes.

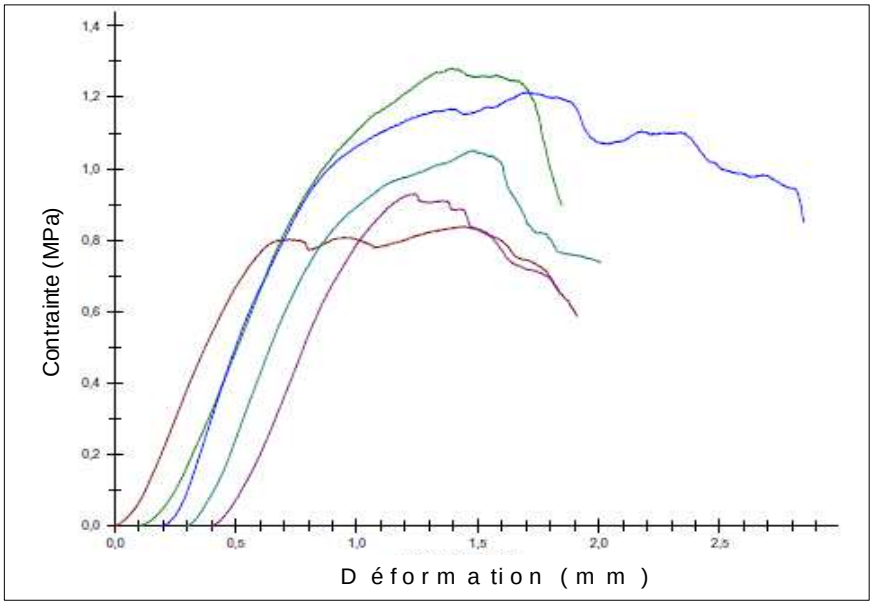


Figure 40 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour les cinq éprouvettes

La pente de la partie linéaire et la valeur maximale de la contrainte appliquée sont des paramètres caractéristiques du matériau respectivement appelés module d'Young et résistance maximale. Dans notre cas, un module d'Young moyen de 17 ± 2 MPa et une résistance maximale moyenne de 1,1 ± 0,2 MPa ont été obtenus. Ces valeurs dépendent de la densité des mousses et donc de leur porosité totale. A titre comparatif, la synthèse d'une mousse à base de 1-Vinyl-5-Aminotétrazole possédant une porosité totale de 83% et un module d'Young de 19,5MPa a été rapportée dans la littérature [162]. On peut également citer la synthèse d'une mousse à base de polystyrène/DVB/polyfumarate possédant une porosité totale de 75% et un module d'Young de 33MPa [163]. Les valeurs obtenues dépendent donc des monomères utilisés dans la synthèse. Le module d'Young des matériaux synthétisés à partir de liqueur noire Kraft correspond aux valeurs couramment trouvées pour des mousses organiques.

2) Détermination de la densité apparente et de la densité du squelette des matériaux

La densité apparente, ρ_a, et la densité du squelette, ρ_s, des matériaux poreux permettent de calculer leur densité relative, définie comme $\rho_r = \rho_a / \rho_s$, qui est une grandeur caractéristique du matériau. Dans notre cas, la densité du squelette des matériaux a été mesurée par pycnométrie à hélium à une température de 26,2°C. Dix mesures ont été réalisées à partir de 0,8 à 0,9 g d'échantillon et une valeur moyenne de 1,42 ± 0,06 g/ml a été obtenue. La densité de la lignine Kraft a été rapportée autour de 1,3 g/ml [164], ce qui suggère la présence de matière inorganique au sein du réseau polymérique. La densité apparente des matériaux a été déterminée par deux méthodes différentes. Elle a tout d'abord été estimée géométriquement grâce à une mesure du volume externe du monolithe et de sa masse. L'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure permet également d'évaluer la densité apparente des matériaux. Les valeurs moyennes respectivement obtenues avec ces deux méthodes sont de 0,4 ± 0,1 g/ml et de 0,41 ± 0,05 g/ml. La porosité totale des matériaux peut être estimée à partir de ces densités grâce à l'Équation 12 et une valeur de 71% a ainsi été obtenue. Ce résultat est proche de la porosité donnée par l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure qui se situe à 67 ± 1%.

Équation 12 : Porosité = $1 - \rho_r = 1 - (\rho_a / \rho_s)$

3) Analyse thermogravimétrique sous air des matériaux

L'analyse thermogravimétrique sous air des matériaux obtenus permet d'apporter des informations sur leur composition réelle, en particulier en ce qui concerne la proportion de matière inorganique. Cette analyse a été réalisée à partir de 10 mg d'échantillon réduit en poudre et préalablement séché à 105°C, avec une plage de température comprise entre 20°C et 1000°C et une vitesse de chauffe de 5K/min. Le thermogramme obtenu est présenté dans la Figure 41. On constate que les matériaux se dégradent progressivement entre 200°C et 400°C et qu'ils contiennent 17 ± 1 % de matière inorganique. D'après les données disponibles dans la littérature, cette matière inorganique est composée de sels de sodium comme l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium et le sulfate de sodium [98]. Ces sels de sodium résiduels pourraient être utilisés comme agents d'activation lors d'une carbonisation des matériaux afin d'obtenir des charbons actifs à porosité hiérarchisée [92].

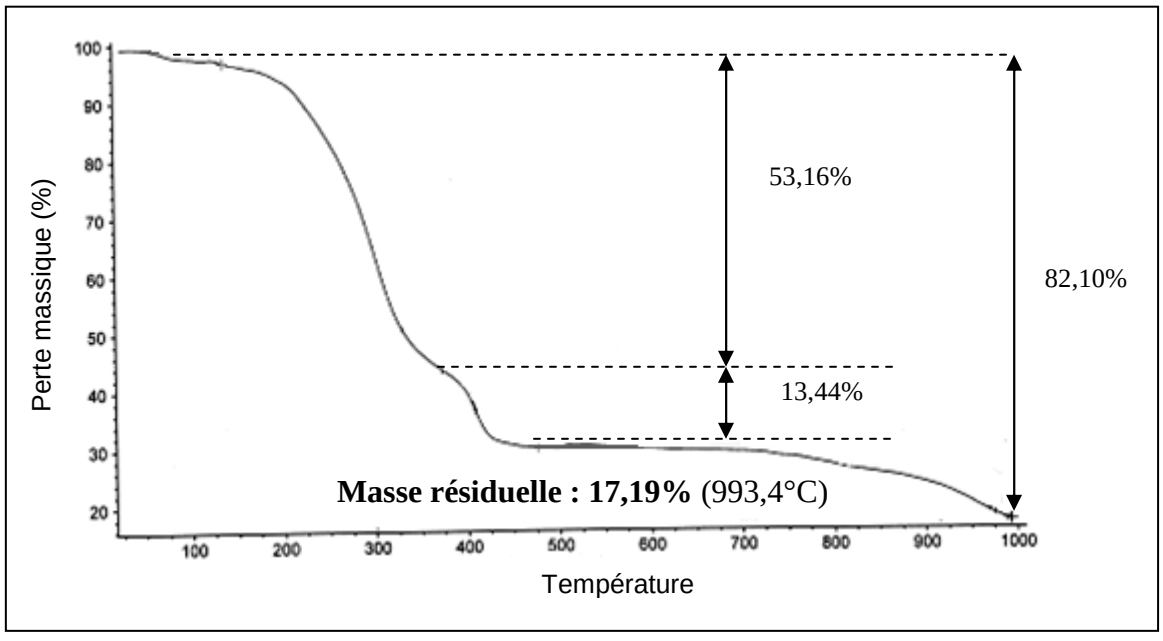


Figure 41 : Thermogramme obtenu lors de l'analyse thermogravimétrique sous air

III. Essais préliminaires sur l'activation des matériaux

Certaines applications des matériaux poreux comme les supports de catalyseurs ou les adsorbants nécessitent des surfaces spécifiques importantes. L'emploi de matériaux à porosité hiérarchisée permet d'améliorer les phénomènes de transfert de matière. Différents types d'activations, physiques ou chimiques, peuvent être utilisés pour générer de la méso- et/ou de la microporosité au sein de matériaux carbonés de type polyHIPE, ce qui permet d'obtenir des charbons actifs dont la surface spécifiques peut atteindre jusqu'à 3000 m^2/g [165]. Dans le cas de matériaux monolithiques, la vitesse de montée en température doit être très faible afin de préserver la géométrie des matériaux.

1) Synthèse des charbons actifs

L'activation de lignines Kraft a été rapportée par différentes équipes de recherches qui utilisent des méthodes et des conditions très diverses [166]. Des sels inorganiques comme l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium permettent une activation efficace à 900°C pour un taux d'imprégnation massique de 1 [167]. D'après l'analyse thermogravimétrique, nos matériaux contiennent seulement 17% de sels de sodium. Une activation physique a donc été envisagée en complément de cette activation chimique. L'activation de lignine Kraft sous dioxyde de carbone permet de générer une microporosité importante [168]. Cette activation nécessite deux étapes distinctes qui consistent à porter le matériau à des températures élevées, 700 à 1000°C sous différentes atmosphères. La pyrolyse sous atmosphère inerte permet d'obtenir un charbon, et la carbonisation sous atmosphère oxydante de génère la porosité.

L'étude de l'activation sous CO_2 des matériaux préparés selon la méthode optimisée devait initialement être réalisée à des températures comprises entre 600°C et 1000°C. Cependant, l'appareillage disponible au laboratoire est constitué d'une cuve en quartz qui ne permet pas de dépasser une température de 600°C (Figure 42). Un essai préliminaire a pu être réalisée à cette température afin d'évaluer le potentiel de cette méthode. Mais une étude de l'activation à des températures plus élevées devra être effectuée une fois que le matériel nécessaire sera mis en place.

Figure 42 : Photographies de l'appareillage utilisé pour activer les matériaux (a) cuve en quartz contenant l'échantillon (b) cuve en quartz dans le four

Un échantillon de matériau réalisé selon la méthode optimisée a tout d'abord été séché durant 24 heures à 105°C, puis il a été mesuré et pesé avec précision. Une première étape de pyrolyse a été réalisée sous diazote avec une température finale de 600°C et une vitesse de chauffe de 1°C/min. Ensuite, l'échantillon a été porté à 600°C sous dioxyde de carbone avec une vitesse de chauffe maintenue à 1°C/min. Durant ces différents traitements, la géométrie externe de l'échantillon est conservée, et un charbon actif monolithique est finalement obtenu. Celui-ci a été mesuré et pesé afin de déterminer des rendements massique et volumique de l'activation, respectivement 50% et 40%. Ces valeurs importantes sont dues à la faible température appliquée qui ne permet pas une conversion totale du matériau.

2) Analyse d'adsorption d'azote

L'*adsorption d'azote* est une technique d'analyse qui permet d'estimer la surface spécifique des matériaux poreux. Elle consiste à déposer une couche d'azote liquide sur l'ensemble de la surface du matériau par incrément progressif de pression. En appliquant un modèle de calcul comme la méthode Brunauer, Emmett and Teller (BET), la surface totale des matériaux peut être calculée [169]. Ce modèle est basé sur une détermination graphique de la capacité monomoléculaire définie comme la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire. La méthode la plus utilisée pour estimer le volume mésoporeux est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent

appelée *méthode BJH* [170]. Elle est basée sur l'hypothèse qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Le volume microporeux peut être calculé connaissant le volume total de diazote adsorbé.

L'échantillon a été lavé intensivement à l'eau distillée sous vides et séché à 105°C avant l'analyse d'adsorption d'azote. L'isotherme d'adsorption obtenu pour le charbon actif correspond à un isotherme de type IV, ce qui montre la génération de micro- et de mésoporosité (Figure 43). Les résultats obtenus lors de l'analyse du matériau brut et du charbon actif sont résumés dans le Tableau 14. Malgré la faible température d'activation appliquée, une surface spécifique importante est générée puisque la surface BET passe de 150 m^2/g pour le matériau brut à 1000 m^2/g pour le charbon actif. Le volume total d'azote adsorbé est également important dans le cas du charbon actif avec une valeur de 0,75 cm^3/g dont 0,51 cm^3/g de volume mésoporeux (BJH). Ces valeurs sont très élevées pour une température d'activation de 600°C, mais il est difficile à l'heure actuelle d'expliquer ce phénomène. On peut penser que la structuration du matériau due à l'émulsification pourrait permettre une meilleure diffusion des gaz ce qui favoriserait le phénomène d'activation. D'autre part, la présence de différents agents oxydants, en particulier un mélange de sels de sodium, pourrait impliquer un mécanisme particulier.

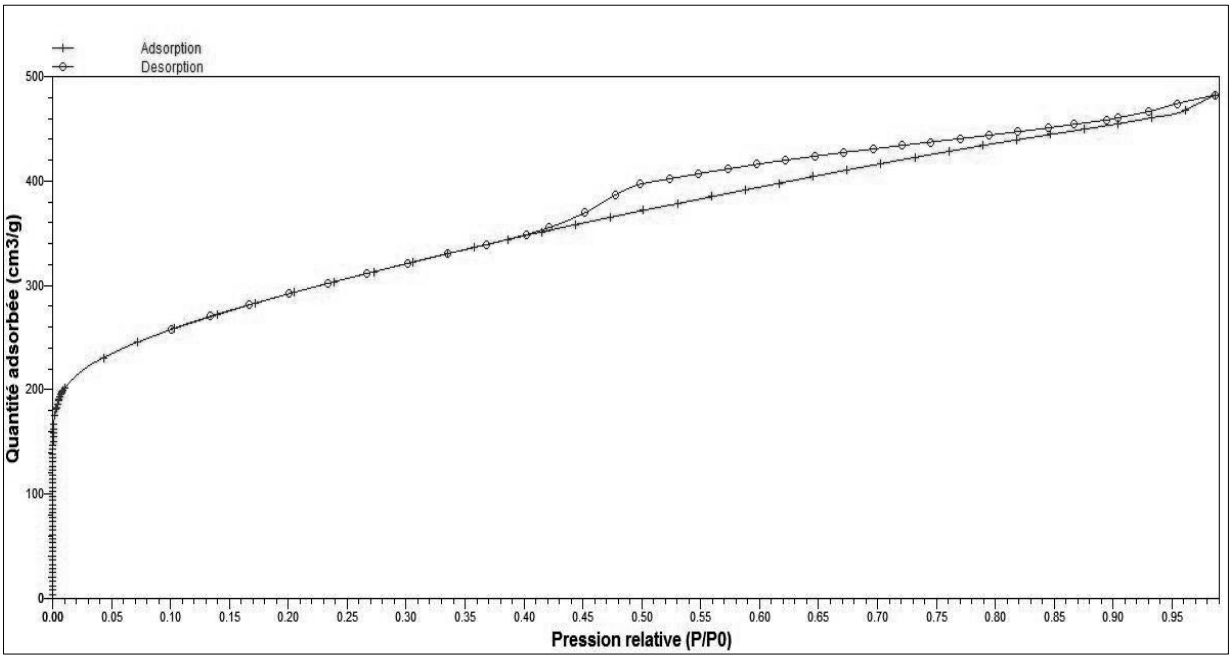


Figure 43 : Isotherme d'adsorption d'azote obtenus pour (a) le matériau brut, (b) le charbon actif

Type de matériau	Surface totale (BET) (m^2/g)	Volume total (BET) (cm^3/g)	Volume mésoporeux (BJH) (cm^3/g)	Volume microporeux (cm^3/g)	Porosité (%)
Matériau brut	150	0,15	-	-	75
Charbon actif	1000	0,75	0,51	0,24	83

Tableau 14 : Résultats de l'analyse d'adsorption d'azote du matériau brut et du charbon actif

A partir de micrographies MEB du matériau brut et du charbon actif, on peut voir que la structure cellulaire macroporeuse est bien conservée lors de l'étape d'activation (Figure 44). L'analyse par porosimétrie à intrusion de mercure réalisée sur le charbon actif montre que sa porosité totale est de 83% ce qui confirme la conservation de la structure cellulaire initiale ainsi que la génération d'une porosité additionnelle durant l'activation. Ces résultats encourageants montrent que l'activation des matériaux à base de liqueur noire Kraft est particulièrement efficace et permet de synthétiser des charbons actifs monolithiques à porosité hiérarchisée à température très modérée. Une étude plus approfondie pourrait permettre d'évaluer les possibilités de contrôle de cette porosité additionnelle ainsi que d'apporter des informations sur les mécanismes impliqués dans cette activation.

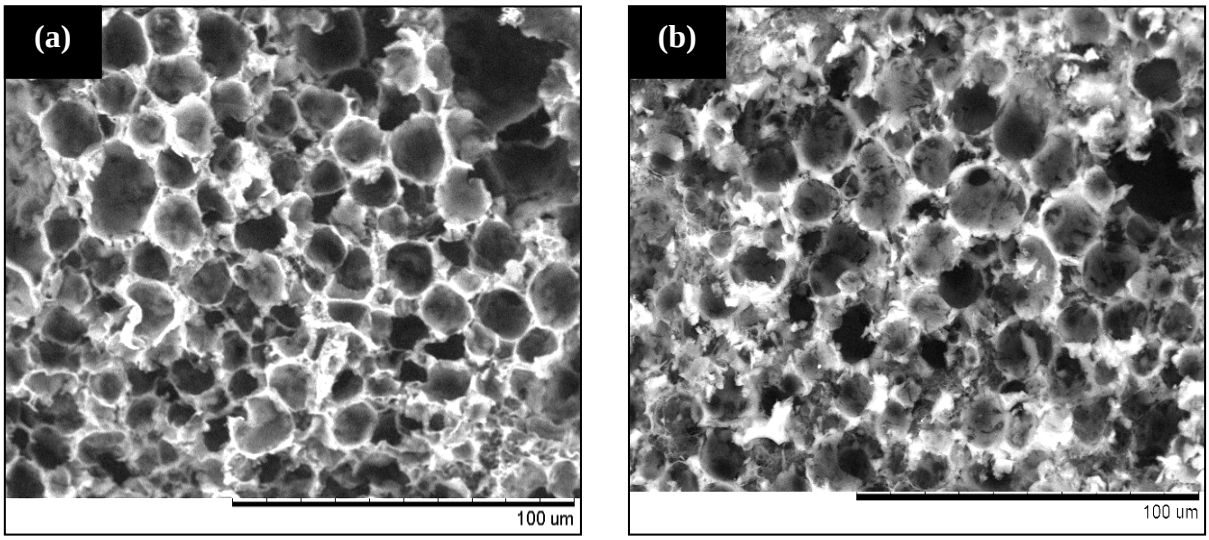


Figure 44 : Micrographies MEB (x1000) (a) du matériau brut, (b) du charbon actif

IV. Influence du cycle de lavage appliqué sur la structure finale des matériaux

. L'extraction à l'éthanol que nous avons employée jusqu'à présent, permet d'éliminer la majorité des constituants principaux de l'émulsion : l'huile de ricin, le tensioactif, l'épichlorhydrine et l'eau. Elle est cependant peu efficace en ce qui concerne la matière inorganique provenant de la liqueur noire. Cette matière inorganique peut être valorisée dans le cadre d'une activation des matériaux. Si une carbonisation des matériaux n'est pas souhaitée, une extraction plus intensive des porogènes qu'ils contiennent pourrait permettre d'obtenir une porosité finale plus importante. Dans cette partie de l'étude, nous avons envisagé différents cycles de lavage qui incluent une étape d'extraction avec de l'eau distillée.

1) Synthèse des matériaux

Une émulsion a été réalisée selon la méthode optimisée, et neufs monolithes de dimension d= 1,4 cm l=1,8 cm, ont été réticulés dans les conditions usuelles. Les monolithes obtenus ont été démoulés après un bain d'éthanol à température ambiante pendant 24 heures, puis ils ont subi trois cycles de lavage différents résumés dans le Tableau 15. Le premier cycle de lavage, échantillons **EL1**, est un témoin correspondant au lavage anhydre que nous avons utilisé jusqu'à présent. Dans le cycle de lavage 2, échantillon **EL2**, un soxhlet Ethanol / Eau est utilisé au lieu du soxhlet éthanol pur. Le cycle de lavage 3, échantillon **EL3**, comprend une extraction avec de l'eau distillée, à température ambiante durant 7 jours, qui a été insérée après l'étape d'extraction à l'aide d'un soxhlet éthanol pur. Enfin, tous les échantillons ont été séchés à l'air ambiant après un échange de solvant avec de l'éthanol si nécessaire, puis avec de l'éther diéthylique.

Echantillon	**Type de Lavage**	**Bain T_{amb}**	**Soxhlet**	**Bain 1 T_{amb}**	**Bain 2 T_{amb}**	**Bain 3 T_{amb}**	**Séchage**
EL1	1 (Témoin)	Ethanol	Ethanol			Ether diéthylique	Air ambiant
EL2	2		Ethanol / Eau		Ethanol	Ether diéthylique	
EL3	3		Ethanol	Eau	Ethanol	Ether diéthylique	

Tableau 15 : Différents cycles de lavages des monolithes appliqués

2) Bilans massique et volumique

Un bilan massique a été réalisé sur les matériaux **EL1** à **EL3** afin d'évaluer la quantité de matière extraite suivant le cycle de lavage appliqué. Connaissant la masse du monolithe après l'étape de réticulation et la proportion de liqueur noire dans l'émulsion, on peut calculer la masse de matière sèche contenue dans le monolithe avant les étapes d'extraction. La masse réelle des monolithes secs permet de calculer un rendement par rapport à cette masse théorique, dont les valeurs sont reportées dans la Figure 45. Pour les échantillons **EL1** et **EL2**, la masse réelle des monolithes secs correspond à environ 58 ± 2 % de la matière sèche initiale de la liqueur noire. Pour les échantillons **EL3**, un rendement massique de 43 ± 1 % a été obtenu, ce qui correspond à environ 17% de matière supplémentaire extraite lors du cycle de lavage 3 par rapport aux deux autres. Le taux de cendre des matériaux **EL3** a été évalué grâce à un bilan massique après carbonisation d'un échantillon sous air. La valeur obtenue est inférieure à 5% massique alors que le taux de cendre des matériaux ayant subis un cycle de lavage anhydre a été déterminé précédemment et vaut 17% massique. Une analyse élémentaire de ces matériaux a en outre montré que les matériaux **EL1** contiennent 7% massique de sodium et 3% massique de souffre alors que les taux obtenus pour les matériaux **EL3** étaient inférieur à 1%. Ces résultats confirment l'élimination d'une fraction importante de matière inorganique dans le cas du cycle de lavage 3.

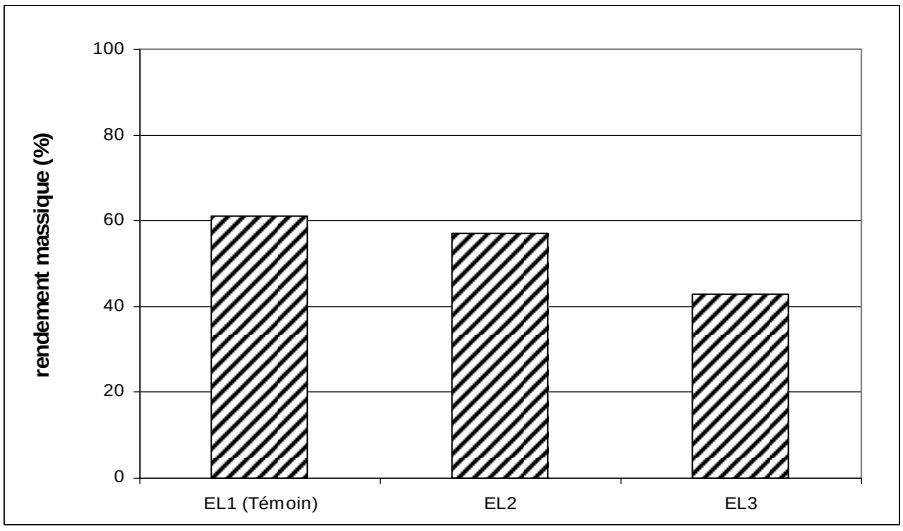


Figure 45 : Comparaison de la masse finale des monolithes avec la masse de matière sèche initiale

D'autre part, il est intéressant de remarquer que la liqueur noire utilisée contient initialement environ 40% de matière inorganique rapportée à la matière sèche. Dans le cas du cycle de lavage 3, la masse finale des monolithes secs est donc plus faible que la quantité de matière organique provenant de la liqueur noire. Une partie de cette matière organique a été extraite lors du cycle de lavage, mais il est difficile à l'heure actuelle de préciser sa nature. Une analyse des solvants d'extraction à différentes étapes du cycle de lavage pourrait apporter des informations sur ce sujet.

Les volumes des monolithes cylindriques **EL1** à **EL3** ont été estimés selon la même méthode que précédemment, et différents retraits volumiques ont été calculés : le retrait volumique lors de l'extraction, lors du séchage et le retrait volumique total (Figure 46). On constate que ce retrait volumique total est plus important lorsque les matériaux ont subi une extraction avec de l'eau distillée, puisqu'il se situe autour de 45% pour les échantillons **EL2** et **EL3** alors qu'il n'est que de 32% en moyenne pour les échantillons **EL1**. Les retraits volumiques lors de l'extraction sont équivalents quelque soit le cycle de lavage, autour de 25-30%, mais les échantillons **EL2** et **EL3** subissent un retrait volumique d'environ 25% lors de leur séchage alors qu'il n'est que de 5% en moyenne pour les échantillons **EL1**. On peut en déduire que l'étape d'extraction avec de l'eau distillée entraîne une fragilisation du réseau polymérique.

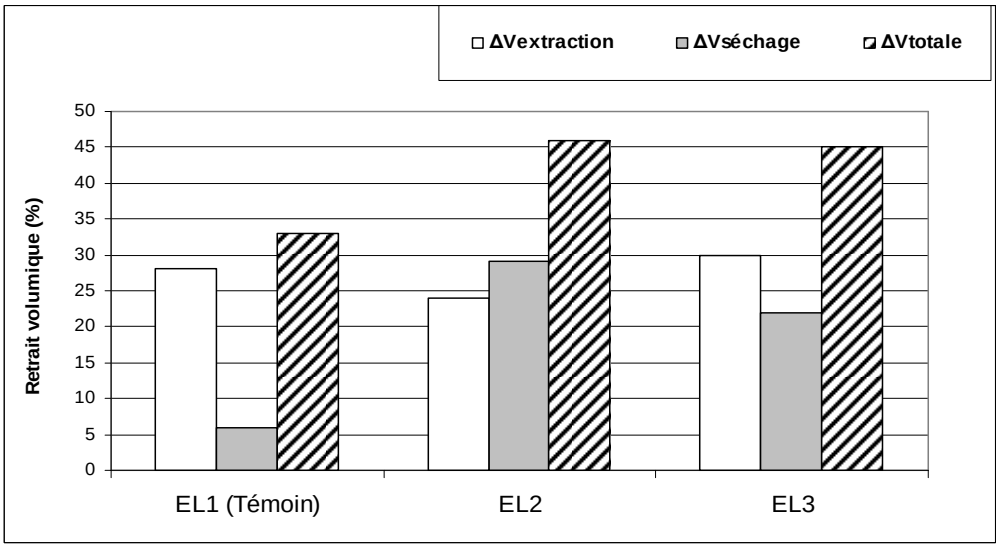


Figure 46 : Retraits volumiques observés suivant le cycle de lavage appliqué

3) Observation qualitative de la structure interne des matériaux

Des exemples de micrographies MEB (x1500) obtenues pour les matériaux **EL1** à **EL3** sont présentés dans la Figure 47. On constate que les matériaux **EL1** et **EL2** comportent certaines zones qui contiennent des agglomérats de matière à l'intérieur des vides (Figure 47 a et b). La structure cellulaire des matériaux **EL3** semble être mieux définie avec une disparition de ces agglomérats de matière (Figure 47 c). Ces observations vont dans le sens d'une meilleure efficacité du cycle de lavage 3 concernant l'élimination de matière non intégrée au réseau polymérique.

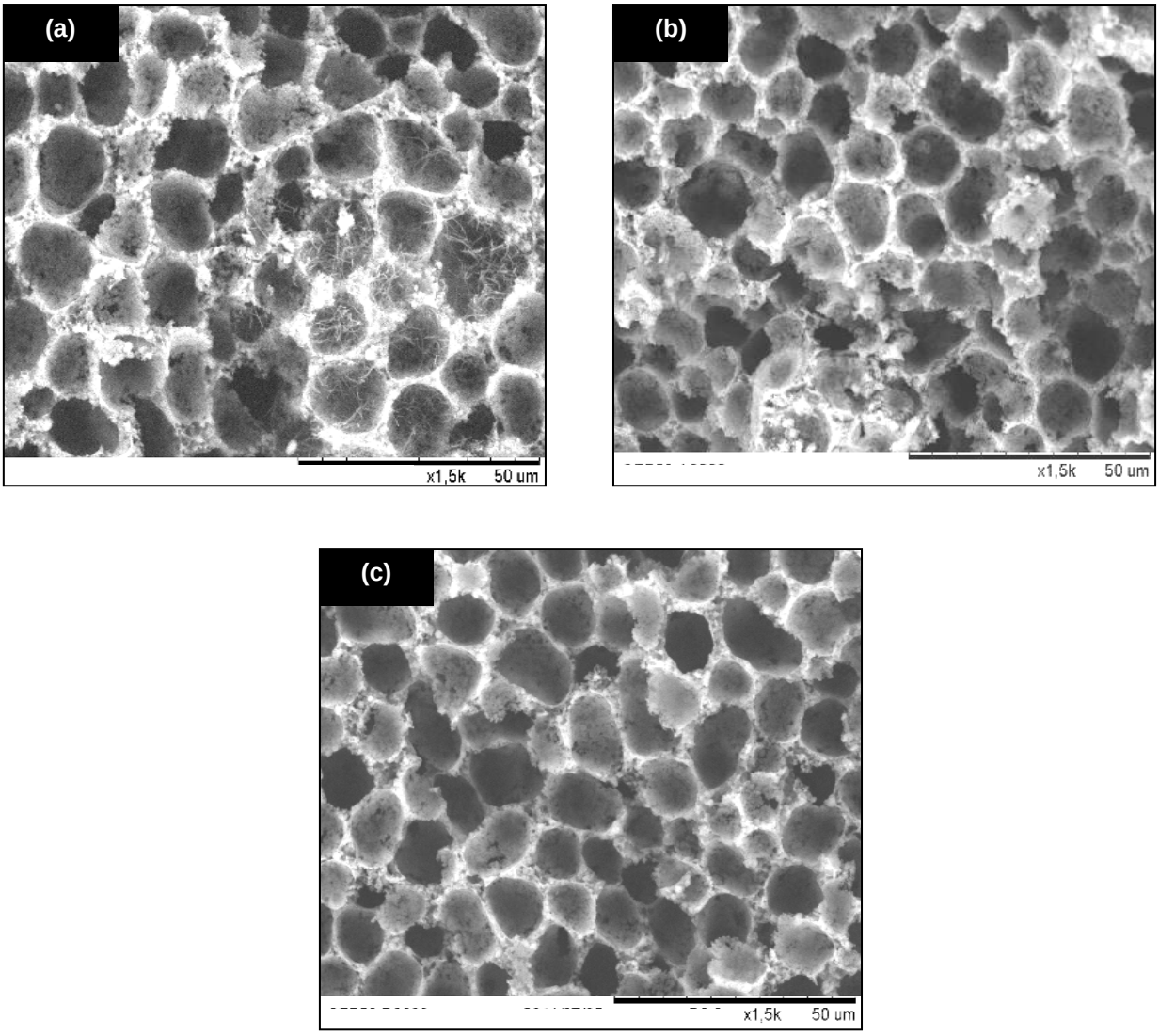


Figure 47 : Micrographies MEB (x1500) des matériaux ayant subi des cycles de lavages différents (a) EL 1, (b) EL 2, (c) EL 3.

4) Caractéristiques morphologiques des matériaux

Les résultats de l'analyse de la porosité des matériaux **EL1** à **EL3** sont présentés dans le Tableau 16. Les trois cycles de lavage permettent d'obtenir des matériaux qui possèdent une distribution de diamètre des vides assez resserrée avec un diamètre moyen autour de 15 µm. Cependant, le coefficient d'uniformité U est de 0,16 pour les matériaux **EL3** pour lequel la distribution de diamètre peut être considérée comme monodisperse, alors qu' il est de 0,28 pour les matériaux **EL1** et **EL2**. On peut supposer que l'élimination de matière inorganique durant le cycle de lavage 3 permet d'obtenir un réseau polymérique plus homogène autour des vides et donc une distribution de taille des vides plus étroite. Les matériaux **EL1** et **EL2** présentent en outre une porosité autour de 75% alors que pour les matériaux **EL3** elle est autour de 80%. Ces résultats confirment que le cycle de lavage 3 est la méthode d'extraction la plus efficace dans le cas des matériaux à base de liqueur noire Kraft.

Echantillon	Porosité totale (%)	dmoy connexions (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Dmoy vides (µm)	U
EL1	76 ± 1	675	250	16	0,28
EL2	75 ± 1	700	220	15	0,28
EL3	80 ± 7	750	240	14	0,16

Tableau 16 : Résultats de l'analyse de la porosité réalisée sur les matériaux EL1 à EL3

La dispersion entre différentes mesures sur un même monolithe est plus importante pour les matériaux **EL3** par rapport aux autres. On peut penser que ces matériaux sont macroscopiquement moins homogènes que les matériaux **EL1** et **EL2**, et donc qu'un bain d'eau à température ambiante n'est pas suffisamment efficace pour atteindre l'ensemble du matériau. D'autre part, l'augmentation de la porosité totale de 5% observée pour les matériaux **EL3** est très inférieure à la perte massique de matière sèche mesurée, environ 20%. Il semble donc qu'une partie de la porosité générée par l'élimination de matière inorganique soit partiellement compensée par un effondrement plus important de la structure durant le séchage. Les largeurs à mi-hauteur reportées dans le Tableau 16 ont été mesurées à partir des courbes de la Figure 48. Le diamètre moyen des connexions et les largeurs à mi-hauteur obtenues pour

les trois échantillons sont similaires. Ces résultats montrent que le cycle de lavage utilisé n'a pas d'influence significative sur la distribution de taille des connexions.

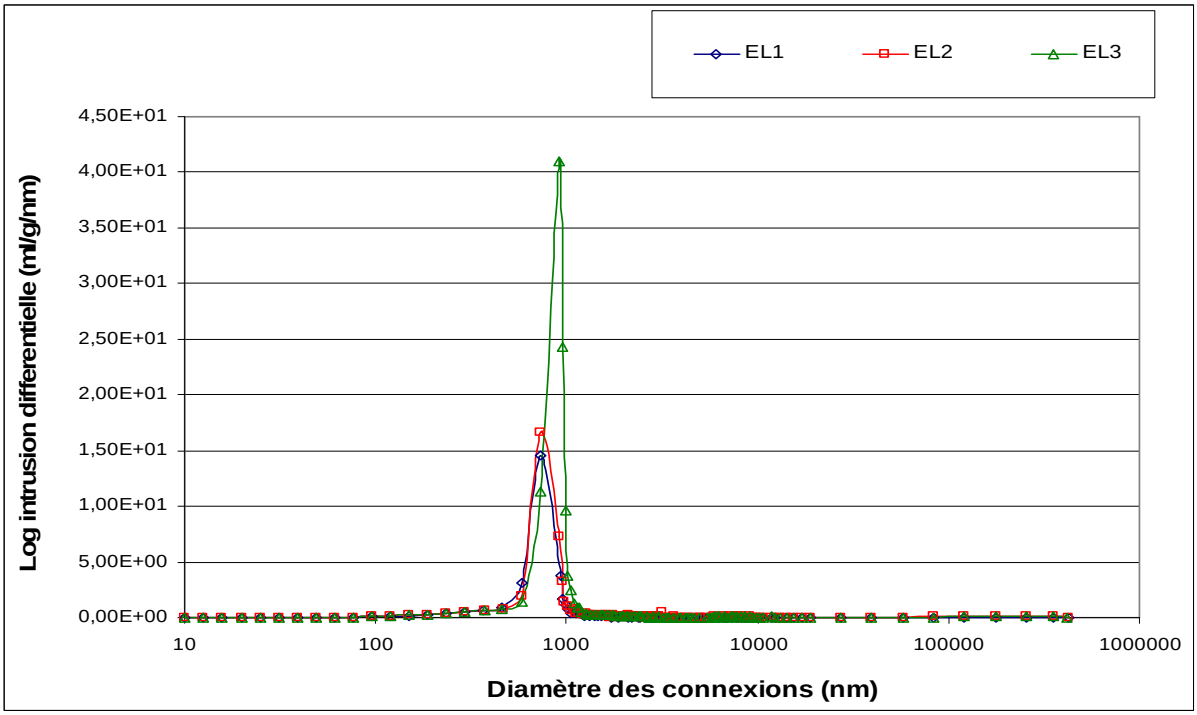


Figure 48 : Distribution de diamètres des connexions pour les matériaux EL1, EL2 et EL3

V. Conclusion

Pour conclure, cette partie de l'étude a tout d'abord mis en évidence que les matériaux synthétiser selon la méthode optimisée possèdent des caractéristiques morphologiques et des propriétés physiques similaires à celle des matériaux de type polyHIPE de porosité équivalente. Cependant, leur composition chimique est complexe puisqu'ils contiennent de la matière organique et inorganique. Un traitement complémentaire des matériaux est donc nécessaire en vue d'applications potentielles, dans le domaine de la chimie supportée par exemple. Une activation des matériaux par carbonisation permet de valoriser les sels de sodium présents tout en générant de la microporosité et de la mésoporosité au sein du réseau polymérique. Des charbons actifs monolithiques et à porosité hiérarchisée ont été obtenus à température très modérée. Cette étape constitue donc une voie très prometteuse d'amélioration du procédé et une étude plus approfondie serait souhaitable afin d'évaluer les possibilités de contrôle de la porosité générée par l'activation. Si cette étape d'activation n'est pas voulue, la matière inorganique présente dans les matériaux peut être éliminée

efficacement en intégrant une étape d'extraction avec de l'eau distillée dans le cycle de lavage des matériaux. Les matériaux ainsi obtenus possèdent une porosité totale plus importante et une structure cellulaire monodisperse. Mais, il est difficile a l'heure actuelle de définir la composition du réseau organique final. Une analyse des solvants d'extraction à différents niveaux du procédé pourrait apporter des informations sur ce sujet.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche ont tout d'abord mis en évidence que la liqueur noire Kraft industrielle peut être mise en œuvre directement dans un procédé d'émulsification. La variation de composition entre les différentes sources de liqueur noire implique cependant de réaliser une analyse physico-chimique préliminaire afin de déterminer sa proportion en matière organique et son comportement rhéologique, ainsi que la teneur en groupes hydroxyles de la lignine extraite. Pour la liqueur noire utilisée dans cette étude, il a été démontré qu'une concentration en matière sèche de 50% massique permet d'obtenir un réseau polymérique continu lors de l'étape de réticulation tout en maintenant une viscosité acceptable pour émulsifier efficacement la liqueur noire. La viscosité de la liqueur noire concentrée à 50% massique de matière sèche est tout de même de 10 Pa.s à 20°C, soit 10 000 fois celle de l'eau. Cette viscosité élevée de la liqueur noire limite le choix du système d'émulsification utilisé pour préparer l'émulsion.

Les propriétés de la liqueur noire imposent la réalisation d'une émulsion huile-dans-eau en présence d'un agent tensioactif hydrophile. Dans le cadre de cette étude nous avons choisi de privilégier l'utilisation de composés d'origine naturelle pour l'ensemble des constituants de l'émulsion. Une huile végétale soluble dans l'éthanol, l'huile de ricin, a permis de réaliser des émulsions contenant jusqu'à 54% volumique de phase dispersée en présence d'un tensioactif issu de cette même huile, commercialisé sous le nom de Cremophor EL. Un émulsificateur spécifiquement développé par notre laboratoire a été utilisé pour préparer ces émulsions. Les matériaux synthétisés à partir de ces émulsions possèdent une structure cellulaire faiblement connectée et une porosité totale autour de 67%. L'emploi d'un émulsionneur développé par l'IPREM et le SIAME de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, a permis d'augmenter la quantité d'huile de ricin insérable dans l'émulsion à 69%. Quand la quantité de phase dispersée est importante, la proportion de liqueur noire dans l'émulsion diminue, et la contribution de l'émulsification dans la porosité totale du matériau augmente. Ainsi, la porosité totale du matériau varie peu, mais sa connectivité augmente fortement. Ce système d'émulsification constitue donc une voie prometteuse d'amélioration

du procédé, et une étude plus approfondie de l'efficacité du cisaillement appliqué serait souhaitable.

Dans le cas d'une homogénéisation de l'émulsion Huile de ricin / Liqueur noire contenant 54% volumique de phase dispersée à l'aide du système développé par l'ISM, il a été établi que la nature et la proportion de tensioactif dans la phase continue permettent de moduler dans une certaine mesure la morphologie finale des matériaux obtenus. Le diamètre moyen des vides observé était compris entre 5 et 10 µm selon le tensioactif employé pour stabiliser l'émulsion. Une analyse plus approfondie des parois polymériques autour des vides a permis de constater qu'elles sont constituées d'une agglomération de nodules de matière ce qui permet de générer une porosité additionnelle dans le réseau polymérique. Cette porosité additionnelle peut être estimée à 13% volumique par différence entre la porosité totale du matériau, mesurée à 67%, et la porosité provenant de l'empreinte de la phase dispersée correspondant au volume d'huile de ricin inséré dans l'émulsion, 54% en volume. Cette structure particulière des parois indique qu'un phénomène de séparation de phase a lieu durant la réaction de réticulation de la phase continue. La phase polymérique en cours de réticulation se sépare de la matière inorganique présente et du solvant sous forme de nodules de matière qui s'agglomèrent en structures plus importantes, appelées *microsphères*. La structure de ces parois peut être modulée selon la nature et la proportion de tensioactif dissous dans la phase continue.

L'étude de l'influence de différents paramètres d'émulsification sur la morphologie des matériaux obtenus, a permis de mettre au point une méthode de synthèse optimisée à partir d'une formulation répondant aux objectifs établis. Les différentes analyses réalisées sur les matériaux obtenus grâce à cette méthode optimisée, ont montré que les propriétés physiques de ces matériaux sont similaires à celle de matériaux de type polyHIPE de porosité totale équivalente. Cependant, leur composition chimique est complexe puisqu'ils contiennent de la matière organique et inorganique. La matière inorganique présente peut être éliminée efficacement en insérant une étape d'extraction avec de l'eau distillée dans le cycle de lavage des matériaux. La composition chimique des matériaux ainsi obtenus est cependant peu définie, et des analyses complémentaires sont nécessaires avant de pouvoir envisager une fonctionnalisation des matériaux.

La matière inorganique présente peut être valorisée dans le cadre d'une activation des matériaux par carbonisation. Lors d'essais préliminaires, des charbons actifs monolithiques à porosité hiérarchisée ont été synthétisés à une température très modérée de 600°C. Une surface spécifique de 1000 m^2/g a été obtenue, tout en conservant la macrostructure initiale du matériau. Cette surface importante est surprenante à une telle température. Elle pourrait s'expliquer par une bonne diffusion des gaz au sein de la structure poreuse du matériau, ainsi que par la présence de différents sels de sodium qui pourrait réagir selon un mécanisme particulier. L'emploi d'un agent activant physique, comme le CO_2, pourrait être envisagé en complément de l'activation chimique, mais il semble peut probable qu'il contribue à l'activation à 600°C. Une étude de la carbonisation des matériaux à température plus élevée est donc nécessaire afin d'évaluer les possibilités de contrôle de la porosité additionnelle générée lors de cette étape.

Partie expérimentale

A) Appareillage utilisé

Analyse thermogravimétrique : Les mesures ont été effectuée sur un appareil de type NETZSCH STA 409 C/CD.

Analyse élémentaire : Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyses (Vernaison, France)

Analyse calorimétrique différentielle : Un appareil de type Perkin Elmer DSC7 a été utilisé pour effectuer les mesures. L'échantillon est encapsulé dans une cellule en acier inoxydable à joint de caoutchouc.

Microscopie Electronique à Balayage : Les micrographies des différents matériaux secs ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Hitachi TM-1000. Un métalliseur de type Emitech SC7620 afin de déposer une couche d'oxyde Au/Pd à la surface des échantillons.

Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution : Ces micrographies ont été réalisées par le CREMEM, Université Bordeaux 1.

Porosimétrie par intrusion de mercure : L'analyse par porosimétrie à intrusion de mercure des matériaux a été réalisée à l'aide d'un porosimètre de type Micromeritics AutoPore IV 9500.

Adsorption d'azote : Les expériences d'adsorption d'azote ont été réalisées sur un appareil de type Micromeritics ASAP 2010.

Résistance mécanique à la compression : Les tests de compression ont été réalisés à température ambiante par le Pôle Européen de Plasturgie (Oyonnax) à l'aide d'un dynamomètre de type ZWICK 1455. Une cellule de 1kN a été utilisée avec une vitesse d'essais de 1mm/min.

Pycnométrie à Hélium : L'analyse de pycnométrie à Hélium a été réalisée à l'aide d'un appareil de type AccuPyc 1330 à une température de 26,2°C. Une masse de 0,8 à 0,9 g d'échantillon réduit en poudre a été introduit dans une cellule de 17 cm^3.

B) Produits chimiques employés

La liqueur noire Kraft provient d'une usine papetière de la région Aquitaine, *Smurfit Kappa Cellulose du Pin*, qui fabrique du papier Kraft à partir de pin maritime, *Pinus pinaster*.

Les autres produits chimiques utilisés dans cette étude proviennent de Sigma Aldrich et ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus :

Huile de ricin
Cremophor EL
Triton X-405
Epichlorohydrine
Hydroxyde de sodium
Acide sulfurique
Anhydride acétique
Pyridine
Ethanol
Ether diéthylique
Acétone
Tétrahydrofurane (THF)
N,N-diméthylformamide (DMF)
Toluène
Acétonitrile
1,4-dioxane

C) Analyses physico-chimiques de la liqueur noire

Concentration en matière sèche

Une masse connue de liqueur noire comprise entre 1 et 5g est pesée avec précision dans un cristallisoir taré. Ce cristallisoir est ensuite placé dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante. Ce séchage de la liqueur noire nécessite environ 48 heures. La masse restante est pesée avec précision et correspond à la masse de matière sèche contenue dans la liqueur noire. Le pourcentage de matière sèche est calculé d'après l'équation suivante :

% MS = 100 * (masse résiduelle après séchage / masse initiale de liqueur noire)

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un échantillon de matière sèche après séchage de la liqueur noire à 105°C. Une masse de 10 mg de liqueur noire a été portée à une température de 1000°C sous air et à une vitesse de 5K/min.

Extraction de la lignine par précipitation acide

Une masse de 100g environ de liqueur noire à 45% massique de matière sèche (pH = 14) est placée dans un bécher de 500ml munis d'une agitation magnétique. Le pH de la solution est abaissé jusqu'à pH = 1 par ajout d'acide sulfurique concentré goutte à goutte et en agitant vigoureusement la solution, environ 10ml de H_2SO_4 96%. Le précipité formé est séparé du liquide par centrifugation, 15 minutes à 3000 tr/min, puis lavé successivement à l'eau distillée jusqu'à ce que le surnageant soit à pH = 6-7. L'eau de lavage est séparée du précipité par centrifugation, 15 minutes à 3000 tr/min. 15 lavages successifs sont généralement nécessaires pour obtenir un pH = 6. La lignine solide ainsi obtenue est ensuite séchée à l'étuve, 60°C durant 48 heures.

Détermination des teneurs en hydroxyle totale et phénolique de la lignine extraite par précipitation acide

Acétylation de la lignine extraite par précipitation acide de la liqueur noire : Dans un ballon muni d'une agitation magnétique sont introduits 200 mg de lignine sèche, 2 ml de pyridine et 2 ml d'anhydride acétique. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Puis, 2 ml de méthanol et 16 ml de dichlorométhane sont ajoutés et le mélange est gardé 30 minutes à température ambiante. Le produit obtenu est ensuite lavé dans une ampoule à décanter avec successivement : une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L-1, une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, et de l'eau distillée. La phase organique est récupérée et le solvant qu'elle contient est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est séché dans une étuve à 60°C durant 24h.

Dosage du taux d'hydroxyles total :

Solutions à préparer : Une solution de méthoxyde de sodium dans le méthanol à 1 mol.L^{-1}
Une solution d'acide propionique à 0,005 1 mol.L^{-1} (étalon interne)
Une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 0,3 mol.L^{-1}

Procédure : Dans une fiole de 5ml, sont introduits 20 mg de lignine acétylée pesés avec précision, 0,5ml de 1,4-dioxane et 0,5 ml de la solution de méthoxyde de sodium dans le méthanol. La fiole est placée 5 minutes aux ultrasons, puis elle est conservée à température ambiante durant 30 minutes. 2 ml de la solution d'acide propionique sont ensuite ajoutés et la fiole est gardée à température ambiante durant 30 minutes à nouveau. Le produit obtenu est alors acidifié par passage dans une colonne garnie d'une résine échangeuse d'ion. Il est élué par un mélange 1,4-dioxane / méthanol / eau (1/1/4) à une vitesse de 60 gouttes/min. Le pH de la solution obtenue est ajusté à pH = 8-9 à l'aide de la solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium, puis elle est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est redissous dans 5ml d'acétone dans une mini-fiole de 5 ml et 40 µl de bromure de benzyle sont ajoutés. Le mélange est conservé 20 minutes à température ambiante avant injection dans le chromatographe.

Calcul du taux d'hydroxyles total : Une droite d'étalonnage a été réalisée pour l'acétate de benzyle en présence de propionate de benzyle comme étalon interne (Figure a). La concentration en bromure de benzyle, [BB], dans l'échantillon injecté est déterminée à partir de l'aire des pics obtenus pour le bromure de benzyle et l'étalon interne en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage. Le taux d'hydroxyle total exprimé en mmol/g_{lig}, %OHt, de la lignine extraite par précipitation acide est calculé d'après l'équation suivante :

$$\mathbf{\%OHt = 1000 * ([BB] * V_{éch} / m_{lig})}$$

Avec $V_{éch}$: volume total de l'échantillon injecté et m_{lig} : masse initiale de lignine acétylée.

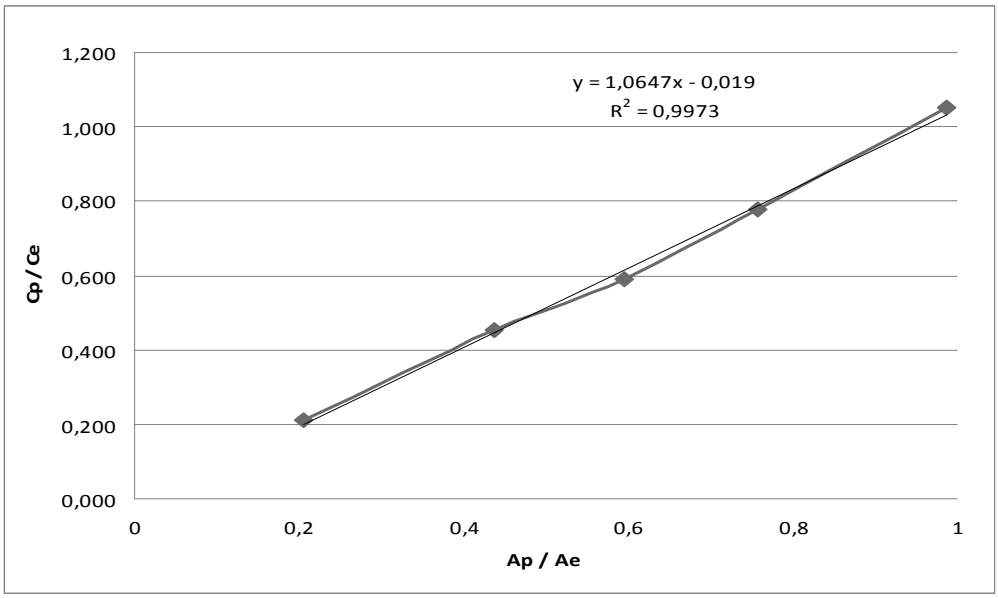


Figure a : Droite d'étalonnage de l'acétate de benzyle en présence de propionate de benzyle comme étalon interne

Dosage du taux d'hydroxyles phénoliques :

Solutions à préparer :

Solution A : 2,5 ml de pyrrolidine dans 2,5 ml de 1,4-dioxane

Solution B : 250 mg de lignine acétylée et 25 mg de 1-méthylnaphtalène (étalon interne) dans 5 ml de 1,4-dioxane

Procédure : Le but de la manipulation est de tracer la courbe de la quantité de 1-acétylpyrrolidine formée au cours du temps. Pour cela différents échantillons sont injectés dans le chromatographes à des temps de réaction différents entre 1 minute et 60 minutes. La réaction débute quand 0,5 ml de solution A sont mélangés à 0,5 ml de solution B et 1 ml de 1,4-dioxane.

Calcul du taux d'hydroxyles phénoliques : Une droite d'étalonnage a été réalisée pour la 1-acétylpyrrolidine en présence de 1-méthylnaphtalène comme étalon interne (Figure b). La concentration en 1-acétylpyrrolidine, [AP], dans l'échantillon injecté est déterminée à partir de l'aire des pics obtenus pour la 1-acétylpyrrolidine et l'étalon interne en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage. La quantité de 1-acétylpyrrolidine formée à l'instant t, n_{AP}, est exprimée en mmol/g_{lig}. Elle est calculée d'après l'équation suivante :

$$\mathbf{n_{AP} = 1000 * ([AP] * V_{éch} / m_{lig})}$$

Avec $V_{éch}$: volume total de l'échantillon injecté et m_{lig} : masse initiale de lignine acétylée.

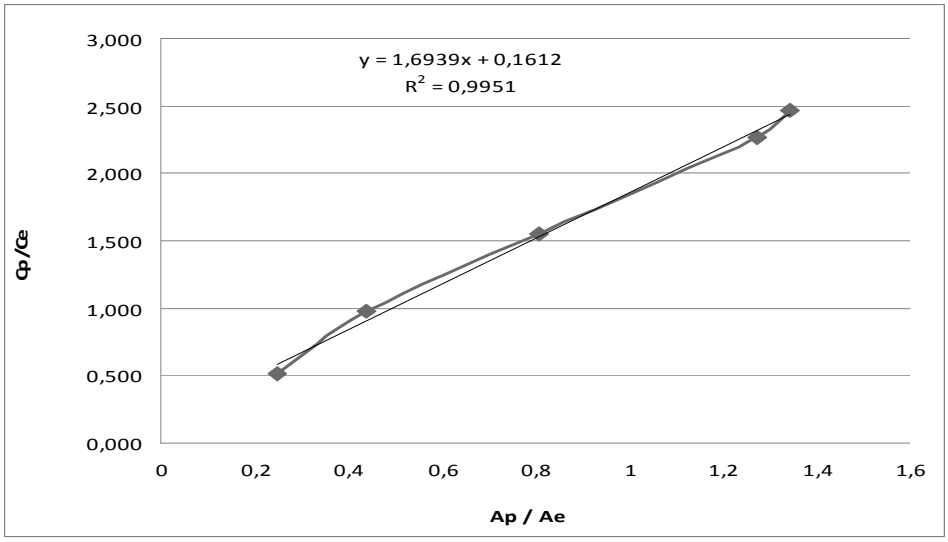


Figure b : Droite d'étalonnage de la 1-acétylpyrrolidine en présence de 1-méthylnaphtalène comme étalon interne

Si on reporte la quantité de 1-acétylpyrrolidine, n_{AP}, en fonction du temps de réaction, on obtient une courbe telle que la Figure c. En extrapolant la partie linéaire de la courbe obtenue à un temps de réaction nul, on peut estimer le taux d'hydroxyles phénoliques de la lignine extraite par précipitation acide.

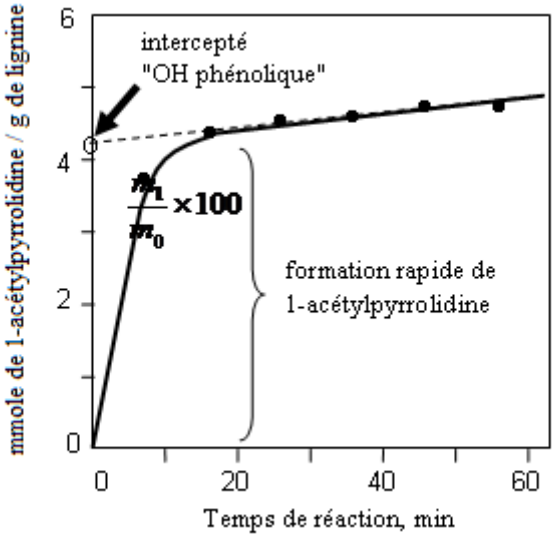


Figure c : Courbe typique obtenue lors de l'aminolyse de la lignine acétylée

Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique de la liqueur noire a été évalué à l'aide d'un rhéomètre de type Malvern Bohlin C-VOR 150. Une géométrie cône-plan (diamètre : 60 mm, angle cône : 2◦) et un mode d'analyse à contrainte contrôlée ont été utilisés. Les valeurs de contraintes ont été sélectionnées pour obtenir un gradient de vitesse variant entre 0,01 et 100 s-1. La température a été contrôlée par un système de type Peltier.

Analyse calorimétrique différentielle

Préparation des solutions de concentration en matière sèche connue : Une gamme de solutions de concentration en matière sèche comprise entre 10% et 70% sont préparées de la même manière que lors de l'étude de la réticulation de la liqueur noire.

Réalisation des mesures : Un appareil de type Perkin Elmer DSC7 a été utilisé pour effectuer les mesures. Un échantillon d'environ 10 mg de solution est encapsulé dans une cellule en acier inoxydable à joint de caoutchouc. La cellule est successivement chauffée et refroidie à une vitesse de 20°C/min. La température est comprise entre -95°C et 40°C pour les solutions concentrées, et entre -50°C et 40°C pour les solutions diluées.

D) Elaboration de matériaux poreux à base de liqueur noire Kraft

Réalisation d'une émulsion Huile de ricin / Liqueur noire à l'aide de l'émulsionneur développé par l'ISM jusqu'à Φ=0,5

L'émulsionneur pousse-seringue est constitué d'un tube en métal, constitué de deux chambres de dimension L= 100mm et d_i = 30mm reliées par un petit canal de dimension L= 10mm et d_i = 2mm. Dans le tube en métal, fermé d'un côte par un piston de seringue en plastique de 50ml, sont introduits 20g de liqueur noire à 50% massique de matière sèche, 2,20g d'épichlorhydrine ainsi qu'une quantité variable de tensioactif, entre 2% et 8% massique de la phase continue, et d'huile de ricin, entre 30% et 50% volumique de l'émulsion, en fonction de la formulation étudiée. Le tube en métal est fermé par un deuxième piston de seringue en plastique de 50ml, puis fixé sur le banc d'essais entre deux buttoirs fixes. Le va-et-vient de ces buttoirs entraînés par un moteur, impose un mouvement alternatif aux pistons qui forcent le mélange à passer d'une chambre à l'autre à travers le petit canal. La vitesse de cisaillement est fixée à 10 va-et-vient par minute et le temps de cisaillement est de 30 minutes, excepté pour lors de la manipulation concernant le temps de cisaillement où il est variable.

Réalisation d'une émulsion Huile de ricin / Liqueur noire à l'aide de l'émulsionneur développé par l'ISM pour Φ>0,5

La préparation d'émulsion contenant plus de 50% volumique d'huile de ricin nécessite un ajout progressif de l'huile au cours de l'émulsification. Une émulsion contenant 65% d'huile de ricin a été réalisée à l'aide d'un mortier. La phase continue de l'émulsion était constituée de 20g de liqueur noire à 50% massique de matière sèche, 2,20g d'épichlorhydrine, et 2g de Cremophor EL. Après une brève homogénéisation cette phase continue, 33g d'huile de ricin ont été ajoutés par petites fractions à l'aide d'une pipette et sous agitation manuelle. L'émulsion ainsi réalisée a ensuite été placée dans le tube métallique du pousse-seringue afin d'être cisaillée pendant 30 minutes à une vitesse de 10 va-et-vient par minute.

Réalisation d'une émulsion Huile de ricin / Liqueur noire à l'aide de l'émulsionneur développé par l'Université de Pau

Dans la cuve de l'émulsionneur Basse Energie sont introduits 100g de liqueur noire à 50% massique de matière sèche, 12g d'épichlorhydrine, 10g de Cremophor EL et 100g d'huile de ricin. Le mélange est homogénéisé pendant 80 minutes à une vitesse de 120 tr/min et une émulsion contenant 50% d'huile de ricin est réalisée. Suivant la formulation étudiée, une quantité de 50g ou 150g d'huile de ricin est ajoutée à l'émulsion goutte à goutte à une vitesse de 30ml/h. Une fois que l'huile de ricin est insérée, l'émulsion est cisaillée pendant 30 minutes à 120 tr/min.

Réalisation de matériaux à base de liqueur noire non émulsifiée

Dans le tube en métal de l'émulsionneur pousse-seringue, fermé d'un côte par un piston de seringue en plastique de 50ml, sont introduits 30g de liqueur noire à 50% massique de matière sèche et une quantité variable d'épichlorhydrine entre 10% et 5% massique. Après avoir fermé le tube en métal, il est placé sur le banc d'essais et le mélange est homogénéisé pendant 30 minutes. Un traitement (réticulation, extraction et séchage) similaire à celui utilisé dans le cas des monolithes à base d'émulsion Liqueur noire / Huile de ricin est appliqué.

Réticulation de la liqueur noire

Une fois formée, l'émulsion ou le mélange à base de liqueur noire est placé dans des moules en PTFE, hermétiques et démontables. Ces moules sont placés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures afin de réaliser la réaction de réticulation et obtenir des monolithes rigidifiés. Dans cette étude, des moules cylindriques de dimension di = 3cm et l= 2cm sont préférentiellement utilisés. Ils permettent de synthétiser deux monolithes par émulsion.

Extraction et Séchage des matériaux

Après réticulation, les monolithes sont plongés avec le moule dans un bain d'éthanol à température ambiante durant 24heures. Les monolithes sont ensuite démoulés avec précaution et placés dans un soxhlet éthanol durant 1 semaine. Ensuite, ils sont placés dans un bain fermé d'éther diéthylique à température ambiante pendant 24 heures afin d'éviter toute évaporation de solvant. Enfin, les monolithes sont séchés à l'air ambiant sous une hotte aspirante durant 1 semaine.

Lors des tests de lavage effectués sur les monolithes, un soxhlet éthanol/eau 50/50 a pu être utilisé à la place du soxhlet 100% éthanol dans le cas du cycle de lavage 2. Un temps de lavage d'une semaine a été maintenu. Lors du cycle de lavage 3, un bain d'eau à température ambiante de 24 heures et un échange de solvant à l'éthanol de 24 heures sont insérés entre le soxhlet 100% éthanol et le séchage des monolithes.

E) Caractérisation des matériaux secs

Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons n'étant pas conducteurs, une métallisation par dépôt d'une fine couche d'un alliage Au/Pd à la surface du matériau a été réalisée avant analyse. Un échantillon d'environ 0,5 cm² du matériau à analyser est placé sur une pastille de carbone, puis métallisé sous vide (P = 10^{-1} mPa) sous un courant compris entre 5 et 10 mA durant 120 secondes. Les échantillons carbonisés ne nécessitent pas de métallisation. Différents micrographies ont été réalisées pour chaque échantillon à des grossissements compris entre x500 et x10000.

Analyse statistique du diamètre des vides

A partir de trois micrographies réalisées à différents endroits sur les échantillons, une centaine de diamètre des vides sont mesurés à l'aide du logiciel Scion Image (Scion Corporation, Frederick, MA). Un coefficient de correction statistique est appliqué à la série de mesure $K = 2/(3^{1/2})$ [153]. L'analyse statistique du diamètre des vides réalisée à partir du logiciel Excel 2003 (Microsoft Inc.) permet de calculer le diamètre moyen en volume, Dmoy, et le coefficient d'uniformité, U, de la série de mesure selon les équantions suivantes [154]:

$$\mathbf{Dmoy = \Sigma\, n_i\, d_i^4 \,/\, \Sigma\, n_i\, d_i^3}$$

$$\mathbf{U = (1 \,/\, d_{50})\ x\ (\ \Sigma\ |\ d_{50} - di\ |\ x\ n_i\ d_i^3 \,/\, \Sigma\ n_i\ d_i^3\ )}$$

Porosimétrie à intrusion de mercure

Deux à trois analyses par porosimétrie à intrusion de mercure des matériaux ont été réalisées par matériau à partir d'échantillons de 100 mg à 200mg selon la porosité de l'échantillon. La quantité de mercure totale qui pénètre dans l'échantillon permet de déterminer la porosité exprimée en pourcentage volumique. Le diamètre moyen des connexions peut être relié à la pression à laquelle le mercure pénètre dans l'échantillon. La distribution de taille des connexions a été estimée en calculant la largeur à mis hauteur des pics obtenus sur la courbe logarithmique de l'intrusion différentielle en fonction de la taille des connexions.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un échantillon réduit en poudre et après séchage à 105°C. Une masse de 10 mg de liqueur noire a été portée à une température de 1000°C sous air et à une vitesse de 5K/min.

Résistance mécanique à la compression

Les tests de compression ont été réalisés par le Pôle Européen de Plasturgie (Oyonnax) à l'aide d'un dynamomètre de type ZWICK 1455. Cinq éprouvettes de dimension d=8mm et l=10mm ont été compressées à une vitesse de 1 mm/min à 23°C.

F) Carbonisation activée des matériaux

Pyrolyse

Des échantillons cylindriques (d=2,5cm et l=1cm) d'environ 1g de matériaux sont placés dans une cuve en quartz fermée. Cette cuve comporte une entrée et une sortie de gaz permettant la circulation d'azote à un débit de 200ml/min. La cuve est placée dans un four et chauffée jusqu'à une température de 600°C à une vitesse de 1°C /min sous atmosphère inerte. Après refroidissement, l'échantillon est pesé et mesuré afin d'estimer le rendement massique et volumique de la pyrolyse.

Carbonisation sous CO_2

Les échantillons pyrolysés sont placés dans la même cuve que précédemment munie d'une circulation de CO_2 à un débit de 200ml/min. La cuve est placée dans un four et chauffée jusqu'à une température de 600°C à une vitesse de 1°C /min sous atmosphère oxydante. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un Schlenk et lavé trois fois à l'eau distillée sous vide. Après séchage à 105°C dans une étuve, l'échantillon est pesé et mesuré afin de déterminer le rendement massique et volumique de l'activation.

Bibliographie

[1] M.S. Silverstein, N.R. Cameron and M.A. Hillmyer, **(2011)** *Porous Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

[2] H.P. Hentze and M. Antonietti, *Rev. Mol. Biotechnol.*, 90 **(2002)** 27-53.

[3] M. Lancaster **(2010)** *Green Chemistry: An Introductory Text*, the Royal Society of Chemistry, London, 2nd ed.

[4] F.P Miller, A.F Vandome and J. McBrewster **(2009)** *Kraft process*, VDM Publishing House Ltd., Mauritius.

[5] B. Mattiasson, A. Kumar and I. Y. Galeaev **(2009)** *Macroporous Polymers: Production Properties and Biotechnological/Biomedical Application*, CRC Press, Boca Raton.

[6] S. Cetinkaya, E. Khosravi and R. Thompson, *J. Mol. Cat. A*, 254 **(2006)** 138-144.

[7] M. G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, N. Klein, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, B. Schmitz, M. Hirscher and S. Kaskel, *Soft Matter*, 5 **(2009)** 1055-1059.

[8] H. Zhang and A. I. Cooper, *Soft Matter*, 1 **(2005)** 107-113.

[9] Y. Jing, Y. Gengliang, L. Haiyan, B. Ligai and Z. Qiaoxia, *Chin. J. Chem.*, 28 **(2010)** 229-234.

[10] F. Su, C. L. Bray, B. Tan and A. I. Cooper, *Adv. Mater*, 20 **(2008)** 2663-2666.

[11] W. Busby, Neil. R. Cameron and C.A.B. Jahoda, *Biomacromolecules*, 2 **(2001)** 154-164.

[12] N.R. Cameron, *J. Chrom. Lib.*, 67 (**2003**) 255-276.

[13] Z. Feng, Z. Shao, J. Yao, Y. Huang and X. Chen, *Polymer*, 50 **(2009)** 1257-1263.

[14] L.J. Gibson and M.F. Ashby, **(2001)** *Cellular solids, Structure and properties*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 2nd edition.

[15] P. Levitz, **(2002)** *Handbook of Porous Media*, edit: F. Schuth, K. Sing and J. Weitkamp, Wiley-VCH.

[16] E. Guyon, J.P. Hulin and L. Petit **(2001)** *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, EDP Sciences / CNRS éditions.

[17] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 **(1985)** 603.

[18] D.C. Sherrington and P. Hodge **(1988)** *Synthesis and separation using functional polymers*, Wiley, Chichester.

[19] C. B. Park, D.F. Baldwin and N.P. Suh, *Polym. Eng. Sci*., 35 **(1995)** 432-440.

[20] L. Jaouen, A. Renault and M. Deverge, *Appl. Acoust.*, 69 **(2008)** 1129–1140.

[21] T.I. Izaak and O.V. Vodyankina, *Russian Chem. Rev.*, 78 **(2009)** 77-88.

[22] C.P. Hsu and L.James Lee, *Polymer*, 34, **(1993)** 4496-4505.

[23] S.A. Johnson, P.J. Ollivier and T.E. Mallouk, *Science*, 283 **(1999)** 963-965.

[24] D. Barby and Z. Haq, **(1982)** *Eur. Pat. Appl.* EP 60,138.

[25] S.C. Kimmins and N.R. Cameron, *Adv. Funct. Mater.*, 21 **(2011)** 211-225.

[26] N.R. Cameron, *Polymer*, 46 **(2005)** 1439–1449.

[27] K.Shinoda, S.Friberg **(1986)** *Emulsions and Solubilisation*, Wiley-Interscience, New York.

[28] K.J. Lissant (**1974**) *Emulsions and Emulsions Technologies*, Part. 1, chap1, Marcel Dekker, New York.

[29] J.H. Hildebrand, (**1936**) *The Solubility of Non-Electrolytes*. Reinhold, New York.

[30] D.J. Shaw **(1992)** *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, chap.10, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 4th ed.

[31] W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 17 **(1913)** 501-519.

[32] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 1 **(1949)** 311-326.

[33] H.W. Yarranton, P. Urrutia and D.M. Sztukowski, *J. Colloid Interface Sci.*, 310 **(2007)** 253-259.

[34] P. Taylor, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 75 **(1998)** 107-163.

[35] D. Myers, **(2005)** *Surfactant science and technology*, chap. 9, John Wiley & Sons, Hoboken, 3rd ed.

[36] J. Boyd, C. Parkinson and P. Sherman, *J. Colloid Interface Sc.*, 41 (**1972**) 359-370.

[37] H. Schubert and H. Armbruster, *Int. Chem. Eng.*, 32 **(1992)** 14-28.

[38] D. Cummins, P. Wyman, C.J. Duxbury, J. Thies, C.E. Koning, and A. Heise, *Chem. Mater.,* 19 **(2007)** 5285-5292.

[39] M.T. Grosse **(2006)** *Synthèse de polysiloxanes microcellulaires, applications à l'analyse de polluants aromatiques de l'atmosphère*, thèse de l'Université Bordeaux I.

[40] J.M. Williams and D.A. Wrobleski, *Langmuir,* 4 (**1988**) 656-662.

[41] P. Hainey, I.M. Huxham, B. Rowatt, D.C. Sherrington and L. Tetley, *Macromolecules,* 24 (**1991**) 117-121.

[42] H. Bartl and W. von Bonin, *Makromol. Chem.*, 57 **(1962)** 74-95.

[43] K. Horie, I. Mita and H. Kambe, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 **(1967)** 57-71.

[44] M.S. Silverstein, N.R. Cameron and M.A. Hillmyer, **(2011)** *Porous Polymers*, chap4, John Wiley & Sons, Hoboken.

[45] J.M. Williams, *Langmuir,* 7 **(1991)** 1370-1377.

[46] S. Livshin and M.S. Silverstein, *Soft Matter*. 4 **(2008)** 1630-1638.

[47] I. Mason, S. Guy, I. Sage, D. Mcdonnell, N. Cameron and D. Sherrington, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 263 **(1995)** 2499-2507.

[48] D.C. Walsh, J.I.T. Stenhouse; L.P. Kingsbury and E.J. Webster, *J. Aerosol Sci.*, 27, Suppl. 1 **(1996)** S629-630.

[49] N.L. Krajnc, F. Smrekar, V. Frankovic, A. Strancar and A. Podgornik **(2009)** *Macroporous Polymers : Production Properties and Biotechnological/Biomedical Applications,* chap 12, CRC Press. Boca Raton.

[50] P. Krajnc, D. Stefanec and I. Pulko, *Macromol. Rapid Commun.*, 26 **(2005)** 1289-1293

[51] S. Kovacic, D. Stefanec and P. Krajnc, *Macromolecules*, 40 **(2007)** 8056-8060.

[52] F. Audouin, M.Birot, E. Pasquinet, H. Deleuze, O. Besnard and D. Poullain, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108 **(2008)** 2808–2813.

[53] D. David and M.S. Silverstein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 47 **(2009)** 5806-5814.

[54] W.R.J. Even and D.P. Gregory, *MRS Bull.*, 19 **(1994)** 29-33.

[55] K. Benmachoua, H. Deleuze and V. Heroguez, *React Funct. Polym.*, 55 **(2003)** 211-217.

[56] T. Gitli and M.S. Silverstein, *Soft Matter*, 4 **(2008)** 2475-2485.

[57] C. Zhao, E. Danish, N.R. Cameron and R. Kataky, *J. Mater. Chem.*, 17 **(2007)** 2446-2453.

[58] A. Desforges, M. Arponteta, H. Deleuze and O. Mondain-Monval, *React Funct. Polym.*, 53 **(2002)** 183-192.

[59] D. Stefanec and P. Krajnc, *React Funct. Polym.*, 65 **(2005)** 37-45.

[60] E. Ruckenstein and L. Hong, *Polymer*, 36 **(1995)** 2857-2860.

[61] H. Zhang and A.I. Cooper, *Chem. Mater.*, 14 **(2002)** 4017-4020.

[62] H. Zhang, G.C. Hardy, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, and A.I. Cooper, *Chem. Mater.*, 16 **(2004)** 4245-4256.

[63] S. Pickering, *J. Chem. Soc*., 91 **(1907)** 2001-2021.

[64] S. Zhang and J. Chen, *Chem Commun*., **(2009)** 2217-2219.

[65] A. Menner, V. Ikem, M. Salgueiro, M.S.P. Shafferb and A. Bismarck, *Chem. Commun.*, **(2007)** 4274-4276.

[66] N.R. Cameron and D. C. Sherrington, *J. Mater. Chem.*, 7 (**1997**) 2209-2212.

[67] J.M. Williams and M.H. Wilkerson, *Polymer*, 31 **(1990)** 2162-2170.

[68] J.R. Duke, M.A. Hoisington, D.A. Langlois and B.C. Benicewicz, *Polymer*, 39 (**1998**) 4369-4378.

[69] N. Brun, S. Ungureanu, H. Deleuze and R. Backov, *Chem. Soc. Rev.*, 40 **(2011)** 771-788.

[70] W.P. Steckle, J.R. Schoonover, N.E. Lanier and A. Nobile, *J. Mater. Sci.*, 41 **(2006)** 4055-4060.

[71] G. Akaya, M.A. Bircha and M.A. Bokharib, *Biomaterials*, 25 **(2004)** 3991-4000.

[72] O. Lepine, M. Birot and H. Deleuze, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 45 **(2007)** 4193-4203.

[73] J. Normatov and M.S. Silverstein, *Polymer*, 48 **(2007)** 6648-6655.

[74] H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans and B.F. Chmelka, *Adv. Mater.*, 15 **(2003)** 591-596.

[75] M.S. Silverstein, H. Tai, A. Sergienko, Y. Lumelsky and S. Pavlovsky, *Polymer*, 46 **(2005)** 6682–6694.

[76] J. Normatov and M.S. Silverstein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 46 **(2008)** 2357-2366.

[77] J. Normatov and M.S. Silverstein, *Chem. Mater*., 20 (**2008**) 1571-1577.

[78] A. Mercier, H. Deleuze, B. Maillard, and O. Mondain-Monval, *Adv. Synth. Catal.*, 344 **(2002)** 33-36.

[79] C. Croix, C.E. Sauvage, A. Balland-Longeau, A. Duchêne and J. Thibonnet, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 18 **(2008)** 334-343.

[80] G.A. Platonova, G.A. Pankova, I.Y. Il'ina, G.P. Vlasov and T.B. Tennikova, *J. Chromatogr. A*, 852 **(1999)** 129-140.

[81] C. Martin, J. Coyne and G. Carta, *J. Chromatogr. A*, 1069 **(2005)** 43-52.

[82] E.M. Christenson, W. Soofi, J.L. Holm, N.R. Cameron and A.G. Mikos, *Biomacromolecules*, 8 **(2007)** 3806-3814.

[83] A. Barbetta, M. Dentini, E.M. Zannoni and M.E. De Stefano, *Langmuir*, 21 **(2005)** 12333-12341

[84] C. Palocci, A. Barbetta, A. La Grotta and M. Dentini, *Langmuir*, 23 **(2007)** 8243-8251.

[85] F. Rodriguez-Reinoso. **(2001)** *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol 1, Elsevier, Oxford.

[86] M.M Tang and R. Bacon, *Carbon*, 2 **(1964)** 211-214.

[87] A. Dąbrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki and M. Barczak, *Chemosphere*, 58 **(2005)** 1049-1070.

[88] Y. Liu, K. Li, J. Wang, G. Sun and C. Sun, *J. Mater. Sci.*, 44 **(2009)** 4750–4753.

[89] E. Stoles and T. Elder **(1981)** *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*, CRC press, Boca Raton.

[90] R.C. Bansal, J.B. Donnet and H.F. Stoeckli **(1988)** *Active Carbon*, Dekker, New York.

[91] F. Caturla, M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, 29 **(1991)** 999-1007.

[92] Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *Biores. Technol.*, 98 **(2007)** 2301-2312.

[93] I.H. Suffet and M.J. McGuire **(1983)** *Treatment of Water by Granular Activated Carbon*, Advances in Chemistry Series 202, American Chemical Society, Washington.

[94] A. Prouteaux **(1864)** *Guide pratique de la fabrication du papier et du carton*, Lacroix, Paris.

[95] T.N. Adams, W.J. Frederic, T.M. Grace, M. Hupa, K. Iisa, A.K. Jones and H. Tran **(1997)** *Kraft Recovery Boilers*, Tappi Press, Atlanta.

[96] L. Soderhjelm and T. Hausalo, *Appita*, 49 (**1996**) 263-268.

[97] U.S. Department of Energy (**1996**) *High-Solids Black Liquor Firing in Pulp and Paper Industry Kraft Recovery Boilers*, Final report.

[98] W.J. Frédérick **(1997)** *Kraft Recovery Boilers*, chap 3, Tappi Press, Atlanta

[99] J. Lora **(2008)** *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Ressources*, Chap 10. Elsevier, Oxford, pp. 225-241.

[100] E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, 11 **(1977)** 169-218.

[101] M. Cardoso, E. Domingos de Oliveira, and M.L. Passos, *Fuel*, 88 (**2009**) 756-763.

[102] D.W. Reeve **(2002)** *The Kraft Recovery Cycle*, Tappi Kraft Recovery Operations Short Course, Tappi Press, Atlanta.

[103] B. Rioux **(2000)** *Etudes des propriétés physico-chimiques de films à base d'amylose réticulé*, Mémoire M.Sc. de l'Université de Laval.

[104] B. Zhao, G. Chen, Y. Liu, K. Hu and R. Wu, *J. Mat. Sci. Lett.*, 20 (**2001**) 859-862.

[105] W.G. Glasser **(1989)** *Cross-linking Options for Lignins*, ACS Symposium Séries Vol. 385, Chap. 4, p. 43-54.

[106] L.S.N. World and W.G. Glasser **(1989)** *Lignin epoxide: synthesis and characterization*, ACS Symposium Séries Vol. 397, p. 506-514.

[107] E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale and D. Verde, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 **(2010)** 964-970.

[108] S. Laskin, A.R. Sellakumar, M. Kuschner, N. Nelson, S. La Mendola, G.M. Rusch, G.V. Katz, N.C. Dulak and R.E. Albert, *J. Natl. Cancer Inst.*, 65 **(1980)** 751-7.

[109] A.A. Zaman and A.L. Fricke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 **(1995)** 382-391.

[110] A. Johansson, *Biomass*, 2 **(1982)** 103-113.

[111] A.L. Fricke, A.A. Zaman, M.O. Stoy and G.W. Schmidl (**1998**) *A comprehensive program to develop correlations for physical properties of Kraft black liquor*, Final report. U.S. Department of Energy.

[112] V.M.F. Lai, S. Lu, W.H. He and H.H. Chen., *Food Chem.*, 101 (**2006**) 1205-1210.

[113] S.A. Mandavgane, S.N. Rokde, G.G. Gogte and D. Subramanian, *J. Sci. Ind. Res.*, 66 **(2007)** 407-410.

[114] M.N. Belgacem and A. Gandini **(2008)** *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Chap 11, Elsevier, Oxford, pp. 243-271.

[115] N.J.L. Megson **(1958)** *Phenolic resin chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London.

[116] M. Turunen, L. Alvila, T.T. Pakkanen and J. Rainio, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 **(2003)** 582-588.

[117] O. Günter **(1993)** *Polyurethane handbook*, 2nd ed., Carl Hanser, GmbH & Co, Munich.

[118] J.H. Lora and W.G. Glasser, *J. Polym. Environ.*, 10 **(2002)** 39-48.

[119] H. Cheradame, M. Detoisien, A. Gandini, F. Pla and G. Roux, *British Polym. J.*, 21 **(1988)** 269-275.

[120] S.L. Ciemniecki and W.G. Glasser, *Polymer*, 29 **(1988)** 1021-1029.

[121] Z.X. Guo, A. Gandini and F. Pla, *Polym. Int.*, 27 (**1992**) 17-22.

[122] Y. Nonaka, B. Tomita and Y. Hatano, *Holzforschung*, 51 **(1997)** 183-187.

[123] K. Hofmann and W. Glasser, *Macromol. Chem. Phys.*, 195 (**1994**) 65-80.

[124] J.J. Meister and M. Chen, *Macromolecules*, 24 (**1991**) 6843-6848.

[125] S. Kubo and J.F. Kadla, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98 (**2005**) 1437-1444.

[126] Y. Li, J. Mlynar and S. Sarkanen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35 (**1997**) 1899- 1910.

[127] S. Kubo and J.F. Kadla, *Biomacromolecules*, 4 (**2003**) 561-567.

[128] Y. Li and S. Sarkanene, *Macromolecules*, 35 (**2002**) 9707-9715.

[129] N.M.L. Hansen and D. Plackett, *Biomacromolecules*, 9 (**2008**) 1493-1505.

[130] C.L. Smart and R.L. Whistler, *Science*, 110 (**1949**) 713-714.

[131] M. Grondahl, A. Gustafsson and P. Gatenholm, *Macromolecules*, 39 **(2006)** 2718-2721.

[132] J. Hartman, A.C. Albertsson and J. Sjöberg. *Biomacromolecules*, 7 **(2006)** 1983-1989.

[133] D. Phan The, C. Péroval, F. Debeaufort, D. Despré, J.L. Courthaudon and A. Voilley, *J. Agric. Food Chem.*, 50 **(2002)** 266-272.

[134] C. Peroval, F. Debeaufort, A.M. Seuvre, P. Cayot, B. Chevet, D. Despré and A. Voilley, *J. Membr. Sci.*, 233 **(2004)** 129-139.

[135] I. Gabrielii, P. Gatenholma, W.G. Glasserb, R.K. Jainb and L. Kenne, *Carbohydr. Polym.*, 43 **(2000)** 367-374.

[136] S.G. Lee, E. An, J.B. Lee, J.C. Park, J.W. Shin and J.K. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 201 **(2007)** 5128-5131.

[137] A.K.A. Silva, E.L. da Silva, E.E. Oliveira, T. Nagashima Jr., L.A.L. Soares, A.C. Medeiros, J.H. Araujo, I.B. Araujo, A.S. Carrico, E. Socrates and T. Egito, *Int. J. Pharm.*, 334 **(2007)** 42-47.

[138] TAPPI Test T650 om-89

[139] A. Garcia, A. Toledano, L. Serrano, I. Egues, M. Gonzalez, F. Marin and J. Labidi., *Separation and Purification Technology*, 68 **(2009)** 193-198.

[140] A.L. Fricke, A.A. Zaman, M.O. Stoy and G.W. Schmidl **(1998)** *A comprehensive program to develop correlations for physical properties of Kraft black liquor*. Final report. U.S. Department of Energy.

[141] W. Schmidl et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 197 **(1990)** 21

[142] P. Mansson, *Holzforschung*, 37 **(1983)** 143-146.

[143] A. Tejado et al., *Biores. Technol*., 98 **(2007)** 1655

[144] A.A. Zaman and A.L. Fricke. *Ind. Eng. Chem. Res*. 35 **(1996)** 590-597.

[145] M.A. Masse, E. Kiran and A.L. Fricke, *Polymer*, 27 **(1986)** 619-622.

[146] D. Clausse, F. Gomez, I. Pezron, I. Komunjer and C. Dalmazzone, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 117 **(2005)** 59-74.

[147] A.F.M. Barton **(1983)** *Handbook of Solubility Parameters*, CRC Press, Boca Raton.

[148] D. Chervinsky, M.L. Brecher and M.J. Hoecle, *Anticancer Res.*, 13 **(1993)** 93-96.

[149] A. Pizzi, G. Tondi, H. Pasch and A. Celzard, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110 **(2008)** 1451-1456.

[150] K. Dusek. *Polym. Bull.*, 58 **(2007**) 321-338.

[151] P. Becher, *J. Colloid Interface Sci*., 24 **(1967)** 91-96.

[152] O. Lepine, M. Birot and H. Deleuze, *Colloid Polym. Sci.* 286 **(2008)** 1273-1280.

[153] A. Barbetta and N.R. Cameron, *Macromolecules*, 37, **(2004)**, 3188-3201.

[154] C. Mabille, V. Schmitt, P. Gorria, F.L. Calderon, V. Faye, B. Deminière and J. Bibette, *Langmuir*, 16 **(2000)**, 422-429.

[155] R.J. Good, *Surf. Coll. Sci*., 13 **(1984)** 283

[156] A. Richez, H. Deleuze, P. Vedrenne and R. Collier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 **(2005)** 2053-2063.

[157] P.S Larson, J.F. Borzelleca, E.R. Bowman, E.M. Crawford, R. Blackwell Smith Jr and G.R. Hennigar, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 5 **(1963)** 782-789.

[158] S. Fournanty, Y. Le Guer, K. El Omari and J.-P. Dejean, *J. Disp. Sci. Technol.*, 29 **(2008)** 1355-1366.

[159] L. Shapiro and S. Cohen, *Biomaterials*, 18 (1997) 583-590.

[160] D.L. Goldfarb, J.J. de Pablo, P.F. Nealey, J.P. Simons, W.M. Moreau and M. Angelopoulos, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 **(2000)** 3313-3318.

[161] E. Koza, M. Leonowicz, S. Wojciechowski and F. Simancik, *Mater. Lett.*, 58 **(2003)** 132– 135.

[162] C. Youssef, R. Backov, M. Treguer, M. Birot, H. Deleuze, *J. Polym. Sci.: Part A,* 48 **(2010)** 2942-2947.

[163] R.S. Moglia, J.L. Holm, N.A. Sears, C.J. Wilson, D.M. Harrison and E. Cosgriff-Hernandez, *Biomacromolecules,* 12 **(2011)** 3621-3628.

[164] D. Feldman **(2002)** *Chemical modification, properties, and usage of lignin*, chap 5, Kluwer academics / Plenum publisher, New York, p. 81-100.

[165] X.Y. Zhao, J.P. Cao, K. Sato, Y. Ogawa and T. Takarada, *J. Chem. Eng. Japan*, 43 **(2010)** 1029-1034.

[166] Suhas, P.J.M. Carott and M.M.L. Ribeiro Carrott, *Biores. Technol.*, 98 **(2007)** 2301-2312.

[167] J. Hayashi, K. Muroyama, V.C. Gomes and A.P. Watkinson, *Carbon*, 40 **(2002)** 630-632.

[168] J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero and J.J. Rodriguez, *Energy Fuels*, 7 **(1993)** 133-138.

[169] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 **(1938)** 309-319.

[170] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 **(1951)** 373-380.